

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN ÓPTICA**

**Estudio de la birrefringencia de una fibra monomodo con
núcleo líquido quiral**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Marco Antonio Arce del Hoyo

Ensenada, Baja California, México
2014

Tesis defendida por

Marco Antonio Arce del Hoyo

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Diana Tentori Santa Cruz
Director del Comité

Dr. Santiago Camacho López
Miembro del Comité

Dr. Alfonso García Weidner
Miembro del Comité

Dr. Víctor Ruiz Cortés
Miembro del Comité

Dr. Benjamín Barón Sevilla
Miembro del Comité

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Coordinador del Posgrado en Óptica

Dr. Jesús Favela Vara
Director de Estudios de Posgrado

Noviembre, 2014

Resumen de la tesis presentada **Marco Antonio Arce del Hoyo** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Optoelectrónica.

Estudio de la birrefringencia de una fibra monomodo con núcleo líquido quiral

Resumen elaborado por:

Marco Antonio Arce del Hoyo

El alto grado de estereoselectividad de muchos procesos biológicos conduce a que la actividad biológica, la toxicidad, la distribución y el metabolismo de un fármaco dependan en gran medida de su estereoquímica la cual se evalúa a partir de su actividad óptica. Hay muchos ejemplos que muestran cómo un enantiómero presenta actividad química asociada a una actividad óptica izquierda o derecha, mientras que el otro estereoisómero que presenta el giro opuesto no tiene efecto farmacológico; o bien, uno es tóxico frente al otro que demuestra ser seguro y activo.

En el presente trabajo se ha desarrollado la metodología para rellenar un tubo capilar con un líquido quiral de forma tal que el conjunto funciona como una fibra monomodo. Se trabajó en el infrarrojo (1480 a 1570 nm) por lo que fue necesario evaluar la quiralidad del (R)-Limonene y (S)-Linalool (muestras quirales seleccionadas a partir de la literatura) usando una cubeta óptica y la metodología tradicional (polarímetro) y se verificó la calidad de estas medidas utilizando un líquido isótropo. Se implementó un arreglo polarimétrico empleando una fibra de núcleo líquido para evaluar la birrefringencia de las muestras quirales e isótropa. El uso de un contenedor capilar permitiría usar cantidades muy pequeñas de la muestra ópticamente activa para evaluar su quiralidad. Sin embargo una fibra de núcleo líquido funciona como un despolarizador. Las fluctuaciones térmicas y el tiempo de promediación (~ms) de nuestro detector no permitieron obtener resultados precisos de la actividad óptica.

Palabras clave: **Quiralidad, birrefringencia, actividad óptica.**

Abstract of the thesis presented **Marco Antonio Arce del Hoyo** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Optics with orientation in Optoelectronics.

Study of birefringence of an optical fiber with chiral liquid core

Abstract by:

Marco Antonio Arce del Hoyo

The high degree of stereoselectivity of many biologic process that lead to biological activity, toxicity, the distribution and the metabolism of a medicament, depend to a great extent on the stereochemistry which is evaluated from its optical activity. There are many examples showing how one enantiomer exhibits chemical activity associated with a left or right optical activity, while the other having the opposite rotation has no pharmacological effect; either one is toxic against the other which proves to be safe and active.

In this paper the methodology to fill a capillary tube with a chiral liquid so that the set functions as a single-mode fiber was developed. We worked in the infrared (1480-1570 nm) so it was necessary to evaluate the chirality of (R)-Limonene and (S)-Linalool (chiral samples selected from literature) through an optical cuvette, using the traditional way to do it (using a polarimeter) and the quality of these measurements was verified using an isotropic liquid. In addition, we implemented a polarimetric arrangement using liquid core fibers for evaluating the birefringence of chiral and isotropic samples. This allows using very small amounts of the optically active sample to evaluate its chirality. Nevertheless, a liquid fiber core functions as a polarization scrambler. Thermal fluctuations and the averaging time of our detector (~ms) did not allow reaching accurate results of the optical activity for small volumes of the liquid samples.

Keywords: **Chirality, birefringence, optical activity.**

Dedicatoria

*A mis padres,
a mi hermano,
a mis tíos y tías.*

Agradecimientos

A mi directora de tesis Dra. Diana Tentori por su paciencia, por su conocimiento, por aceptarme como alumno y tenerme la confianza para dejarme ser responsable de mi trabajo.

A los miembros del comité de tesis, Dr. Santiago Camacho, Dr. Víctor Ruiz, Dr. Alfonso García, Dr. Benjamín Barón por aceptar ser parte de mi comité y brindarme ayuda en cada momento que la necesité.

A Miguel Farfán por ayudarme en todo lo que necesité y transmitirme sus conocimientos técnicos para el trabajo.

A mi familia, que me hizo sentir que nunca estuve solo, apoyándome en todo lo que necesitaba.

A mis amigos y compañeros (Felipe, Alma, Gaspar, Pfeiffer, Uriel, Mavita, Eder, Heriberto) que me ayudaron y alentaron a continuar hacia adelante.

Al personal académico (Carmen, Marla y Ana) y técnico (Marcia) que compartió su conocimiento para mi crecimiento educativo.

Al personal administrativo de óptica y del Centro de Educación Científica y de Educación Superior de Ensenada por ayudarme en los procesos y darme tutoría de como hacer los procesos administrativos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por proveer el costo de mi manutención durante este periodo.

A todos ellos:

Muchas Gracias.

Tabla de contenidos

Resumen	ii
Abstract	iii
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Lista de figuras	x
Lista de figuras (Continuación)	xi
Lista de figuras (Continuación)	xii
Lista de tablas	xiii
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Objetivo general.....	1
1.3 Objetivos específicos	1
1.4 Hipótesis.....	2
1.5 Organización de la Tesis	2
Capítulo 2 Birrefringencia en una fibra de núcleo líquido quiral	3
2.1 Polarización de la luz	3
2.1.1 Modelo trigonométrico (parámetros que describen la elipse de polarización)	
4	
2.1.2 Parámetros que definen el estado de polarización (SOP).....	6
2.1.3 Vectores de Jones y vectores de Stokes	7
2.1.4 Vectores de Jones y de Stokes de estados de polarización.....	9
2.1.5 Esfera de Poincaré	10
2.2 Actividad óptica.....	12

Tabla de contenidos (Continuación)

2.3	Descripción matricial.....	13
2.4	Birrefringencia en fibras monomodo.....	14
2.4.1	Birrefringencia residual debida al perfil de la guía óptica	14
2.4.2	Birrefringencia en una fibra de núcleo líquido quiral	16
2.5	Retardador lineal	20
2.6	Retardador circular	21
2.7	Retardador elíptico	22
Capítulo 3 Polarimetría aplicada a la medida de la actividad óptica.....		24
3.1	Arreglo polarimétrico.....	24
3.2	Medida de la rotación específica usando una cubeta óptica	26
3.2.1	Metodología estándar	26
3.3	Caracterización de una muestra isótropa.....	28
3.3.1	Fuentes de error	30
3.4	Corrección debida a la inclinación de la cubeta óptica.....	39
3.5	Caracterización de muestras quirales	40
Capítulo 4 Evaluación de la birrefringencia de fibras de núcleo líquido isótropo		47
4.1	Guiado de la luz por medio de reflexión interna total	47
4.2	Proceso de llenado del capilar	48
4.2.1	Verificación de llenado del microtubo	50
4.3	Inserción de la muestra en el arreglo polarimétrico.....	51
4.3.1	Control de agentes externos (temperatura, ruidos y vibraciones)	52
4.3.2	Efecto de la temperatura en los parámetros de guiado.....	53

Tabla de contenidos (Continuación)

4.4	Caracterización de la birrefringencia de una fibra de núcleo líquido isótropo ...	54
Capítulo 5 Caracterización de la birrefringencia de fibras de núcleo líquido quiral.....		
		57
5.1	(R)-Limonene.....	57
5.2	(S)-Linalool	59
5.3	Discusión	61
Conclusiones		63
Referencias bibliográficas.....		65
Anexo		67

Lista de figuras

Figura 1. Evolución del campo eléctrico (azul) y sus componentes “x” y “y” (roja y verde respectivamente) con el tiempo. Polarización a) Lineal. b) Circular. c) Elíptica.....	4
Figura 2. Parámetros de la elipse de polarización.....	5
Figura 3. Representación gráfica del ángulo azimutal ψ y de elipticidad η en la esfera de Poincaré	10
Figura 4. Representación de los estados de polarización sobre la esfera de Poincaré.	11
Figura 5. Representación esquemática de un medio anisótropo rotado.	14
Figura 6. Sección transversal del núcleo de una fibra óptica con geometría elíptica. ...	15
Figura 7. Efecto de la birrefringencia debida a la sección transversal del núcleo.	16
Figura 8. Diagrama esquemático de un polariscopio lineal nulo.	17
Figura 9. Representación gráfica de trayectorias circulares que describen la evolución del estado de polarización de un retardador lineal en la esfera de Poincaré.	21
Figura 10. Representación gráfica de la trayectoria que describe el estado de polarización de un retardador circular en la esfera de Poincaré	22
Figura 11. Representación gráfica de trayectorias circulares que describen la evolución del estado de polarización de un retardador elíptico en la esfera de Poincaré	23
Figura 12. Arreglo polarimétrico a) con cubeta óptica, b) con fibra de núcleo líquido. .	25
Figura 13. Arreglo polimétrico para medir la actividad óptica en medios de volumen. ...	26
Figura 14. Trayectorias de la evolución del estado de polarización obtenido usando el método de barrido espectral con cubetas de caras planas. a) Con líquido de inmersión. b) Con aire (sin líquido).	29
Figura 15. a) Polarización TE. b) Polarización TM, a incidencia oblicua.	33
Figura 16. a) Polarización TM. b) Polarización TE, a incidencia normal.	34
Figura 17. Variación de E''/E con respecto al ángulo de incidencia, calculado a partir de la teoría anterior (Ecs. 52 y 56).	35
Figura 18. Cambio del SOP de salida para incidencias fuera de la normal ($\theta \neq 0$).	36

Lista de figuras (Continuación)

Figura 19. Ángulo azimutal vs ángulo de incidencia para las primeras dos transmisiones (placa de entrada de la cubeta óptica).	36
Figura 20. Diagrama esquemático de un interferómetro de Jamin.....	37
Figura 21. Franjas obtenidas por reflexión en la cubeta óptica (ambas caras) al incidir luz monocromática a una longitud de onda de 632.8 nm	37
Figura 22. Franjas obtenidas por reflexión en una sola cara de la cubeta óptica utilizando luz monocromática a una longitud de onda de 632.8 nm	38
Figura 23. Diagrama que define el ángulo de inclinación de la segunda cara a partir del espaciamiento entre las franjas de interferencia.	38
Figura 24. Diferencia entre ángulo azimutal de entrada y de salida para la cubeta con líquido de inmersión.....	39
Figura 25. Diferencia entre ángulo azimutal de entrada y de salida para la cubeta sin ningún líquido.	40
Figura 26. Trayectoria de la evolución del estado de polarización obtenido usando el método de barrido espectral con cubetas de caras planas con (R)-limonene.	41
Figura 27. Diferencia entre ángulo azimutal de entrada y de salida para la cubeta con (R)-limonene.	42
Figura 28. Trayectoria de la evolución del estado de polarización obtenido usando el método de barrido espectral con cubetas de caras planas con (S)-Linalool.	43
Figura 29. Diferencia entre ángulo azimutal de entrada y de salida para la cubeta con (S)-Linalool.	44
Figura 30. Esquema representativo del principio de reflexión interna total.	47
Figura 31. Diagrama del guiado de rayos dentro del cono de aceptación de una fibra óptica.	48
Figura 32. Diagrama que representa el llenado del microtubo por capilaridad	49
Figura 33. Diagrama esquemático que representa los efectos de la capilaridad dependiendo de las fuerzas de cohesión y adhesión	49
Figura 34. a) Acoplamiento con el láser de argón. b) Verificación de llenado por medio de reflexión interna total (Vista superior).....	51
Figura 35. Fibra de núcleo líquido aislada contra agentes externos (temperatura, ruidos y vibraciones) dentro de un tubo de CPVC.	52

Lista de figuras (Continuación)

- Figura 36.** Propagación de rayos en una fibra óptica, afectada por variaciones en la temperatura (rojo), sin afectaciones de temperatura (azul).54
- Figura 37.** Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada en una fibra con líquido isótropo con polarización lineal de entrada, muestra (~12 cm).....55
- Figura 38.** Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada en una fibra con líquido isótropo con polarización lineal de entrada, muestra (~7 cm) sumergida en agua.56
- Figura 39.** Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada en una fibra con (R)-Limonene con polarización lineal de entrada, muestra (~12 cm).....57
- Figura 40.** Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada en una fibra con (R)-Limonene con polarización lineal de entrada, muestra (~7 cm) expuesta a la luz láser por ~4 horas.58
- Figura 41.** Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada en una fibra con (R)-Limonene con polarización lineal de entrada, muestra (~7 cm) sumergida en agua.59
- Figura 42.** Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada en una fibra con (S)-Linalool con polarización lineal de entrada, muestra (~12 cm).....60
- Figura 43.** Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada en una fibra con (S)-Linalool con polarización lineal de entrada, muestra (~7 cm) sumergida en agua.60
- Figura 44.** a) Forma física del dispositivo láser. b) Estructura interna.....67
- Figura 45.** Cambio de la potencia de salida del diodo laser de 1475nm @ 25°C , al variar la corriente de alimentación.69

Lista de tablas

	Página
Tabla 1. Matrices de Mueller de los retardadores utilizados para describir la birrefringencia de fibras monomodo.....	18
Tabla 2. Vectores de Stokes en la salida de la muestra de fibra.....	20
Tabla 3. Configuración de los pines del integrado en la base del controlador.....	68

Capítulo 1 Introducción

1.1 Planteamiento del problema

Una estimación reciente sitúa a una tercera parte del número de medicamentos recetados en el mundo como sustancias naturales en sí mismas o preparadas por modificación química de productos naturales (Brittain, 1998). La mayoría de los fármacos procedentes de fuentes naturales son quirales y casi siempre se obtienen como un enantiómero y no como una mezcla racémica. Los avances recientes en las tecnologías que permiten la separación de estereoisómeros han tenido un fuerte impacto en el diseño de protocolos de bioequivalencia. Sin embargo, para la evaluación de la quiralidad continúa usándose la misma instrumentación (polarímetro). En el presente trabajo se propuso rellenar un tubo capilar con un líquido quiral, de forma tal que el conjunto funcionara como una fibra monomodo. Esto permitiría usar cantidades muy pequeñas de la muestra ópticamente activa para evaluar su quiralidad y a su vez tener un ahorro monetario, ya que el costo acumulativo de los materiales usados en los procesos de ensayo en los que se crean los medicamentos es alto.

1.2 Objetivo general

Estudiar la birrefringencia de una fibra monomodo con un núcleo líquido quiral.

1.3 Objetivos específicos

- Desarrollar la metodología para rellenar un capilar de vidrio de sílice con un diámetro interno de $8 \mu m$ y un diámetro externo de $148 \mu m$.

- Seleccionar, a partir de la literatura, el o los líquidos quirales con los que se va a trabajar y evaluar, para cuantificar el valor de su quiralidad en el intervalo espectral 1480 a 1570 nm, se usó una cubeta de caras planas como contenedor y la metodología tradicional de medida.
- Evaluar la birrefringencia de la fibra con un núcleo líquido quiral y discutir el resultado obtenido.

1.4 Hipótesis

Es posible medir la actividad óptica de una cantidad muy pequeña de la sustancia introduciéndola en un capilar que funcione como fibra monomodo. (Cox *et al.* 2006)

1.5 Organización de la Tesis

Este trabajo de tesis se encuentra estructurado de la siguiente manera, en el primer capítulo se plantea la problemática existente en la actividad farmacéutica con respecto a los procedimientos para la identificación y separación de enantiómeros utilizados en la elaboración de medicamentos y se proponen los objetivos del trabajo. En el capítulo 2, se revisan los conceptos de birrefringencia, los efectos en fibras (monomodo y quiral) y de actividad óptica (la forma en que se mide experimentalmente y se cuantifica). En el capítulo 3, se describe el arreglo polarimétrico en el que se usa una cubeta óptica, se muestran los resultados de la caracterización de dos muestras quirales, y se comparan los valores medidos para la actividad óptica, con los datos proporcionados por el proveedor. En el capítulo 4 se describe el proceso de llenado de la fibra y el control implementado para contrarrestar las fuentes externas de ruido que afectan la medición de su birrefringencia (temperatura y vibraciones). En el capítulo 5 se hace una comparación entre el estado de polarización de salida del ambos líquidos quirales con el isótropo. Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 2 Birrefringencia en una fibra de núcleo líquido quiral

La polarización es una propiedad de las ondas que describe la orientación de sus muchas oscilaciones. Para propósitos de ondas transversales, se describe a sus oscilaciones perpendiculares a la dirección en que viaja la onda. Generalmente la luz tiene una polarización elíptica pero existen casos particulares donde podemos obtener luz polarizada lineal o circularmente, dependiendo de la amplitud relativa de las componentes de su campo eléctrico y su diferencia de fase. En este capítulo se presentan los diferentes estados de polarización que puede adoptar la luz, y su descripción a través de vectores Jones y de Stokes por medio del modelo de la elipse de polarización. También se describe la birrefringencia residual debida al perfil de la guía óptica y los factores que pueden producirla. A su vez se analiza la birrefringencia en una fibra de núcleo líquido quiral y como esta puede verse relacionada al comportamiento de un retardador (lineal, circular o elíptico).

2.1 Polarización de la luz

La luz es una onda transversal electromagnética que se propaga en la dirección positiva del eje z :

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (1)$$

donde, $k = 2\pi/\lambda$ es el vector de onda (ec. 2), $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular (ec. 3) y t es el tiempo (ec.4).

La trayectoria que describe el vector de campo eléctrico, proyectada sobre el plano xy se usa para determinar su estado de polarización (lineal, circular o elíptico) (Figura 1). Cuando el vector de polarización se mantiene en un plano que contiene la dirección de propagación, las partículas del medio oscilan en una recta cuya dirección no varía de un punto a otro. En tal caso, se dice que la onda está linealmente polarizada. Otro caso

especial es cuando las dos componentes tienen idénticas magnitudes ($E_x = E_y = E_0$) pero se encuentran desfasadas 90° .

El vector que representa al campo eléctrico tiene una magnitud constante, pero su dirección cambia en el tiempo de manera que la punta del vector forma un camino circular a través del tiempo. A esto se le conoce como polarización circular. En una onda polarizada elípticamente las dos componentes (E_x y E_y) tienen distintas amplitudes y el ángulo de desfase entre ellas es diferente a 0° y a 180° (no están en fase ni en contrafase).

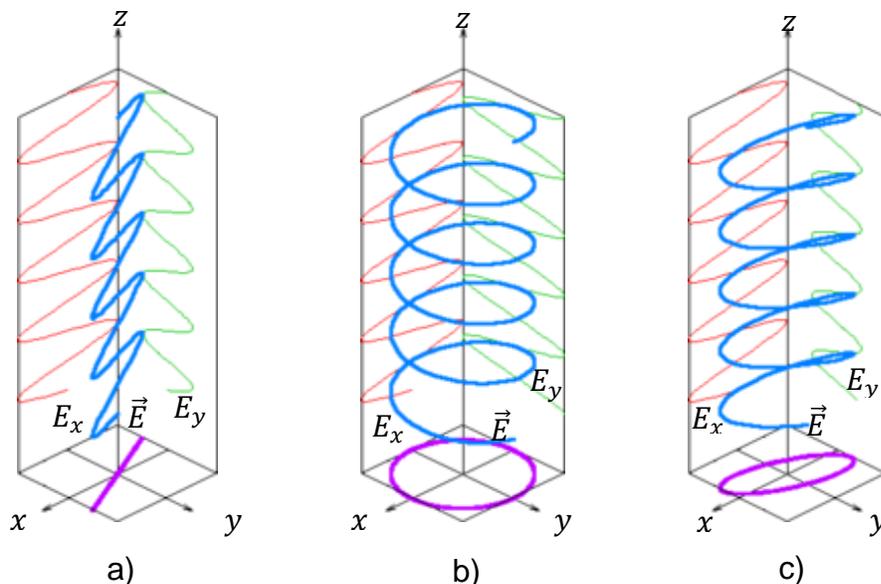


Figura 1. Evolución del campo eléctrico (azul) y sus componentes “x” y “y” (roja y verde respectivamente) con el tiempo. Polarización a) Lineal. b) Circular. c) Elíptica.

2.1.1 Modelo trigonométrico (parámetros que describen la elipse de polarización)

En el caso general, la punta del vector de campo eléctrico de la onda de luz en un punto fijo del espacio, rota periódicamente en el plano xy trazando una elipse. La ecuación de la elipse muestra que la polarización elíptica es el estado más general de polarización de cualquier campo óptico estrictamente monocromático (Collett, 1992).

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 - 2\frac{E_x E_y}{E_{0x} E_{0y}} \cos \delta = \sin^2 \delta, \quad (5)$$

dónde:

$$\delta = \delta_y - \delta_x. \quad (\text{Diferencia de fase}) \quad (6)$$

En la figura 2, se muestran los ejes principales de la elipse de polarización, los cuales podrían no estar alineados con las direcciones x y y ; a y b son los ejes principales de la elipse y $(E_x$ y $E_y)$ son las amplitudes, las cuales corresponden a los lados del rectángulo en que está circunscrita la elipse.

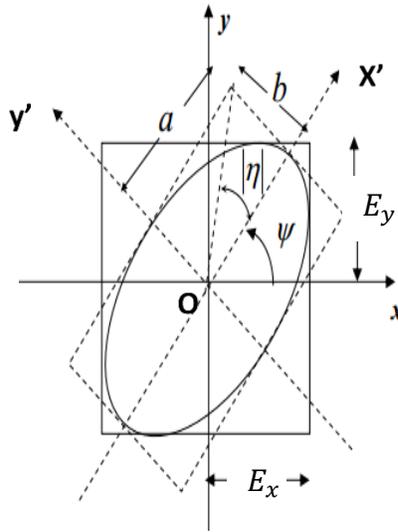


Figura 2. Parámetros de la elipse de polarización.

El ángulo de inclinación o ángulo azimutal Ψ ($0 \leq \Psi \leq \pi$) se forma entre Ox (eje x del sistema del laboratorio) y Ox' , el eje mayor de la elipse y se define en términos de las amplitudes de las componentes del campo eléctrico y su diferencia de fase.

$$\tan(2\varphi) = \frac{2A_x A_y}{(A_x)^2 - (A_y)^2} \cos \delta. \quad (6)$$

Mientras que el ángulo de elipticidad (η) queda expresado por medio de la tangente inversa de la relación entre sus amplitudes:

$$e = \tan|\eta| = \pm \frac{b}{a}, \quad (7)$$

donde al parámetro e se le llama elipticidad, y el signo nos indica el sentido en el que está girando (+)-derecha y (-)-izquierda.

2.1.2 Parámetros que definen el estado de polarización (SOP)

Como se vio anteriormente, la elipse de polarización puede ser descrita en términos de los ángulos azimutal (Ψ) y de elipticidad (η) o por el eje mayor (E_x), el eje menor (E_y) y el cambio de fase (δ) (Collett, 1992).

A partir del estado de polarización (SOP por sus siglas en inglés) elíptico podemos encontrar SOP lineales y circulares modificando los parámetros antes mencionados.

Para un estado de polarización lineal vertical se debe anular la componente en x (i.e. $E_x = 0$) y la diferencia de fase $\delta = 0, \pi$; con esto obtenemos que la componente en y toma valores:

$$E_y = E_{0y} \cos(\tau + \delta_y), \quad (8)$$

donde $\tau = \omega t - kz$. Algo similar ocurre para la polarización lineal horizontal:

$$E_y = 0, \quad (9)$$

$$E_x = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x). \quad (10)$$

En el caso de polarización lineal a $\pm 45^\circ$, la diferencia de fase puede tomar valores:

$$\delta = 0, \pi, \quad (11)$$

con esto tenemos la componente E_y , presenta la siguiente pendiente:

$$E_y = \mp \frac{E_{0y}}{E_{0x}} E_x. \quad (12)$$

Para un estado de polarización circular, la diferencia de fase toma valores:

$$\delta = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}; \quad (13)$$

las amplitudes de ambas componentes deben ser iguales:

$$E_x = E_y = a, \quad (14)$$

con esto obtendremos a partir de la Ec. (5), una polarización circular descrita por la siguiente relación:

$$(E_x)^2 + (E_y)^2 = a^2. \quad (15)$$

Para conocer el sentido de la polarización circular es necesario conocer la elipticidad:

$$e = \begin{cases} +1 & (\text{polarización circular derecha}) \\ -1 & (\text{polarización circular izquierda}). \end{cases} \quad (16)$$

2.1.3 Vectores de Jones y vectores de Stokes

En el cálculo de Mueller o al usar la esfera de Poincaré, el vector que representa a la luz, es un vector Stokes. Se escribe con cuatro elementos, en vez de dos elementos, como ocurre en la representación del cálculo de Jones. Todos sus elementos son reales a diferencia de los vectores de Jones los cuales pueden ser complejos; esto se debe a que los vectores de Stokes representan las intensidades mientras que los de Jones a las amplitudes. Usando el cálculo de Mueller se puede describir luz sin polarizar o luz parcialmente polarizada, mientras que el cálculo de Jones no lo permite. En el cálculo de Jones, por definición, la luz se describe únicamente por dos componentes ortogonales, completamente polarizadas (Kliger, Lewis, & Randall, 1990).

El vector de Stokes $S = [S_0 \ S_1 \ S_2 \ S_3]^t$, contiene cuatro parámetros que dependen de las componentes del campo eléctrico (E_x y E_y) y de su diferencia de fase δ (Collett, 1992):

$$S_0 = (E_{0x})^2 + (E_{0y})^2, \quad (17.a)$$

$$S_1 = (E_{0x})^2 - (E_{0y})^2, \quad (17.b)$$

$$S_2 = 2E_{0x}E_{0y}\cos\delta, \quad (17.c)$$

$$S_3 = 2E_{0x}E_{0y}\sin\delta, \quad (17.d)$$

y están relacionados por:

$$(S_0)^2 = (S_1)^2 + (S_2)^2 + (S_3)^2. \quad (18)$$

Los elementos del vector Stokes se definen como sigue:

$S_0 \rightarrow$ Intensidad total de la luz.

$S_1 \rightarrow$ Tendencia hacia una polarización horizontal o vertical.

$S_2 \rightarrow$ Tendencia hacia una polarización a $+45^\circ$ o -45° .

$S_3 \rightarrow$ Tendencia hacia una polarización circular izquierda o derecha.

Los parámetros de la elipse pueden escribirse en función de los parámetros de Stokes de la siguiente manera (Collett, 1992):

$$\tan(2\Psi) = \frac{S_2}{S_1}, \quad (19)$$

$$\sin(2\eta) = \frac{S_3}{S_0}. \quad (20)$$

2.1.4 Vectores de Jones y de Stokes de estados de polarización

Enseguida se muestran los vectores de Jones y de Stokes de algunos estados de polarización representativos:

Luz no polarizada

$$J = [\textit{No aplica}] \quad M = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (21)$$

Polarización horizontal

$$J = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad M = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (22)$$

Polarización vertical

$$J = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad M = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (23)$$

Polarización circular derecha

$$J = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \quad M = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (24)$$

Polarización circular izquierda

$$J = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} \quad M = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} \quad (25)$$

2.1.5 Esfera de Poincaré

La esfera de Poincaré es un diagrama en el que se mapean los diferentes estados de polarización de la luz en una esfera (véase figura 3). Sirve para estudiar los efectos que producen los medios materiales, sobre la polarización de la luz que interacciona con ellos. Cada posible estado de polarización está representado por un punto en la esfera, con coordenadas 2Ψ y 2η . Recíprocamente, cada punto de la esfera de longitud 2Ψ y latitud 2η representa un estado de polarización, cuya elipse tiene un ángulo azimutal Ψ y un ángulo de elipticidad η (Pérez and Arnal Gil, 1991).

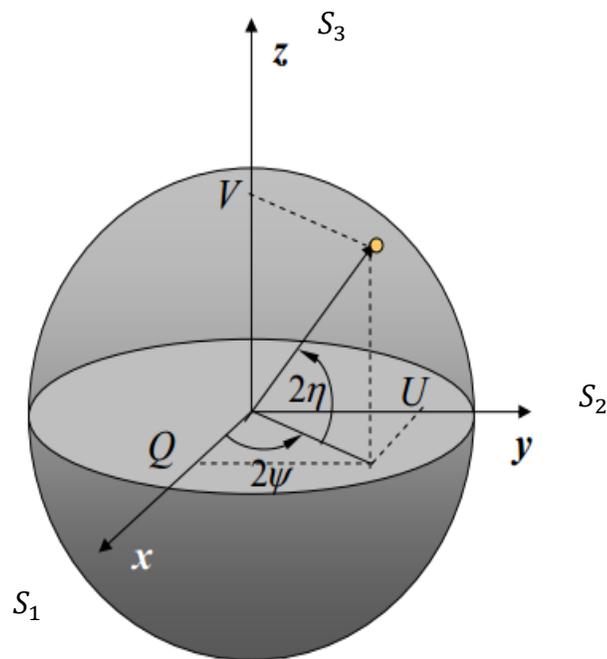


Figura 3. Representación gráfica del ángulo azimutal Ψ y de elipticidad η en la esfera de Poincaré.

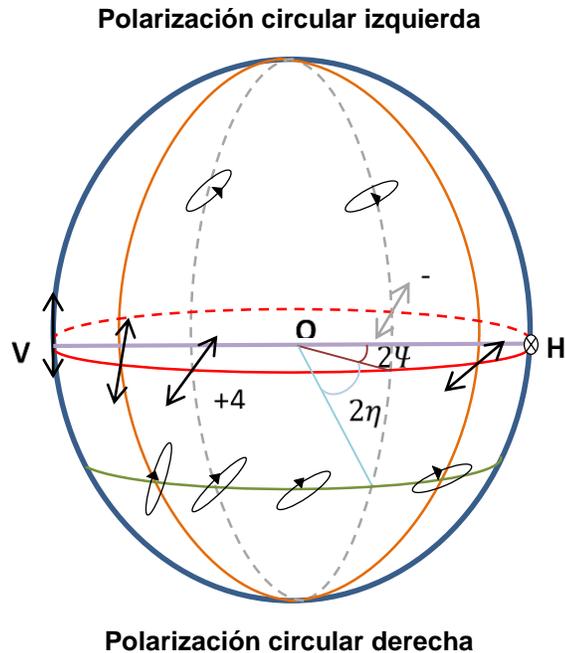


Figura 4. Representación de los estados de polarización sobre la esfera de Poincaré.

Algunas de las propiedades de la esfera de Poincaré son (véase figura 4):

1. Los polos superior e inferior representan los estados de polarización circular derecha e izquierda, respectivamente.
2. Cada punto sobre el ecuador de la esfera representa un estado de polarización lineal diferente.
3. Por encima del ecuador todas las polarizaciones son de giro a la derecha, mientras que por debajo del ecuador son de giro izquierdo.
4. Los contornos de igual orientación (azimutal) constituyen una familia de meridianos dibujados a través de los hemisferios superior e inferior (líneas de longitud).
5. Los contornos de igual elipticidad se representan por una familia de círculos coaxiales (latitudes) cuyo eje común es el eje polar.

2.2 Actividad óptica

La actividad óptica es la capacidad de una molécula para rotar el plano de polarización de la luz. Por convención, los enantiómeros son identificados por su efecto sobre luz linealmente polarizada a una longitud de onda de 589 nm.

Cuando el observador mira hacia la fuente a través del medio quiral, el enantiómero (+) o dextrorrotatorio rota el plano de la luz linealmente polarizada en el sentido de las manecillas del reloj, y el enantiómero (-) o levorrotatorio, en sentido contrario a las manecillas del reloj. Una mezcla igual de los dos (una muestra racémica) no produce rotación.

El fenómeno de rotación óptica es un ejemplo de la birrefringencia circular, donde el material posee un índice de refracción diferente para luz con polarización circular de mano derecha (RHCP) y polarización circular de mano izquierda (LHCP) (Poladian, 2011).

Dichas componentes viajan a lo largo del material a diferentes velocidades de fase:

$$v_{LCP} = \frac{c}{n} (1 + \delta), \quad (26)$$

$$v_{RCP} = \frac{c}{n} (1 - \delta), \quad (27)$$

donde n es el índice de refracción promedio. La birrefringencia circular es igual a la diferencia en los índices de refracción correspondientes, dada por (Poladian, 2011):

$$B = \frac{n}{1-\delta} - \frac{n}{1+\delta} = \frac{2n\delta}{1-\delta^2}. \quad (28)$$

Cabe señalar que de acuerdo con el formalismo de Jones, la birrefringencia circular está dada por

$$C = n_R - n_L, \quad (29)$$

donde n_R es el índice de refracción de la luz con polarización circular derecha y n_L el índice de refracción de la luz con polarización circular izquierda (Jones, 1948).

Para cuantificar la rotación óptica será necesario considerarla igual a la cantidad de rotación del eje de polarización por unidad de longitud α (con unidades de radianes por metro), y está relacionada con las otras cantidades y con el número de onda k de la siguiente manera (Poladian, 2011):

$$\alpha = \frac{1}{2}k\delta \approx kn\delta . \quad (30)$$

Se ha sugerido que el uso de materiales quirales en fibras ópticas puede ser estudiado usando fibras ópticas de polímeros (POF), ya que la mayor parte de los materiales quirales son orgánicos y compatibles con polímeros. Sin embargo, dichos materiales se destruirían a las temperaturas de fabricación de los vidrios de sílice e incluso de otros vidrios suaves (Poladian, 2011).

2.3 Descripción matricial

La anisotropía es una propiedad que muestran algunos materiales donde cualidades como elasticidad, temperatura, conductividad, velocidad de propagación de la luz, etc. varían según la dirección en que son examinadas. Para describir la matriz de birrefringencia de un medio anisótropo en el que los ejes de birrefringencia no están alineados con el marco de referencia, se usa la siguiente expresión:

$$JPR^{Rot}(\delta, \theta) = J(-\theta) \cdot J_{PR}(\delta) \cdot J(\theta), \quad (31)$$

donde θ describe la rotación de E_x a E_x' y E_y a E_y' (Collett, 1992).

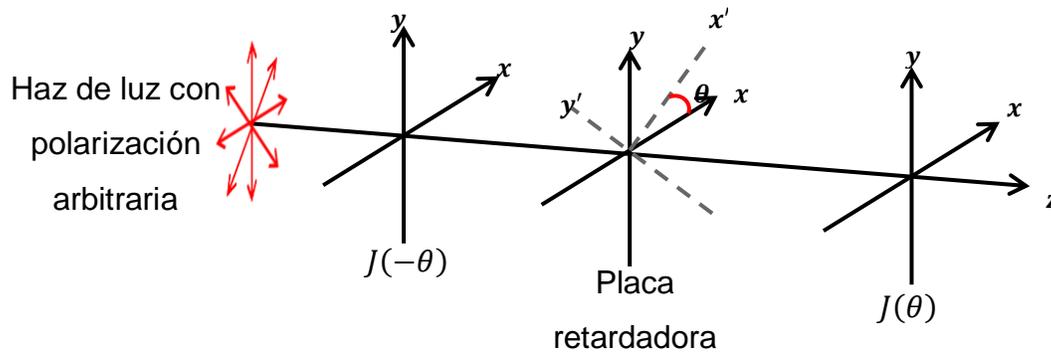


Figura 5. Representación esquemática de un medio anisótropo rotado.

2.4 Birrefringencia en fibras monomodo

En esta sección se describirá la birrefringencia residual debida al perfil de la guía óptica, los factores que pueden producirla y los problemas que esta ocasiona al momento de viajar el haz a través de la fibra. También se analizará la birrefringencia en una fibra de núcleo líquido quiral y como esta puede verse relacionada al comportamiento de un retardador (lineal, circular o elíptico).

2.4.1 Birrefringencia residual debida al perfil de la guía óptica

La birrefringencia residual puede ser producto de varios factores, entre ellos los más destacados son la forma de la sección transversal del núcleo y los esfuerzos del material. El núcleo de la fibra óptica no es completamente circular debido a pequeñas deformaciones generadas durante el proceso de fabricación, lo que da lugar a desviaciones en su geometría; también durante el proceso de estirado se introducen esfuerzos residuales en el núcleo de la fibra.

Cuando la anisotropía se debe a la presencia de esfuerzos, lo que se tiene es un cambio real en el valor del índice de refracción. La densidad del material se modifica generando un plano sobre el que la luz viaja más lento (el camino óptico recorrido es mayor).

Cuando la anisotropía se debe a la forma (Fig. 6), para una longitud dada de la fibra, existe un número mayor de reflexiones para la luz que viaja en el plano que contiene al eje menor, que para la que viaja en el plano que contiene al eje mayor.

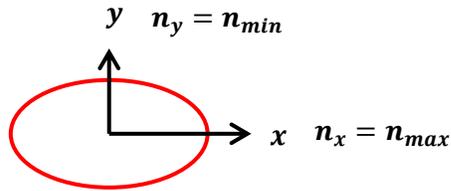


Figura 6. Sección transversal del núcleo de una fibra óptica con geometría elíptica.

Asociada a cada reflexión interna total existe una diferencia de fase adicional ϕ_r , debido a que la luz reflejada por reflexión interna total penetra ligeramente en la cubierta. Esto hace que el camino óptico recorrido por la luz que experimenta un mayor número de reflexiones sea mayor que el recorrido por la luz que viaja en una dirección para la que el número de reflexiones es menor. En la figura 6, la intersección del plano asociado a un número de reflexiones mayor, con el plano de la sección transversal de la fibra, indica la dirección del eje lento. Y para el plano sobre el cual el número de reflexiones es menor, su intersección con la sección transversal de la fibra, indica la dirección en la que está alineado el eje rápido de birrefringencia. Para este segundo plano, la luz viaja más rápidamente porque el número de reflexiones es menor, i.e. el camino óptico recorrido es menor.

En la figura 7, se muestra el efecto de la birrefringencia residual, la cual induce un retardo en los modos de polarización. Este fenómeno se puede observar como un desfase debido a diferencias en los caminos ópticos por donde se propaga la luz; esto a causa de que la señal óptica se descompone en dos pulsos que viajan independientemente a distintas velocidades.

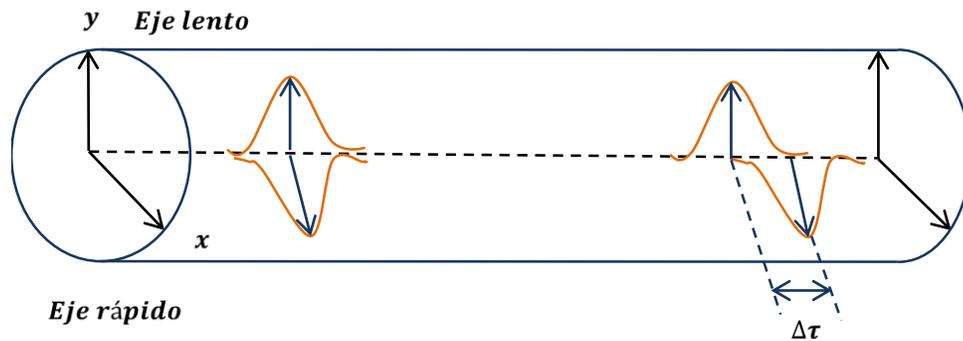


Figura 7. Efecto de la birrefringencia debida a la sección transversal del núcleo.

Cabe señalar que en el caso de este experimento no se considerará la birrefringencia producida por esfuerzos debido a que el material del núcleo es líquido. Sin embargo, si se considerará la birrefringencia producida por la sección transversal, asociada a la forma de la superficie interna del capilar.

2.4.2 Birrefringencia en una fibra de núcleo líquido quiral

Durante la propagación de un haz a lo largo de una fibra, éste sufre generalmente cambios en su estado de polarización, debido a imperfecciones en la fibra. El estado de polarización del haz va evolucionando hasta que su fase experimenta un cambio igual a 2π , reproduciéndose su estado inicial. A la distancia a la cual se repite el estado de polarización inicial se le conoce como longitud de batimiento (beat length por sus siglas en inglés) y es un parámetro que se utiliza comúnmente para caracterizar la birrefringencia de la fibra (Espitia, 2007).

La birrefringencia introduce un cambio en la fase (ϕ) relativa entre las dos componentes, la cual evoluciona a lo largo del recorrido de la luz en la fibra de tal forma que:

$$\phi = \frac{2\pi s}{\lambda} \Delta n; \quad (32)$$

donde:

$$s \rightarrow \text{Longitud de la fibra,}$$

$$\lambda \rightarrow \text{Longitud de onda incidente,}$$

$$\Delta n \rightarrow \text{Birrefringencia.}$$

Es posible caracterizar la birrefringencia de una fibra por medio del uso de un polariscopio lineal nulo (técnica de recorte) o por la técnica de barrido espectral (Tentori *et. al.*, 2008).

La técnica de recorte se lleva a cabo analizando la variación del estado de polarización de la señal de salida con la longitud de la muestra. En la figura 8 se muestra el polariscopio lineal nulo, donde la muestra se coloca entre el polarizador y el analizador.

Cuando la muestra es una fibra monomodo, el haz de luz colimada transmitido por el polarizador de entrada se acopla a la fibra usando una lente. A la salida de la fibra la señal se colima usando otra lente y se envía al analizador y a continuación al detector. (Tentori *et. al.*, 2008). La gran desventaja de esta técnica, es que es destructiva ya que hay que modificar la distancia de la muestra por lo que hay que cortarla.

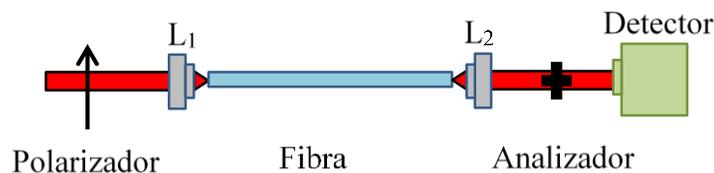


Figura 8. Diagrama esquemático de un polariscopio lineal nulo.

Otro método consiste en variar la longitud de onda de la luz incidente, manteniendo la longitud de la fibra constante. Sabemos que en una fibra la polarización vuelve a su estado original cuando la fase $\phi = 2\pi$, por lo que la longitud de la fibra debe ser la misma que la longitud de batimiento ($s = L_B$). Por lo tanto, solo tenemos que variar la longitud de onda (λ). A este método se le llama técnica de barrido espectral. En la figura 12b, se muestra el arreglo óptico para realizar el barrido espectral. Esta técnica no es tan sencilla como la de recorte, en la que se usa un polariscopio lineal nulo para

evaluar el cambio en el estado de polarización de salida al variar la longitud de la fibra. Sin embargo, la gran ventaja que tiene con respecto a ésta es que el error introducido debido a los defectos de acoplamiento generados al rotar el prisma polarizador de entrada es mucho menor que el que se genera al recortar la fibra y reposicionarla en el polarímetro nulo.

En el método de barrido espectral se utilizarán diferentes longitudes de onda incidentes con la misma polarización, entregadas por un diodo láser sintonizable. Al usar esta técnica se introduce un error adicional, debido a que se supone que la dependencia de la birrefringencia con respecto a la longitud de onda es despreciable en la banda espectral usada para realizar la medida (Kikuchi and Okoshi, 1983). Los estados de polarización del campo eléctrico se representan en la esfera de Poincaré por medio de los parámetros de Stokes; mientras a la birrefringencia de la fibra (lineal, circular o elíptica), se le describe por medio de matrices de Mueller, por lo que el estado de polarización estará dado por el vector resultante de:

$$\mathbf{S}_{out} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{S}_{in}, \quad (33)$$

dónde:

$\mathbf{M} \rightarrow$ Matriz de Mueller (Birrefringencia de la fibra),

$\mathbf{S}_{in} \rightarrow$ Polarización lineal de entrada .

Tabla 1. Matrices de Mueller de los retardadores utilizados para describir la birrefringencia de fibras monomodo

Retardador lineal, el retardo total de γ .

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\gamma & \sin\gamma \\ 0 & 0 & -\sin\gamma & \cos\gamma \end{bmatrix} \quad (34)$$

Retardador circular (derecha o izquierda), el retardo total de θ .

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \pm\text{sen}\theta & 0 \\ 0 & \mp\text{sen}\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (35)$$

Retardador elíptico, ángulo entre retardos σ , el retardo total de δ

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - 2\text{sen}^2 2\sigma \text{sen}^2 \delta/2 & \text{sen} 2\sigma \text{sen} \delta & \text{sen} 4\sigma \text{sen}^2 \delta/2 \\ 0 & -\text{sen} 2\sigma \text{sen} \delta & \cos \delta & \cos 2\sigma \text{sen} \delta \\ 0 & \text{sen} 4\sigma \text{sen}^2 \delta/2 & -\cos 2\sigma \text{sen} \delta & 1 - 2\cos^2 2\sigma \text{sen}^2 \delta/2 \end{bmatrix} \quad (36)$$

La polarización lineal del haz de entrada está dada por:

$$\mathbf{S}_{in} = (1 \quad \cos 2\varphi \quad \text{sen} 2\varphi \quad 0)^t = (S_{0in} \quad S_{1in} \quad S_{2in} \quad S_{3in})^t, \quad (37)$$

dónde:

$\varphi \rightarrow$ Ángulo azimutal,

$t \rightarrow$ Transpuesta.

La forma explícita de la matriz \mathbf{M} se da en la Tabla 1 para cada tipo de retardador. Sustituyendo la Ec. (33) y la matriz Mueller adecuada en la relación (32), se encontramos con que para cada tipo de retardador el estado de salida de la polarización viene dado por las relaciones que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Vectores de Stokes en la salida de la muestra de fibra

Retardador lineal

$$S_{out} = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\varphi \\ \cos \gamma \sin 2\varphi \\ -\sin \gamma \sin 2\varphi \end{bmatrix} \quad (38)$$

Retardador circular (derecha o izquierda)

$$S_{out} = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos(2\varphi \mp \theta) \\ \sin(2\varphi \mp \theta) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (39)$$

Retardador elíptico

$$S_{out} = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\varphi \left(1 - 2\sin^2 2\sigma \sin^2 \frac{\delta}{2} \right) - \sin 2\varphi \cos 2\sigma \sin \delta \\ -\cos 2\varphi \sin 2\sigma \sin \delta + \sin 2\varphi \cos \delta \\ \cos 2\varphi \sin 4\sigma \sin^2 \frac{\delta}{2} - \sin 2\varphi \cos 2\sigma \sin \delta \end{bmatrix} \quad (40)$$

2.5 Retardador lineal

Al incrementar la birrefringencia lineal se modifican únicamente las componentes S_2 y S_3 de la Ec. (37), esto se debe al desplazamiento de fase γ entre los modos de polarización de la fibra. Estas componentes describen un círculo de radio $(\sin 2\varphi)$, el cual está centrado en $(S_1, S_2, S_3) = (\cos 2\varphi, 0, 0)$. En la figura 9, podemos apreciar un eje de simetría que corresponde a los eigenmodos de polarización de un retardador lineal (i.e. una línea recta que interseca a la esfera de Poincaré la cual cruza por el ecuador).

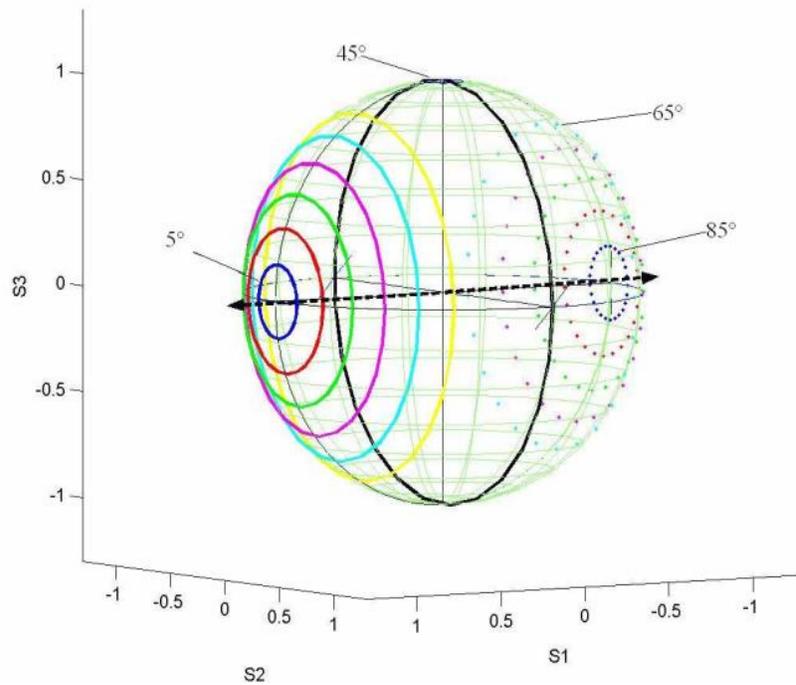


Figura 9. Representación gráfica de trayectorias circulares que describen la evolución del estado de polarización de un retardador lineal en la esfera de Poincaré.

2.6 Retardador circular

Al incrementar el retardo δ , el vector de salida describirá un círculo que coincidirá con el ecuador de la esfera de Poincaré (Figura 10). A partir de la Ec. (37) podemos observar que $(S_3 = 0)$ y $(S_1^2 + S_2^2 = 1)$ para cualquier valor de φ , (i.e. este camino no depende de la orientación del estado de polarización lineal de entrada de la señal con respecto a la muestra). El eje de simetría de esta trayectoria cruza a través de los polos norte y sur de la esfera.

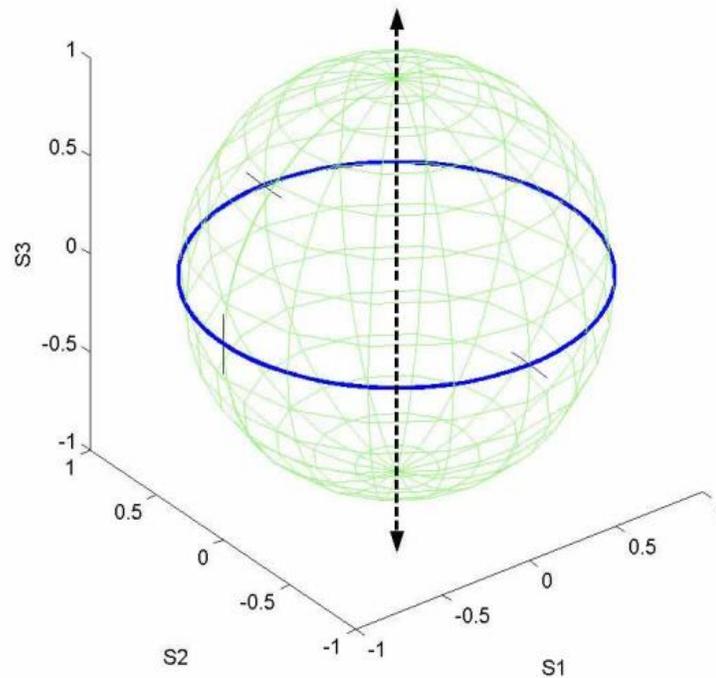


Figura 10. Representación gráfica de la trayectoria que describe el estado de polarización de un retardador circular en la esfera de Poincaré.

2.7 Retardador elíptico

Las trayectorias circulares mostradas en la figura 11, describen la evolución del estado de polarización de un retardador elíptico. El ángulo de inclinación entre el eje de simetría y el plano ecuatorial depende de la relación de birrefringencia circular a lineal de la muestra de fibra. La muestra de fibra está alineada con el sistema de laboratorio.

La inclinación del eje de simetría de estas trayectorias circulares sólo depende del valor de σ ($\tan\sigma$ es la relación de retardo lineal a circular). El radio de cada trayectoria circular será determinado por el ángulo de azimutal de la polarización lineal de entrada (Treviño-Martínez *et. al.*, 2005).

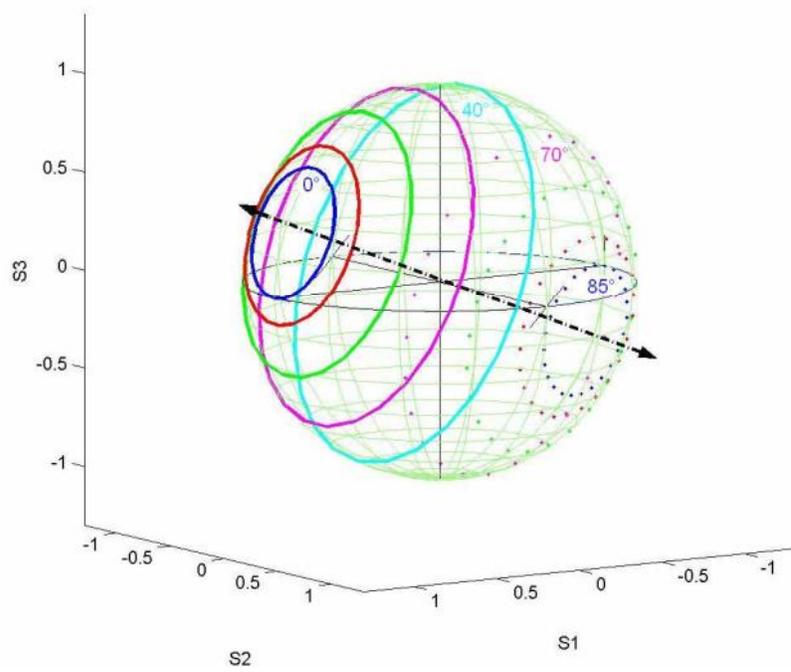


Figura 11. Representación gráfica de trayectorias circulares que describen la evolución del estado de polarización de un retardador elíptico en la esfera de Poincaré.

Capítulo 3 Polarimetría aplicada a la medida de la actividad óptica

La actividad óptica presente en las moléculas que cuentan con un centro quiral en su estructura suele medirse usando un polariscopio nulo. En este capítulo, se presenta un arreglo polarimétrico en el que se mide el estado polarización a la salida de la muestra y se hace uso de la técnica de barrido espectral. Para la muestra líquida se usan dos contenedores: una cubeta óptica y un tubo capilar.

También se discute la medida de la actividad óptica utilizando una cubeta óptica. En particular, se muestra la influencia de una incidencia no normal sobre la transmitancia de las componentes del vector de campo eléctrico. Para ello se usa la descripción utilizada para calcular los coeficientes de Fresnel, donde se considera que la onda plana incidente tiene dos componentes: una con polarización TE y la otra con polarización TM. De acuerdo con dicho modelo, la cantidad de luz reflejada (o la cantidad de luz transmitida) depende de su estado de polarización (TE o TM). La amplitud de las componentes se ve modificada de diferente manera por lo que la orientación de su resultante (ángulo azimutal) se ve alterada.

Finalmente, se muestran los resultados de la caracterización de dos muestras quirales, y se comparan los valores medidos para la actividad óptica, con los datos proporcionados por el proveedor.

3.1 Arreglo polarimétrico

En la figura 12 se muestra el esquema de los dos arreglos ópticos utilizados, los cuales difieren en el depósito que contiene el líquido quiral. El arreglo con la cubeta óptica (Figura 12a), se asemeja al arreglo convencional; mientras que el arreglo con el microtubo (Figura 12b), las dimensiones de este contenedor permiten tratarlo como una fibra de núcleo líquido.

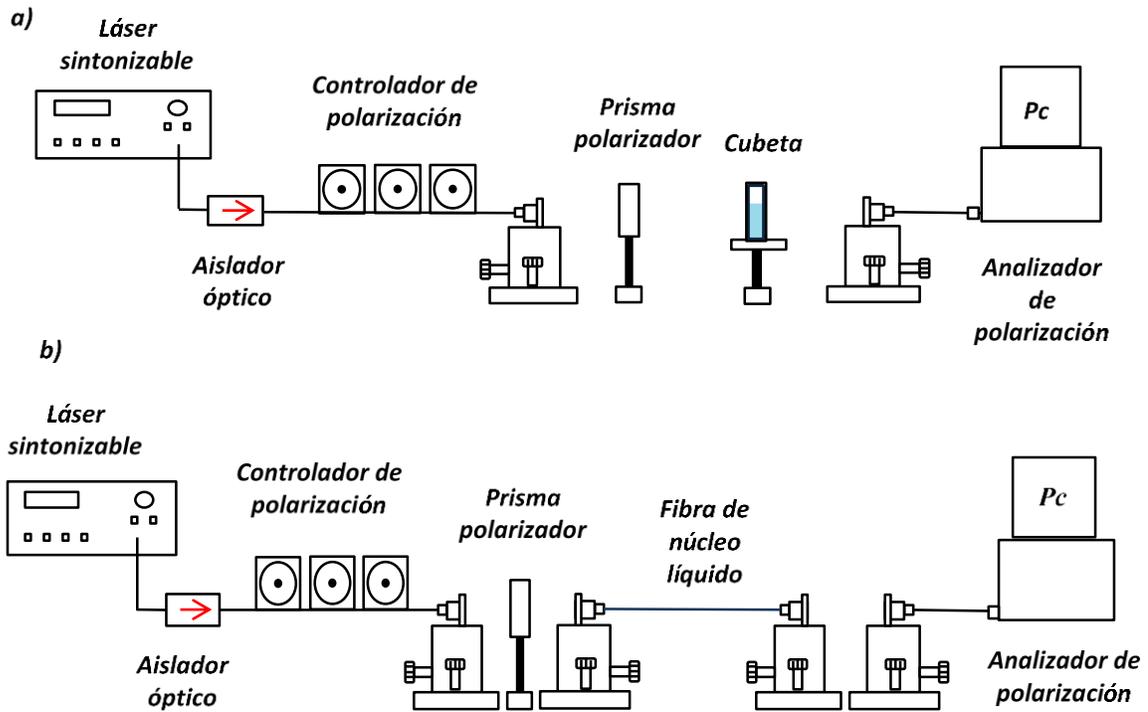


Figura 12. Arreglo polarimétrico a) con cubeta óptica, b) con fibra de núcleo líquido.

La fuente de luz es un diodo láser Agilent 81640^a. Su salida está conectada a un aislador óptico (para proteger al láser de reflexiones) y posteriormente a un controlador de polarización (para definir un SOP inicial). Entre el aislador y el controlador hay un empalme mecánico. La salida del controlador de polarización se conecta a un acoplador (fibra-aire). A la salida de éste el haz de luz colimada tiene un diámetro aproximado de 2 mm. Este haz incide sobre un prisma polarizador montado en una base de rotación (Physik Instrumente, M-038, ± 0.12 segundos de arco) que está colocado en una base de translación en el eje x (Physik Instrumente, M521, $\pm 1 \mu m$). Para el caso de la fibra de núcleo líquido (figura 15b), será necesario usar dos monturas más que en el caso de la cubeta, esto para acoplar la fibra hueca utilizando acopladores fibra-aire. La salida del cuarto acoplador se conecta a un cable de fibra estándar que dirige la luz hacia el acoplador de entrada del analizador de polarización (Agilent 8509), conectado a una computadora. En ésta se registran los parámetros de Stokes del haz, usados para trazar la representación gráfica de la evolución del estado de polarización.

Una vez que ha concluido la inicialización de la fuente de luz láser, se activa el controlador de las bases de desplazamiento y se inicia la aplicación diseñada para

controlar tanto las bases de desplazamiento como el analizador de polarización (CBA.exe). La aplicación CBA está diseñada para controlar cada uno de los dispositivos e instrumentos mencionados anteriormente en forma independiente o en conjunto. (Beltrán, 2007).

3.2 Medida de la rotación específica usando una cubeta óptica

Las moléculas quirales tienen un centro asimétrico que rota el estado de polarización de la luz. A las sustancias que presentan esta propiedad se les llama sustancias ópticamente activas. La medida en la que una sustancia gira el estado de polarización de la luz incidente se puede utilizar para determinar:

- La identidad de la sustancia.
- La pureza del enantiómero de la sustancia.
- La concentración de una sustancia conocida en una solución.

3.2.1 Metodología estándar

La actividad óptica se mide utilizando un polarímetro nulo (Figura 13), que consiste en una fuente de luz, un polarizador lineal, un tubo que contiene a la muestra, el analizador y el detector.

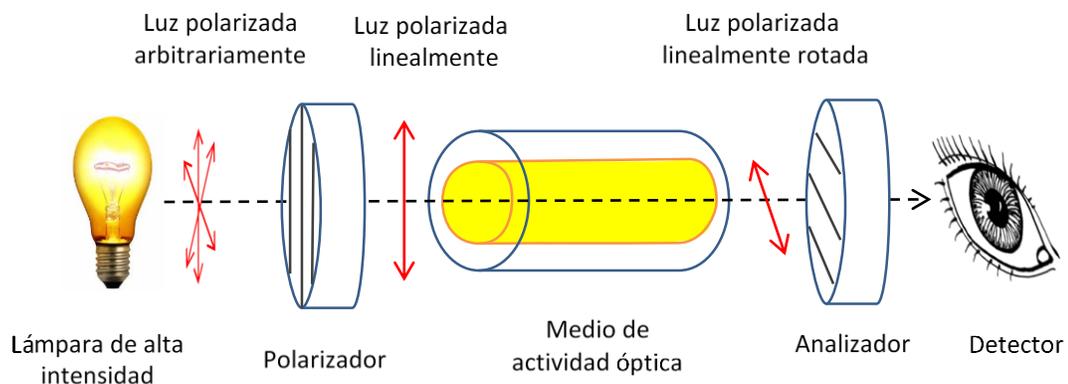


Figura 13. Arreglo polarimétrico para medir la actividad óptica en medios de volumen.

La luz ordinaria tiene ondas que están orientadas en todas direcciones. Con el fin de observar la rotación, la luz que se transmite a través de la solución debe estar polarizada en un plano. La luz polarizada en un plano (linealmente polarizada) se compone de ondas orientadas paralelamente a un plano definido por el polarizador lineal de entrada en el arreglo polarimétrico. Cuando el haz de luz linealmente polarizada pasa a través de la muestra, ésta rota el ángulo azimutal del estado de polarización. El haz emergente parece menos intenso para el ojo, porque el analizador de polarización, cuyo eje estaba alineado con el del estado de polarización de entrada, bloquea parte del haz. La cantidad de rotación se cuantifica como el número de grados que el analizador debe ser girado para que la intensidad del haz emergente sea máxima. Al reorientarlo de esta forma, parece que no hay atenuación.

Cuando la rotación se cuantifica usando un polarímetro, se le denomina *rotación observada*. Este valor depende de la longitud del trayecto (L , la distancia que viaja la luz a través de una muestra) y de la concentración c , (la cantidad de sustancia presente en la muestra, que hace que gire el ángulo azimutal del estado de polarización lineal inicial) (Cox *et. al.*, 2006). Cuando se eliminan estas contribuciones se obtiene un valor estándar que permite la comparación con otras moléculas, llamado *rotación específica*, $[a]$,

$$[a] = \frac{\alpha}{(c)(L)}, \quad (41)$$

donde: α es la rotación óptica observada, c es la concentración de solución $[g/ml]$, L es la longitud del tubo $[dm]$.

3.3 Caracterización de una muestra isótropa

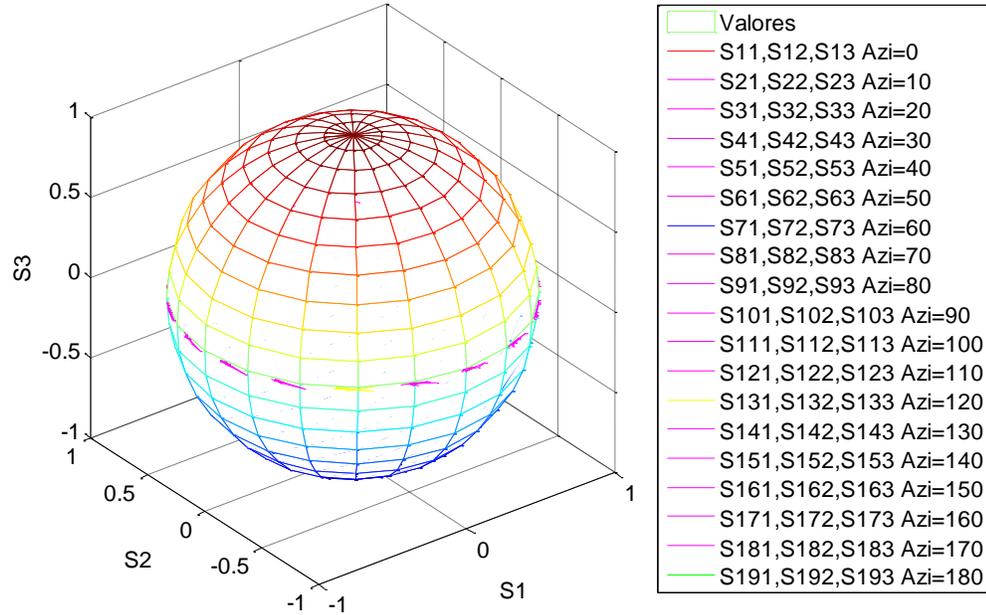
Utilizando la técnica de barrido espectral (ver figura 12a), específicamente para el caso de la cubeta con líquido igualador de índice de refracción (muestra isótropa), se esperaba que al ser éste un líquido isótropo mantuviera la polarización lineal incidente, es decir que la diferencia entre el ángulo azimutal de entrada y el de salida fuera cero.

En la figura 14a, se muestra la trayectoria de la evolución del estado de polarización obtenida realizando un barrido espectral de 1520 – 1570 nm. Los estados de polarización de salida se representaron en la esfera de Poincaré usando los parámetros de Stokes medidos.

Despreciando la atenuación (el grueso de la muestra es de 1 cm) se esperaría que este material no modifique el estado de polarización de la luz; i.e. la trayectoria sobre la esfera de Poincaré debe ser un punto. Se puede apreciar que para una señal de entrada linealmente polarizada el resultado obtenido indica la presencia de una birrefringencia circular; ya que la trayectoria es paralela al ecuador de la esfera y los eigenmodos de polarización coinciden con los polos norte y sur (i.e. el eje de simetría de las trayectorias atraviesa ambos polos en la esfera de Poincaré). (Tentori *et. al.*, 2008).

Ya que el resultado no corresponde al esperado, se procedió a analizar la contribución de la cubeta sin ningún líquido. Y de nuevo los resultados indicaron la presencia de una birrefringencia circular (observe figura 14b).

a) Barrido espectral de cubeta con líquido isotrópico



b) Barrido espectral de cubeta con aire

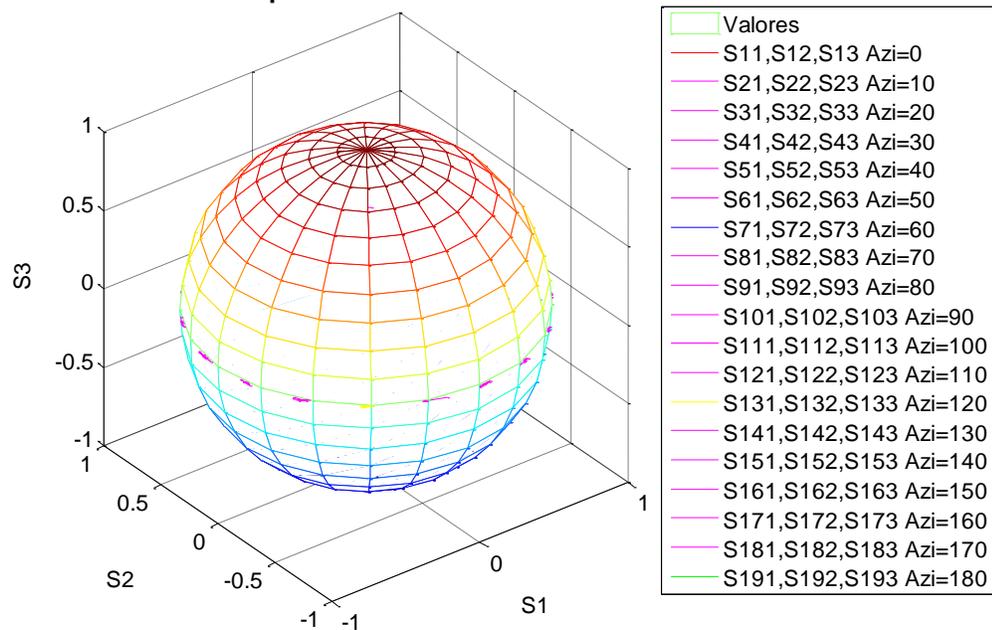


Figura 14. Trayectorias de la evolución del estado de polarización obtenido usando el método de barrido espectral con cubetas de caras planas representadas en la esfera de Poincaré. a) Con líquido de inmersión. b) Con aire (sin líquido).

3.3.1 Fuentes de error

Sabemos que para una onda monocromática plana que incide sobre una superficie plana que separa a dos medios isótropos, habrá una onda reflejada y una transmitida, dadas por las siguientes expresiones:

$$\mathbf{E}_i = E \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t), \text{ Onda incidente} \quad (42.a)$$

$$\mathbf{E}_r = E' \cos(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega_r t), \text{ Onda reflejada} \quad (42.b)$$

$$\mathbf{E}_t = E'' \cos(\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r} - \omega_t t) \text{ Onda transmitida} \quad (42.c)$$

Estas tres expresiones son iguales en la frontera, lo que implica que los tres vectores de onda \mathbf{k} , \mathbf{k}' y \mathbf{k}'' son coplanares. En la figura 17, se muestran los ángulos entre la frontera y la normal (eje y). Los vectores de onda están asociados a las direcciones con ángulos θ , θ' y ϕ . Considerando que no hay pérdidas:

$$k \sin \theta = k' \sin \theta' = k'' \sin \phi. \quad (43)$$

Como los vectores de onda \mathbf{k} y \mathbf{k}' tienen la misma magnitud ($k = k'$), se satisface la primera ley de reflexión:

$$\theta = \theta'. \quad (44)$$

Tomando en cuenta la razón de las constantes de propagación de la onda transmitida y la onda incidente:

$$\frac{k''}{k} = \frac{\omega/u''}{\omega/u} = \frac{c/u''}{c/u} = \frac{n_2}{n_1} = n, \quad (45)$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de los dos medios, y n es el índice de refracción relativo. De la Ec. (42), podemos decir que la segunda parte es semejante a la ley de Snell de la refracción (aunque este medio no es isótropo),

$$\frac{\text{sen}\theta}{\text{sen}\phi} = n. \quad (46)$$

Aplicando las condiciones de frontera antes mencionadas, en las cuales se requiere que las componentes tangenciales del campo eléctrico y magnético sean continuas al cruzar la frontera en cualquier punto, se obtienen dos casos:

a) Polarización TE

Suponiendo que \mathbf{E} sea perpendicular al plano de incidencia y que \mathbf{H} sea paralela a él, tenemos:

$$E = E' + E'', \quad (47)$$

$$-H\cos\theta + H'\cos\theta = -H''\cos\phi. \quad (48)$$

Utilizando el hecho de que las amplitudes de los campos \mathbf{H} , \mathbf{H}' y \mathbf{H}'' son proporcionales a kE , $k'E'$ y $k''E''$, podemos reescribir (48) en términos del campo eléctrico:

$$-kE\cos\theta + k'E'\cos\theta = -k''E''\cos\phi. \quad (49)$$

El coeficiente de transmisión queda definido por la razón de las amplitudes:

$$t_{\perp} = \left[\frac{E''}{E} \right] \text{ (Coeficiente de Fresnel)}. \quad (50)$$

Tomando en cuenta el conjunto de ecuaciones (47 y 48) y la relación expresada en la Ec. (44), obtenemos la razón de la amplitud transmitida entre la amplitud incidente:

$$t_{\perp} = \frac{2\cos\theta - \cos\phi}{\sin(\theta + \phi)}; \quad (51)$$

utilizando la ley de Snell, la Ec. (50) puede expresarse en términos del ángulo de incidencia:

$$t_{\perp} = \frac{2\cos\theta}{\cos\theta + \sqrt{n^2 - \sin^2\theta}}. \quad (52)$$

b) Polarización TM

Suponiendo que \mathbf{E} sea paralelo al plano de incidencia y que \mathbf{H} sea perpendicular a él:

$$H - H' = H'', \quad (53.a)$$

$$kE - k'E' = k''E'', \quad (53.b)$$

$$E\cos\theta + E'\cos\theta = E''\cos\phi. \quad (53.c)$$

El coeficiente de transmisión queda definido por la razón de las amplitudes:

$$t_{\parallel} = \left[\frac{E''}{E} \right] \text{ (Coeficiente de fresnel)}. \quad (54)$$

Tomando en cuenta el conjunto de ecuaciones (52) y la relación expresada en la Ec. (44), obtenemos la razón de la amplitud transmitida entre la amplitud incidente:

$$t_{\parallel} = \frac{2\cos\theta\sin\phi}{\sin(\theta + \phi)\cos(\theta - \phi)}. \quad (55)$$

Reescribiendo (54) en términos del ángulo de incidencia, obtenemos:

$$t_{\parallel} = \frac{2\cos\theta}{n\cos\theta + \frac{1}{n}\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}} \quad (56)$$

En la figura 15a, se considera un estado de polarización lineal, de ángulo azimutal φ . Descomponemos el estado de polarización de la onda incidente en sus componentes \vec{E} y \vec{B} ; se puede apreciar como se forma un ángulo φ (ángulo azimutal del estado de polarización de entrada) entre el eje del prisma polarizador y el eje x del sistema de referencia del laboratorio.

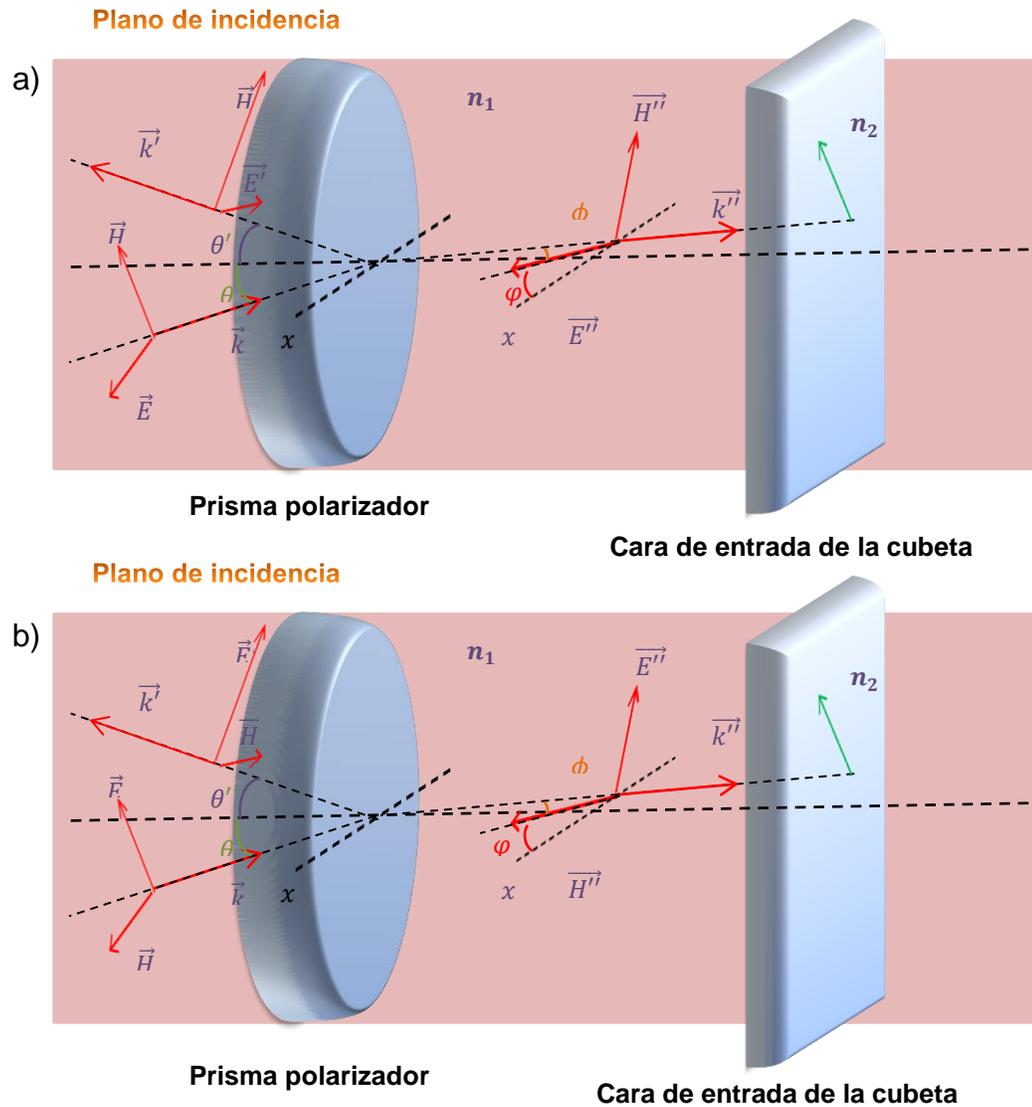


Figura 15. a) Polarización TE. b) Polarización TM, a incidencia oblicua.

En el caso de incidencia normal $\theta = \phi = 0$ (figura 16), por lo que las expresiones de las amplitudes de transmisión para ambos casos se igualan a:

$$t_{\perp} = t_{\parallel} = \frac{2}{n+1} \quad (57)$$

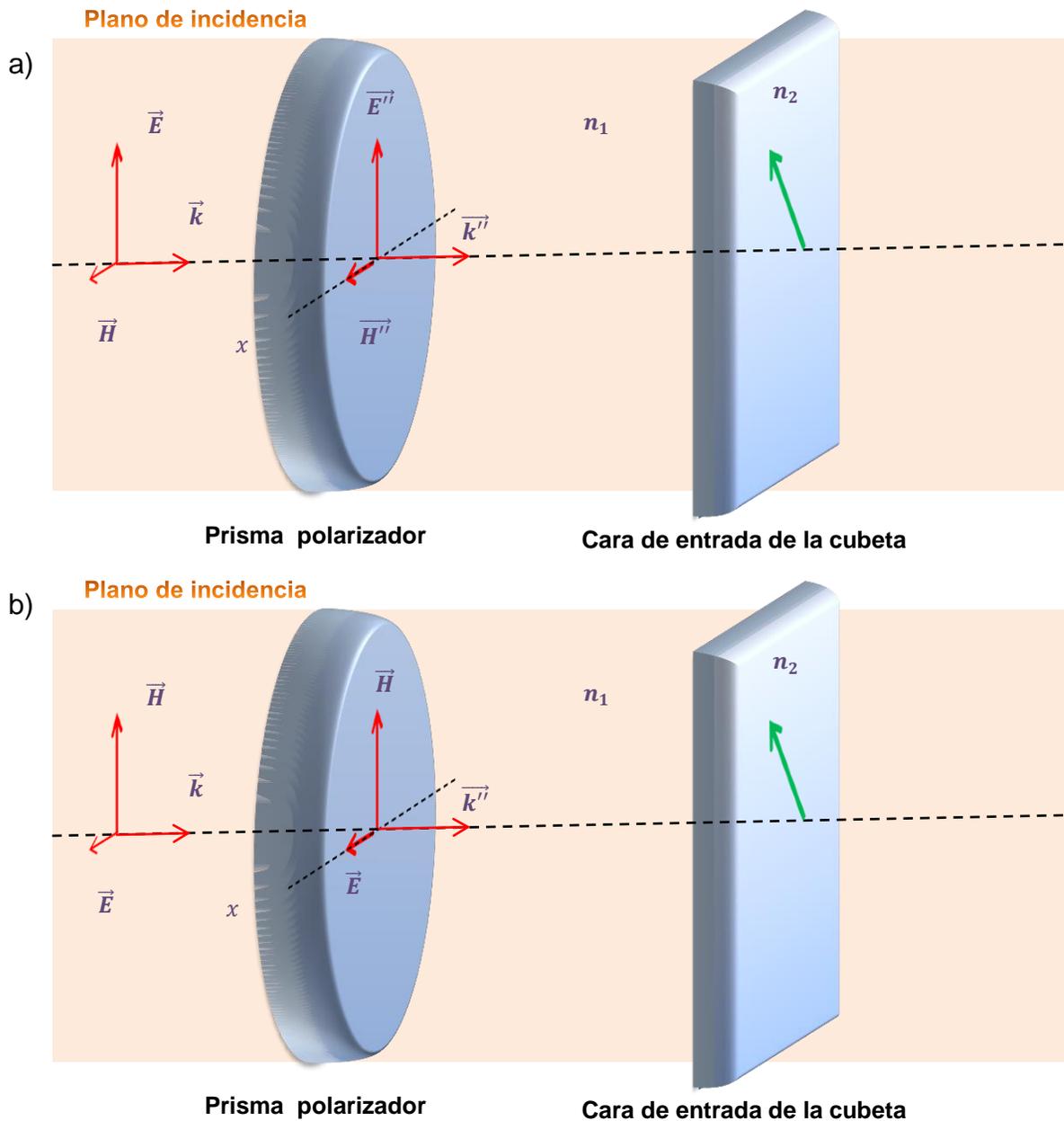


Figura 16. a) Polarización TM. b) Polarización TE, a incidencia normal.

De acuerdo con las expresiones obtenidas de los desarrollos anteriores, es posible concluir que las amplitudes para cada coeficiente (TE y TM) a diferentes ángulos de incidencia toman valores distintos (observe figura 17).

$$\frac{c_2 \operatorname{sen} \varphi}{c_1 \operatorname{cos} \varphi} = \tan \varphi' . \quad (58)$$

Por lo tanto, el ángulo azimutal de salida queda definido por:

$$\varphi' = \arctan\left(\frac{c_2 \sin\varphi}{c_1 \cos\varphi}\right). \quad (59)$$

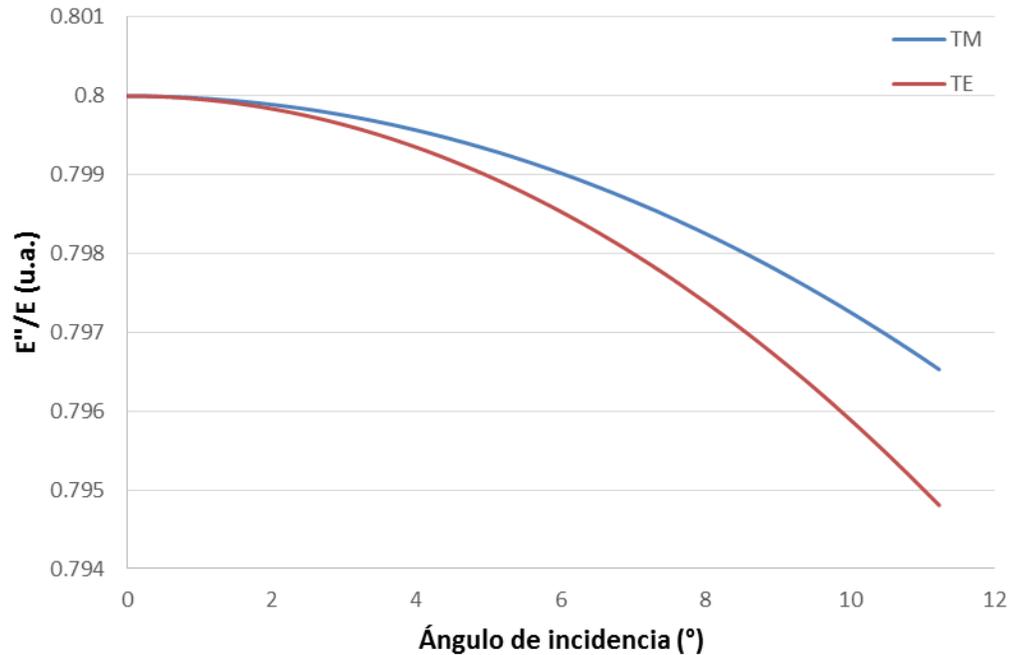
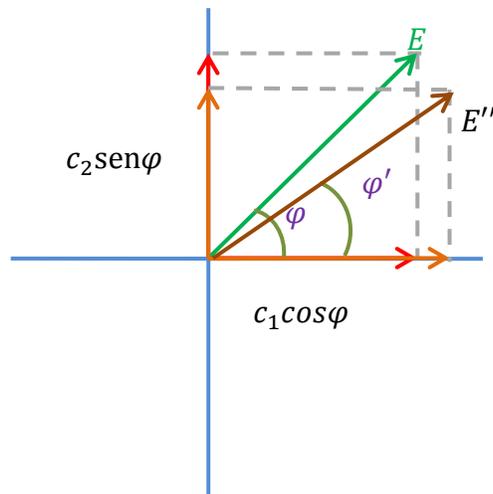


Figura 17. Variación de E''/E con respecto al ángulo de incidencia, calculado a partir de la teoría anterior (Ecs. 52 y 56).

Cuando la incidencia no es normal, una de las componentes del vector de campo eléctrico tiene polarización TE y la otra TM. Ya que de acuerdo a las ecuaciones (52) y (56) la cantidad de luz transmitida (y por tanto también la cantidad de luz reflejada) depende de su estado de polarización, esto provoca que la amplitud de las componentes se vea modificada de diferente manera por lo que la orientación de su resultante (ángulo azimutal) se ve alterada. Esto se puede apreciar en la figura 18.



$\varphi \rightarrow$ Ángulo azimutal de entrada

$\varphi' \rightarrow$ Ángulo azimutal de salida

Figura 18. Cambio del SOP de salida para incidencias fuera de la normal ($\theta \neq 0$).

La variación del ángulo azimutal de salida φ' depende del valor del ángulo de incidencia (oblicua con respecto al eje óptico del arreglo polarimétrico). Numéricamente se calculó el ángulo azimutal de salida para las primeras dos interacciones con caras planas de la cubeta con ángulos de incidencia pequeños de 0 a 10° y se obtuvo que para un ángulo azimutal de entrada de 40° en ángulo azimutal a la salida variaba aproximadamente dos grados (véase figura 19)

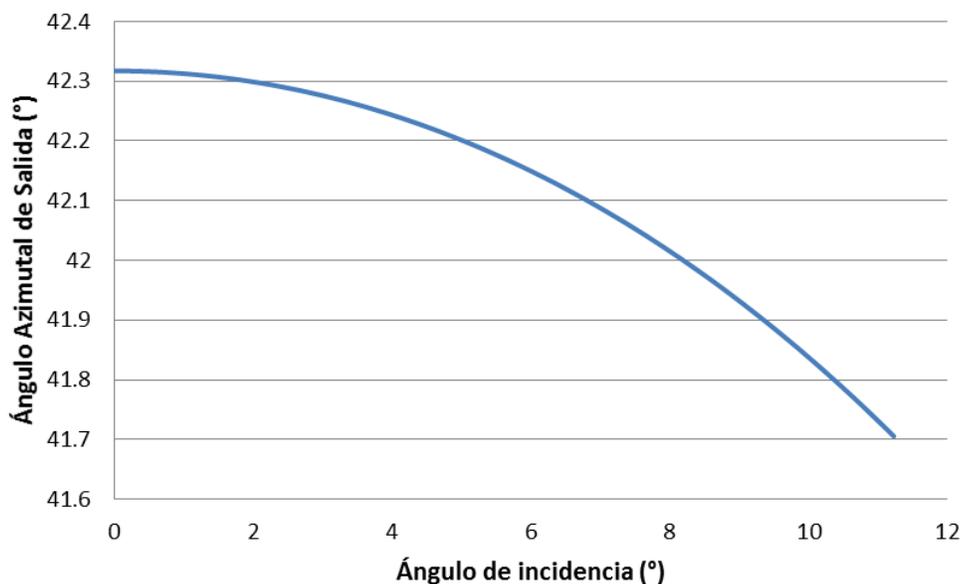


Figura 19. Ángulo azimutal vs ángulo de incidencia para las primeras dos transmisiones (placa de entrada de la cubeta óptica).

Debido a la información obtenida por medio de la técnica de barrido espectral aplicada a la muestra con líquido isotrópico no coincidía con lo esperado (figura 14). Se implementó un interferómetro de Jamin (figura 20), para verificar que ambas caras de la cubeta óptica implementada fueran completamente planas.

En la figura 21 se muestran las franjas obtenidas por las reflexiones entre la cara de entrada y la cara de salida de la cubeta, usando el interferómetro Jamin; mientras que en la figura 22 se muestran las obtenidas por una sola cara. Por medio de la Ec. (60), a partir del espaciamiento entre las franjas de interferencia es posible calcular el valor del ángulo (ϕ) entre las caras de la cubeta. Lo que da una contribución más al cambio en el ángulo azimutal de salida (ϕ'). La componente en el eje vertical no se altera, mientras que la componente en el eje horizontal cambia en un factor de $\cos \phi$.

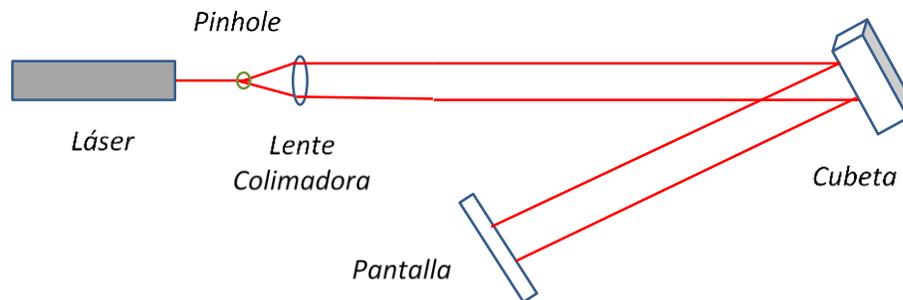


Figura 20. Diagrama esquemático de un interferómetro de Jamin.



Figura 21. Franjas obtenidas por reflexión en la cubeta óptica (ambas caras) al incidir luz monocromática a una longitud de onda de 632.8 nm .

$$\tan \phi = m\lambda/L \quad (60)$$

donde:

$m \rightarrow$ número de franjas,

$\lambda \rightarrow$ Longitud de onda de la fuente,

$L \rightarrow$ distancia entre la primera y la última franja.

La ecuación 60 viene del diagrama de la figura 23. Las franjas de interferencia indican el cambio en la distancia vertical. L es la distancia entre el primero y el último mínimo de interferencia (medidos en dirección perpendicular a las franjas).

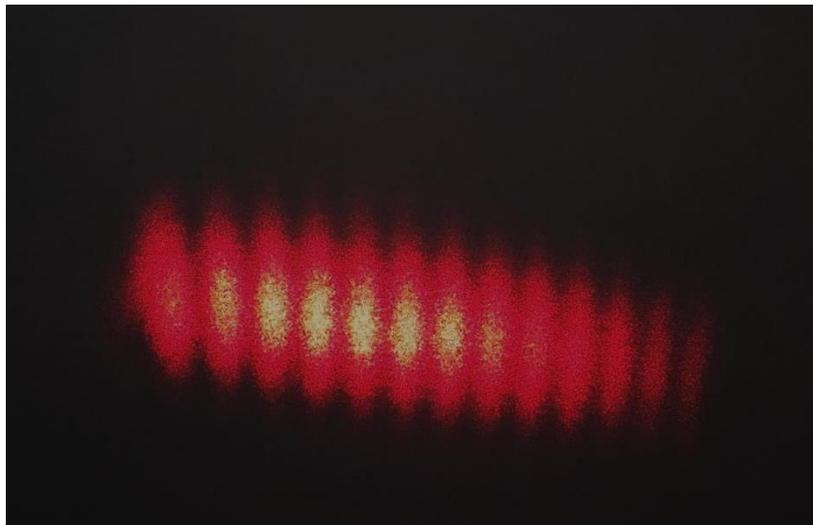


Figura 22. Franjas obtenidas por reflexión en una sola cara de la cubeta óptica utilizando luz monocromática a una longitud de onda de 632.8 nm .

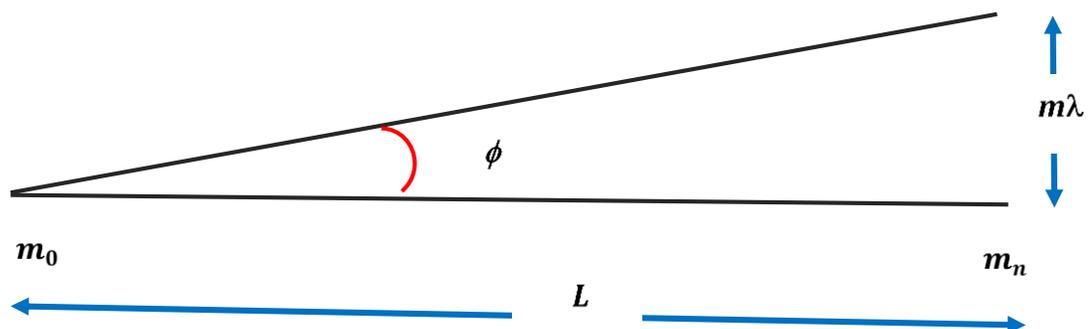


Figura 23. Diagrama que define el ángulo de inclinación de la segunda cara a partir del espaciamiento entre las franjas de interferencia.

En el experimento se utilizó luz monocromática entregada por un láser de He-Ne (632.8 nm), por lo que el ángulo de inclinación de la segunda placa es $\phi \sim 2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ$ aproximadamente. Debido a que este ángulo (ϕ) es tan pequeño la contribución es considerada despreciable y podríamos decir que ambas caras de la cubeta son paralelas.

3.4 Corrección debida a la inclinación de la cubeta óptica

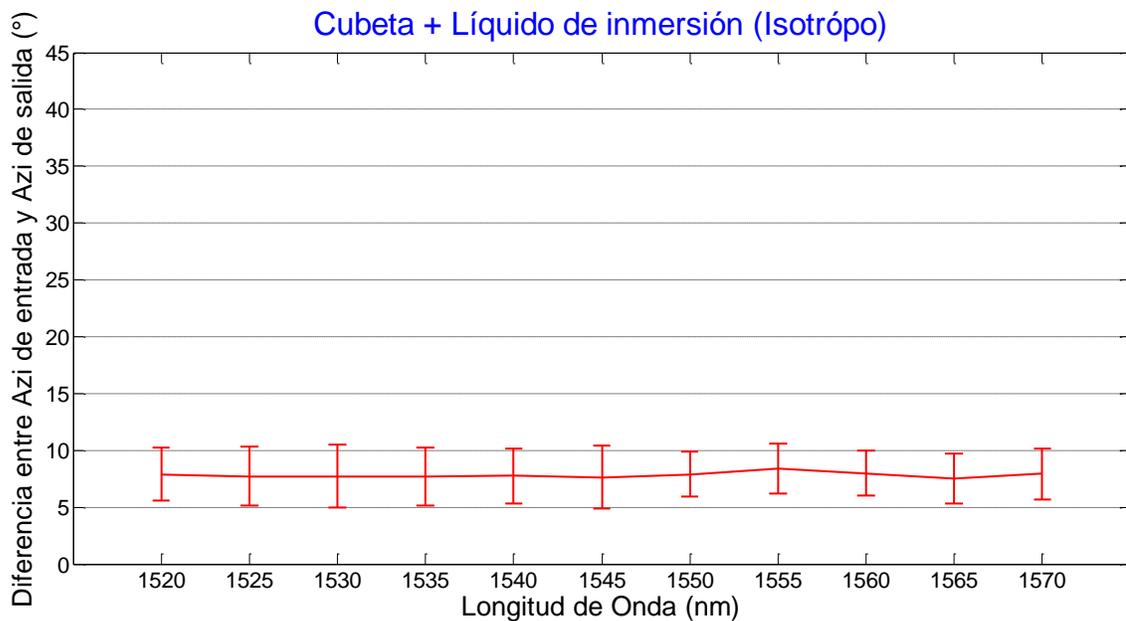


Figura 24. Diferencia entre ángulo azimutal de entrada y de salida para la cubeta con líquido de inmersión.

Tomando en cuenta que la cubeta introdujo una falta de alineación con el eje óptico del arreglo polarimérico, en las figuras 24 y 25, es posible ver de manera más clara la diferencia entre el ángulo azimutal de salida con respecto al de entrada, se aprecia como el líquido isotrópico, cumpliría con lo esperado para todas las longitudes de onda, si la contribución de la cubeta es de 8° .

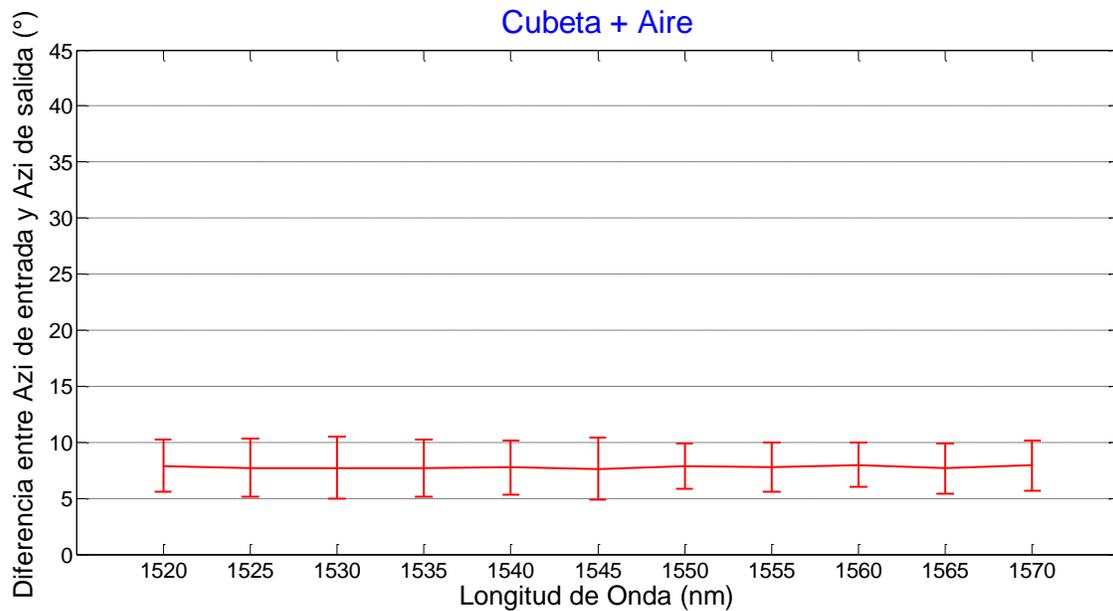


Figura 25. Diferencia entre ángulo azimutal de entrada y de salida para la cubeta sin ningún líquido.

3.5 Caracterización de muestras quirales

Para esta caracterización se utilizó limonene, este es una sustancia natural que se extrae del aceite de las cáscaras de los cítricos. Pertenece al grupo de los terpenos, en concreto al de los limonoides, que constituyen una de las más amplias clases de alimentos funcionales y fitonutrientes, usados como antioxidantes. Posee un centro quiral, concretamente un carbono asimétrico. Por lo tanto existen dos isómeros ópticos: el (R)-limonene y el (S)-limonene.

Para el caso de la cubeta con (R)-limonene, se espera que al ser éste un líquido que presenta el fenómeno de actividad óptica, rote el estado de polarización de manera dextrógira (*ie.* en el sentido de las manecillas del reloj.).

En la figura 26, se aprecian las trayectorias que describen la evolución del estado de polarización representado en la esfera de Poincaré por medio un barrido espectral utilizando cubetas de caras planas (figura 12a), como las trayectorias coinciden con el círculo del ecuador por lo que se deduce que presenta una birrefringencia circular.

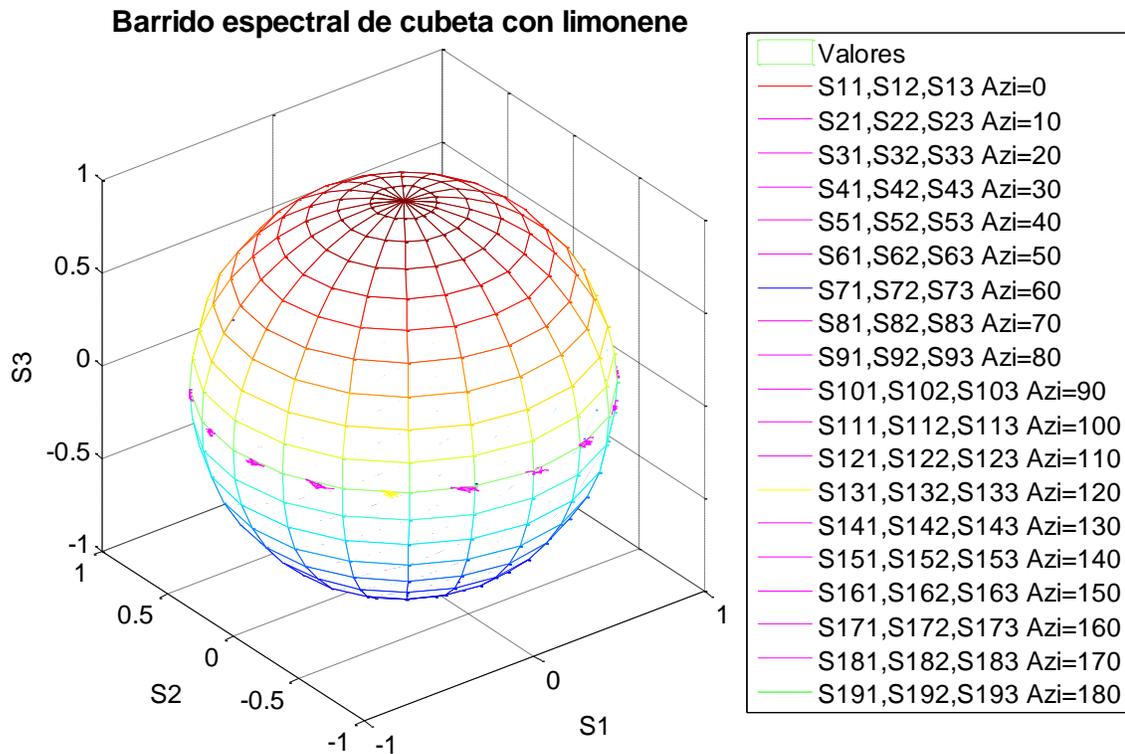


Figura 26. Trayectoria de la evolución del estado de polarización obtenido usando el método de barrido espectral con cubetas de caras planas con (R)-limonene.

Por medio de la figura 27, podemos corroborar que la diferencia entre el ángulo azimutal de salida con respecto al de entrada es de ($\sim 12^\circ$) y despreciando la contribución de la cubeta, tenemos que el (R)-limonene está introduciendo una rotación de $\sim 4^\circ$, este giro se considera positivo (*ie.* dextrógiro) de acuerdo con un sistema de derecha.

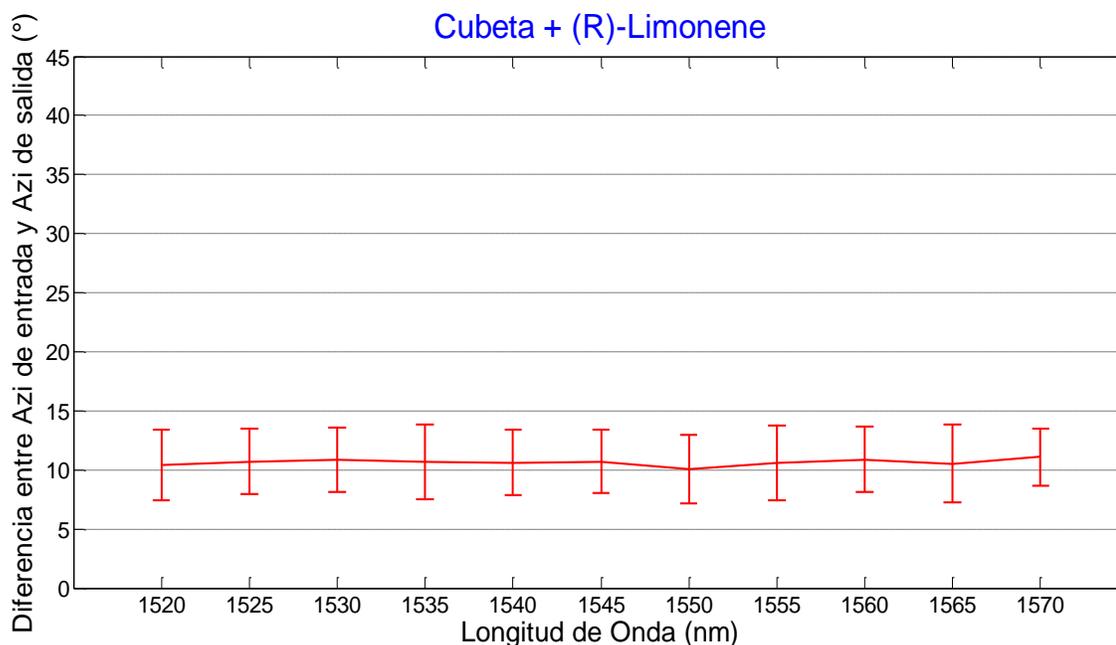


Figura 27. Diferencia entre ángulo azimutal de entrada y de salida para la cubeta con (R)-limonene.

También se hicieron mediciones con otro líquido quiral (con la finalidad de tener otro punto de comparación), el 3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-yl acetate, también conocido como acetato de linalilo. Es una forma natural fitoquímica que se encuentra en muchas flores. Es uno de los principales componentes de los aceites esenciales¹ de bergamota y lavanda. (Chemistry, 2013).

El acetato de linalilo sintético se utiliza a veces como un adulterante en aceites esenciales para hacerlos más comerciales.

Químicamente, es el acetato de éster de linalool, y los dos a menudo se producen en conjunto. Por lo tanto existen dos isómeros ópticos: el (R)-linalool y el (S)-linalool.

Para el caso de la cubeta con (S)-linalool (3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-yl acetate), se espera que al ser éste un líquido que presenta el fenómeno de actividad óptica, rote el estado de polarización de manera levógira (*ie.* en sentido contrario al de las manecillas del reloj.).

¹ Un aceite esencial es un conjunto de compuestos orgánicos volátiles (en su mayoría productos olorosos) obtenidos de una planta.

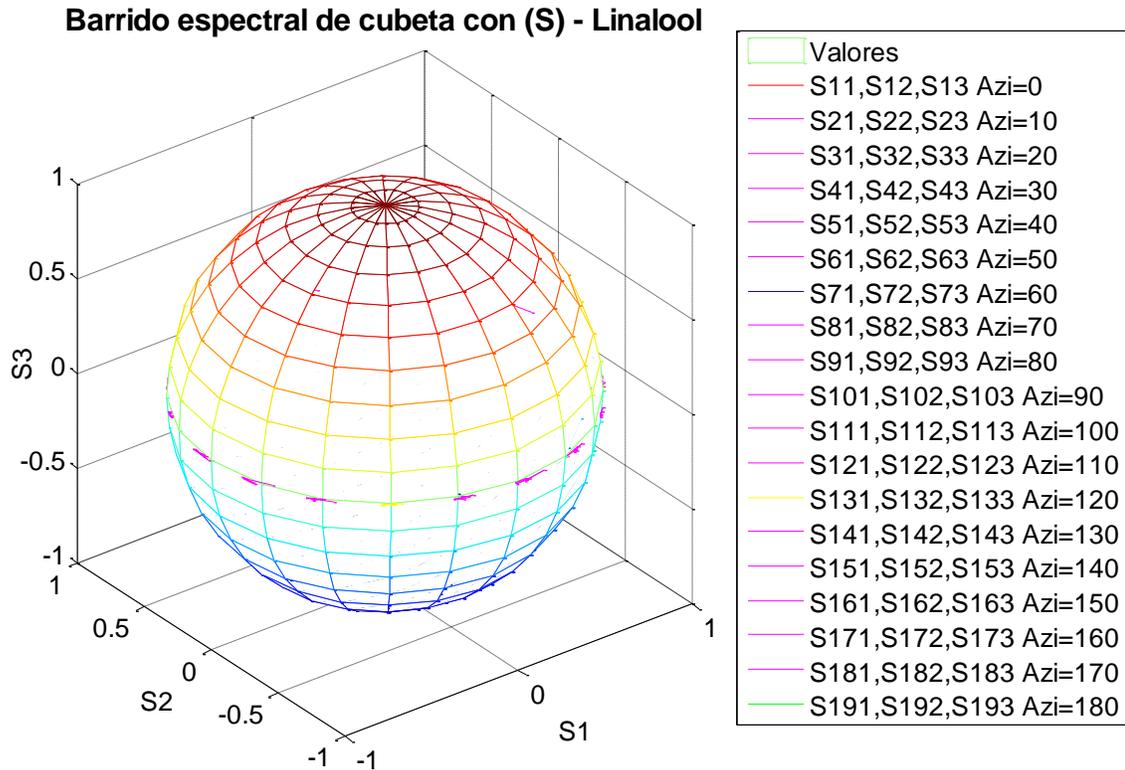


Figura 28. Trayectoria de la evolución del estado de polarización obtenido usando el método de barrido espectral con cubetas de caras planas con (S)-Linalool.

En la figura 28, se observan las trayectorias que describen la evolución del estado de polarización representado en la esfera de Poincaré por medio un barrido espectral utilizando cubetas de caras planas (figura 12a) con (S)-Linalool, se aprecia una birrefringencia circular al igual que en el caso del (R)-Limonene. Por medio de la figura 29, podemos corroborar que la diferencia entre el ángulo azimutal de salida con respecto al de entrada es de ($\sim 7^\circ$) y despreciando la contribución de la cubeta, tenemos que el (S)-linalool está introduciendo una rotación de $\sim 1^\circ$, este giro se considera negativo (*ie.* levógiro) ya que retrasa al ángulo azimutal introducido de acuerdo con un sistema de derecha.

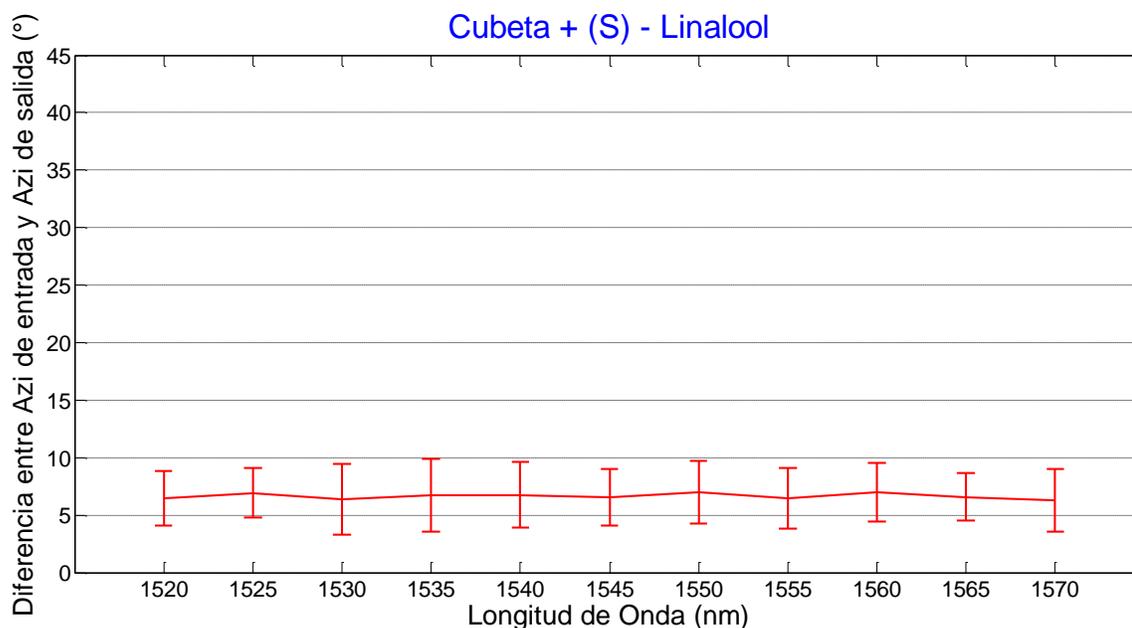


Figura 29. Diferencia entre ángulo azimutal de entrada y de salida para la cubeta con (S)-Linalool.

De acuerdo con hoja de especificaciones de los líquidos quirales utilizados para el caso del (R)-limonene se tiene una actividad óptica $[\alpha]_D = +115.5^\circ \pm 1^\circ$ para una concentración del 10% en etanol, (el sufijo D indica que esta medida corresponde a una longitud de onda de la línea D de la lámpara de sodio, 589 nm). Mientras que para (S)-Linalool su actividad óptica es $[\alpha]_D = -18^\circ \pm 3^\circ$. Debido a que en el laboratorio trabajamos con luz infrarroja (1550 nm), es necesario saber cuánto rota cada líquido a esta longitud de onda. Así como el índice de refracción de una sustancia depende de la longitud de onda, también la rotación óptica. A esta dependencia de la rotación óptica con respecto a la longitud de onda se le denomina dispersión óptica rotatoria (por sus siglas en inglés, Optical Rotatory Dispersion “ORD”). Ya alrededor de 1900 Drude sugirió una ecuación para describir ORD normal. Cada transición electrónica contribuye con un término de la ecuación (Barron, 2004):

$$[\alpha]_\lambda = \sum \frac{K_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (61)$$

donde λ_i es la longitud de onda de la transición electrónica de orden i (máxima absorción) y K_i es una constante que es proporcional al dicroísmo circular de la i -ésima transición.

Sin embargo se ha observado que varios espectros de ORD de sustancias en el visible obedecen a la ecuación simplificada de Drude:

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_c^2}, \quad (62)$$

donde A y λ_c son constantes empíricas. Por tanto:

$$[\alpha]_{\lambda} \lambda^2 = \lambda_c^2 [\alpha]_{\lambda} + A. \quad (63)$$

Para el caso del (R)-Limonene, despejando A de la Ec. (62), obtenemos que:

$$A = 2.19 \times 10^{-10} m.$$

Sustituyendo valores en la Ec. (63), tenemos que la rotación específica para el (R)-Limonene en el infrarrojo ($\lambda = 1550 \text{ nm}$) es de $[\alpha]_{1550\text{nm}} = 97.84^{\circ}$.

Para el caso del (S)-Linalool, despejando A de la Ec. (62), obtenemos que:

$$A = -3.42 \times 10^{-11} m.$$

Sustituyendo valores en la Ec. (63), tenemos que la rotación específica para el (S)-Linalool en el infrarrojo ($\lambda = 1550 \text{ nm}$) es de $[\alpha]_{1550\text{nm}} = -15.07^{\circ}$.

Con estos valores como puntos de referencia, se procede a calcular la rotación específica obtenida por el método experimental, utilizando la ec. (41):

Para el caso con (R)-Limonene:

$$[a] = \frac{\alpha}{(c)(l)} = \frac{4^{\circ}}{(.842 \text{ g/ml})(0.05 \text{ dm})} = 95.01^{\circ} (\text{g/ml})^{-1} (\text{dm})^{-1},$$

Para el caso con (S)-Linalool:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{(c)(l)} = \frac{-1^\circ}{(.995 \text{ g/ml})(0.05 \text{ dm})} = -20.10^\circ (\text{g/ml})^{-1} (\text{dm})^{-1},$$

A partir de la comparación entre los valores obtenidos experimentalmente y los establecidos en la hoja de datos, concluimos que el arreglo experimental de la figura 12a y la metodología utilizada permiten la medición de la actividad óptica de muestras líquidas.

Capítulo 4 Evaluación de la birrefringencia de fibras de núcleo líquido isótropo

Para que exista transmisión en una fibra óptica es necesario cumplir con el principio de reflexión interna total, pero para el caso en el que se tiene un núcleo líquido, las condiciones cambian. En este capítulo se muestra el proceso de llenado de la fibra hueca, el control implementado para contrarrestar las fuentes externas de ruido que afectan la medición (temperatura y vibraciones), y se expone el resultado de la evaluación de la birrefringencia de una muestra con un núcleo líquido isótropo.

4.1 Guiado de la luz por medio de reflexión interna total

La operación de la fibra óptica se basa en el principio de reflexión interna total. La Figura 30 muestra este principio. Ocurre cuando una onda que se propaga por un medio (índice de refracción n_1) incide sobre la frontera de otro medio (índice de refracción n_2) a un ángulo, que medido con respecto a la normal a la superficie, resulta mayor que el ángulo crítico.² Cuando la onda cruza la frontera entre dos materiales con índices de refracción diferentes es parcialmente refractada en la superficie límite, y parcialmente reflejada [Fig.30.a)]. Si el ángulo de incidencia es igual al ángulo crítico, la luz se desplaza a lo largo de la frontera [Fig. 30.b)]. Cuando el ángulo de incidencia es mayor que el ángulo crítico (es decir, la dirección de propagación se encuentra más cerca de ser paralela a la frontera), la luz experimenta reflexión interna total [Fig. 30.c)]. En una fibra óptica, la condición de índices que debe cumplirse para tener reflexión interna total es ($n_1 > n_2$), y la diferencia entre los índices de refracción del núcleo y la cubierta es aproximadamente $\Delta n \geq 0.01$.

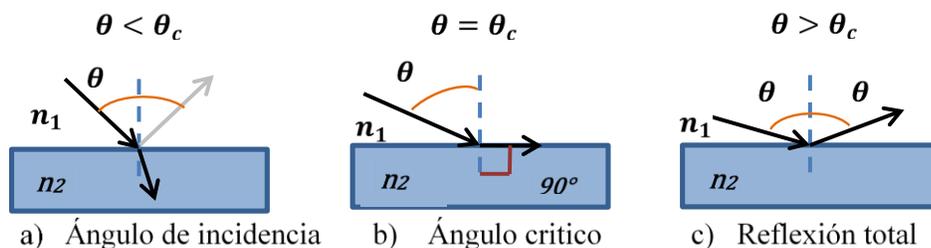


Figura 30. Esquema representativo del principio de reflexión interna total.

² El ángulo crítico es el ángulo de incidencia por encima del cual se produce la reflexión interna total.

El ángulo crítico está dado por:

$$\theta_c = \arcsen\left(\frac{n_2}{n_1}\right), \quad (64)$$

En una fibra óptica, los rayos incidentes con ángulos superiores al ángulo de aceptación (θ_a) ingresan en la fibra, pero se guían sólo una distancia corta (Teich, 1991). Solo los rayos que se encuentren dentro del cono de aceptación serán guiados a través de la fibra óptica, observe la figura 31. El parámetro asociado al cono máximo de luz que se guía por la fibra por reflexión interna total es la apertura numérica (NA). Este parámetro describe la capacidad de recolección de luz de la fibra, y está dado por la siguiente relación (Espitia, 2007):

$$NA = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}, \quad (65)$$

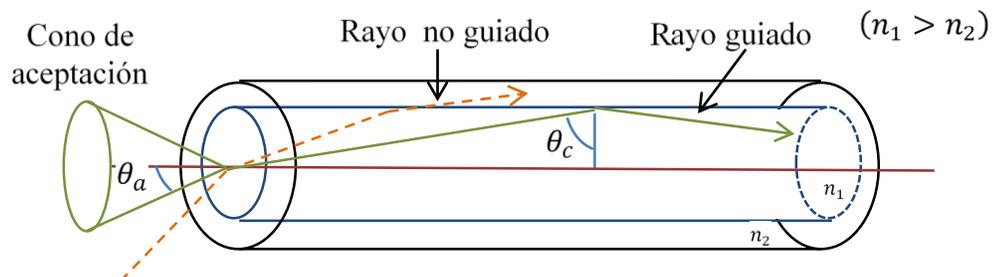


Figura 31. Diagrama del guiado de rayos dentro del cono de aceptación de una fibra óptica.

Por lo tanto el ángulo θ_a que define el cono de aceptación queda expresado por:

$$\theta_a = \arcsen(NA). \quad (66)$$

4.2 Proceso de llenado del capilar

La capilaridad es una propiedad de los fluidos que depende de su tensión superficial, la cual, a su vez, depende de la cohesión del líquido y le confiere la capacidad de subir o bajar por un tubo capilar, observe la figura 32 (Koshkin & Shirkévich, 1975)

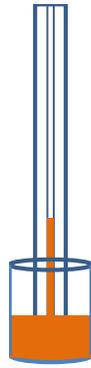


Figura 32. Diagrama que representa el llenado del microtubo por capilaridad.

Un líquido sube por un tubo capilar debido a que la fuerza intermolecular o cohesión intermolecular entre sus moléculas es menor que la fuerza de adhesión del líquido con el material del tubo (observe la figura 33a). El líquido sigue subiendo hasta que la tensión superficial es equilibrada por el peso del líquido que llena el tubo (observe la figura 33b). Éste es el caso del agua, y esta propiedad es la que regula parcialmente su ascenso dentro de las plantas, sin gastar energía para vencer la gravedad.

Sin embargo, cuando la cohesión entre las moléculas de un líquido es más potente que la adhesión al capilar, como el caso del mercurio, la tensión superficial hace que el líquido descienda a un nivel inferior y su superficie es convexa (observe la figura 33c).

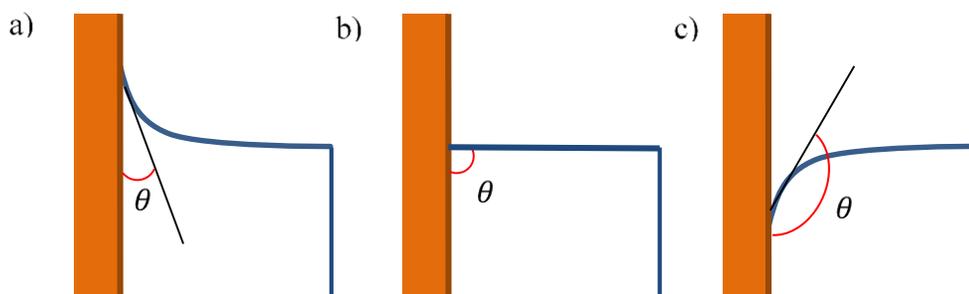


Figura 33. Diagrama esquemático que representa los efectos de la capilaridad dependiendo de las fuerzas de cohesión y adhesión.

Para conocer la altura a la que subirá el líquido por el capilar, se hace uso de la Ley de Jurin (Koshkin & Shirkévich, 1975):

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho gr} \quad (67)$$

dónde:

$h \rightarrow$ Altura de la columna líquida [m], $g \rightarrow$ Aceleración de la gravedad [m/s^2]
 $\gamma \rightarrow$ Tensión superficial [N/m], $r \rightarrow$ Radio del núcleo [m],
 $\rho \rightarrow$ Densidad del líquido [kg/m^3] $\theta \rightarrow$ Ángulo de contacto.

4.2.1 Verificación de llenado del microtubo

El arreglo utilizado para verificar el llenado del microtubo con líquido isótropo se muestra en la figura 34a. Debido a la absorción de la muestra se usó como fuente de iluminación un láser de argón, que tiene una potencia mayor. El haz de luz se acopló a la fibra con un microobjetivo.

En este arreglo se muestra a la fibra sobre una montura ajustable en (x, y, z) con un microobjetivo de $10x$. Se alineó el microobjetivo y se modificó la distancia a lo largo del eje z , hasta lograr un acoplamiento que permitió observar luz a la salida de la fibra. Posteriormente, se verificó que el haz de luz emergente era luz guiada por reflexión interna total. Esto se llevó a cabo doblando el extremo de la fibra a 90° aproximadamente. Si el microtubo se encuentra completamente lleno la luz se guiará por reflexión interna total y se observará luz a la salida de la fibra (observe la figura 34b), de esta manera se estimará la longitud del microtubo que se encuentra llena de líquido. De lo contrario si el microtubo no se llena totalmente, por el principio de diferencias de índices de refracción la luz no se guiará a lo largo del microtubo.

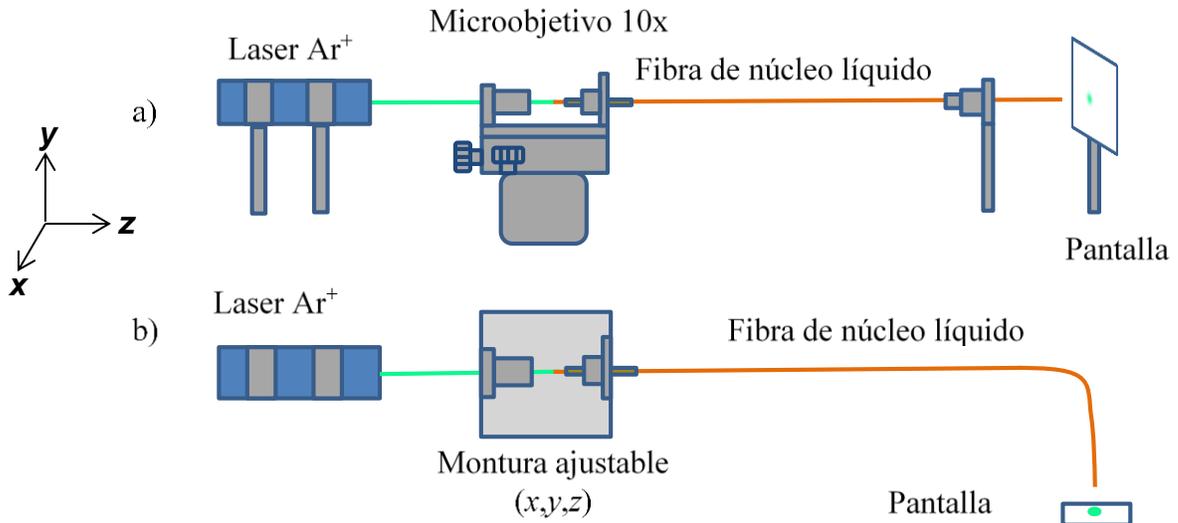


Figura 34. a) Acoplamiento con el láser de argón. b) Verificación de llenado por medio de reflexión interna total (Vista superior).

4.3 Inserción de la muestra en el arreglo polarimétrico

Con el fin de asegurar un buen acoplamiento con la luz infrarroja se procedió a empalmar conectores con fibra SMF-28 a los extremos del microtubo, la contribución de cambio del estado de polarización por un tramo recto corto (~ 15 cm) de fibra SMF-28, puede considerarse despreciable, por lo que se consideró la mejor opción.

Para llevar a cabo esto, se realizaron las siguientes actividades:

1. Se preparó un microtubo de 1.5 m, se cortaron los extremos, se desforró y se aseguró que las caras del microtubo fueran planas, se dejó rellenar por capilaridad.
2. Se acopló el haz de un láser He-Ne con el microtubo. Donde se vio la mancha final se cortó, para asegurar que ese tramo estuviera relleno.
3. Utilizando una empalmadora de la marca Fitel modelo S178, se empalmó el microtubo relleno con un tramo corto de fibra óptica SMF-128 conectorizada, con la finalidad de facilitar el acoplamiento de la luz infrarroja a través de los conectores del tipo FC. Para esto se modificaron algunos parámetros del

programa ya definido para el empalme de fibras SM–SM. Se hicieron varias pruebas hasta encontrar los valores de dichos parámetros que permiten obtener un empalme aceptable.

4. Al empalmar un extremo, se acopló el haz de un láser de He-Ne por medio de una montura (x, y, z) y se observó un patrón en forma de anillos a la salida de la fibra.
5. Posteriormente se utilizó un diodo láser, sintonizado a 1550 nm , con una potencia de 12 dBm (15.8 mW), e igualmente se midió su transmitancia usando el analizador de espectro óptico y se obtuvieron -21 dBm ($7.94\text{ }\mu\text{W}$).
6. Una vez medida la transmitancia, se procedió a empalmar el otro extremo del microtubo y se obtuvieron -46 dBm ($2.5 \times 10^{-8}\text{ W}$).

4.3.1 Control de agentes externos (temperatura, ruidos y vibraciones)

Una vez empalmo el microtubo con los conectores se procedió a aislarla de agentes externos como la temperatura, ruidos y vibraciones (obsérvese figura 35), para esto se metió la muestra dentro de un tubo de CPVC, utilizando conectores de tipo “T”, coples para CPVC y pegamento, se recortó de modo que empatara con la longitud de la muestra; una vez realizado esto, se procedió a llenar el tubo con agua a temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$). Se colocó la muestra aislada en el arreglo óptico.



Figura 35. Fibra de núcleo líquido aislada contra agentes externos (temperatura, ruidos y vibraciones) dentro de un tubo de CPVC.

4.3.2 Efecto de la temperatura en los parámetros de guiado

Con el fin de preservar el guiado, la fibra está formada por un núcleo cilíndrico rodeado de una cubierta con un índice de refracción menor. La diferencia entre los índices de refracción del núcleo y la cubierta es por lo general $\delta n \geq 0.01$ (aproximación de guiado débil). En este trabajo $\delta n \approx 0.05$.

Debido a la simetría cilíndrica de la fibra, la luz que incide sobre la cara de entrada y satisface la condición de ángulo crítico sobre la cara lateral, forma un cono llamado cono de aceptación, que muestra claramente que todos los rayos dentro de éste, serán confinados con éxito dentro de la fibra.

Cabe señalar que en un vidrio la disminución del índice de refracción asociado a un cambio en la temperatura de un grado centígrado, cuando se tiene una temperatura inicial alrededor de $\sim 21^\circ\text{C}$, es aproximadamente de $\sim 10^{-5}$ unidades de índice de refracción por grado Celsius (Jewell *et. al.*, 1991); mientras que en un líquido el cambio es mayor (4×10^{-4} a 10^{-3}) (Verkouteren and Leigh, 2000) (Thormählen *et. al.*, 1985). En la fibra óptica, cuando el núcleo se ilumina, el líquido se calienta y su índice de refracción disminuye por lo que el cono de aceptación se reduce y parte de la luz se fuga. En nuestro caso este calentamiento lo produce la luz que viaja por la fibra de microtubo de tal forma que las reflexiones no siguen un mismo camino (una misma dirección de propagación), debido a que la temperatura no está distribuida uniformemente a lo largo de fibra (Fig. 36). Esto ocasiona que el índice de refracción efectivo se modifique en forma continua, transformándose de acuerdo al tiempo en el que la muestra ha permanecido iluminada.

La birrefringencia (Δn) en una fibra óptica se define en términos de los índices de refracción efectivos para los dos eigenmodos de polarización:

$$\Delta n = n_s - n_f, \quad (68)$$

donde n_s y n_f corresponden a los índices de refracción para las polarizaciones asociadas al eje lento y al eje rápido, respectivamente.

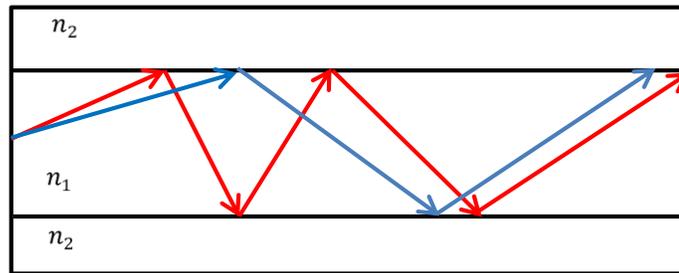


Figura 36. Propagación de rayos en una fibra óptica, afectada por variaciones en la temperatura (rojo), sin afectaciones de temperatura (azul).

4.4 Caracterización de la birrefringencia de una fibra de núcleo líquido isótropo

Para llevar a cabo la caracterización de la birrefringencia de una fibra de núcleo líquido isótropo implementando la técnica de barrido espectral es necesario utilizar el arreglo mostrado en la figura 12b, cuando se varía en forma continua el ángulo azimutal del estado de polarización lineal de entrada, haciendo girar el polarizador lineal, se esperaba que al ser éste un líquido isótropo mantuviera la polarización lineal incidente. Pero esto no sucedió. En la figura 37 se aprecia como el estado de polarización no se mantiene y la trayectoria generada al variar el SOP lineal de entrada desde 0 hasta 180° usando incrementos de 10° , no corresponde a un círculo mayor, debido a que la ecuación de transformación es:

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{M}(t)\mathbf{E}_{in} \quad (69)$$

donde la matriz de birrefringencia $\mathbf{M}(t)$ depende del tiempo. A cada instante de tiempo que se tomaban los parámetros de stokes

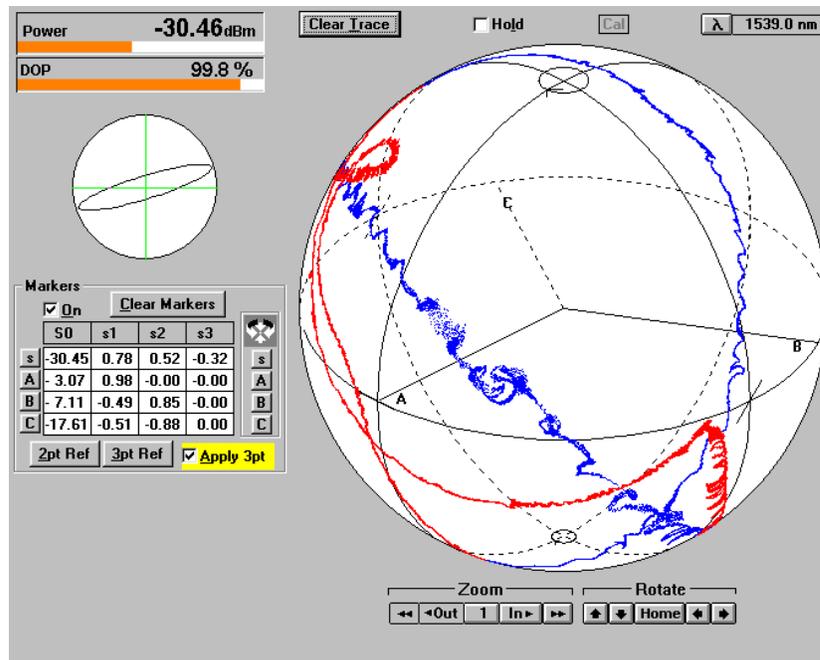


Figura 37. Trayectoria obtenida al realizar un barrido 360° del ángulo azimutal de entrada en una fibra con líquido isotrópico con polarización lineal de entrada, muestra (~12 cm).

Al iluminar la muestra por un periodo largo (~4 horas) antes de iniciar las mediciones se obtuvieron mejores resultados cuando se varió el ángulo azimutal del SOP lineal de entrada (0 a 180°), como puede observarse en la figura 38. Experimentalmente se observó que el SOP de salida era más estable al sumergir la fibra en agua, de tal manera que éste tendía a formar un círculo mayor. Sin embargo, se apreciaba que el grado de polarización (por sus siglas en inglés DOP) variaba considerablemente con el ángulo azimutal de entrada, debido a la dependencia temporal de la matriz de birrefringencia.

En general, el estado de polarización de salida no es predecible, varía con el tiempo. Consideramos que este comportamiento se podría aprovechar para generar una variación azarosa del estado de polarización de la señal.

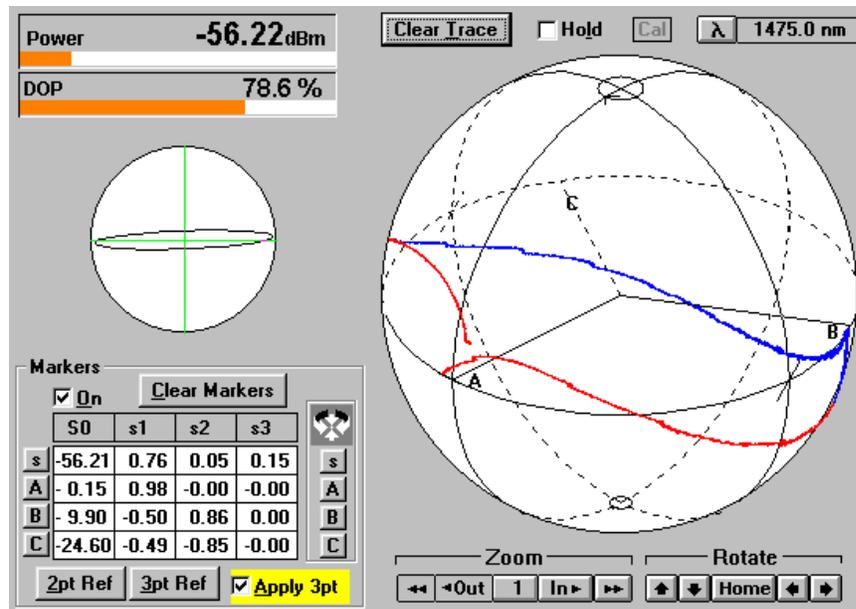


Figura 38. Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada para una fibra con líquido isotrópico con polarización lineal de entrada, muestra (~7 cm) sumergida en agua.

Capítulo 5 Caracterización de la birrefringencia de fibras de núcleo líquido quiral

En este capítulo se muestra el resultado de la evaluación de la birrefringencia de muestras quirales, el control implementado para contrarrestar los ruidos externos que afectan a la medición (temperatura y vibraciones), y se hace una comparación entre el estado de polarización de salida del ambos líquidos quirales con el isótropo.

5.1 (R)-Limonene

Para la fibra con (R)-Limonene en el núcleo, se esperaba que al poseer este líquido un centro quiral, concretamente un carbono asimétrico, se presentaría un giro a la derecha debido a que este estereoisómero presenta esta característica.

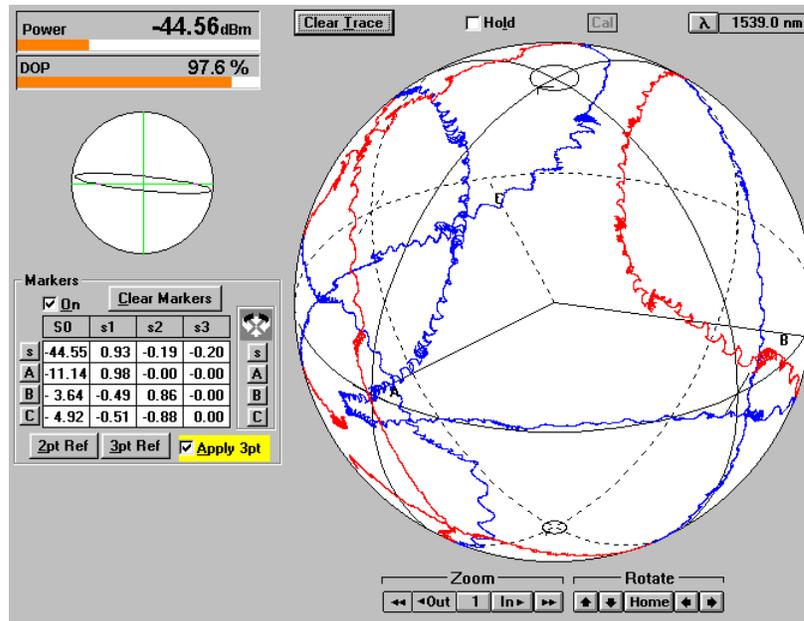


Figura 39. Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada para una fibra con (R)-Limonene con polarización lineal de entrada, muestra (~12 cm).

Se implementó el arreglo de la figura 12b, se varió en forma continua el ángulo azimutal del estado de polarización lineal de entrada, midiendo el estado de polarización de salida y se obtuvo que éste no coincidía con el de un círculo mayor como puede verse en la figura 39. Mientras se realizaban las mediciones era posible apreciar como el

estado de polarización no se mantenía estable en ningún momento, en este caso los cambios se debían a la temperatura tanto del exterior como la de su núcleo.

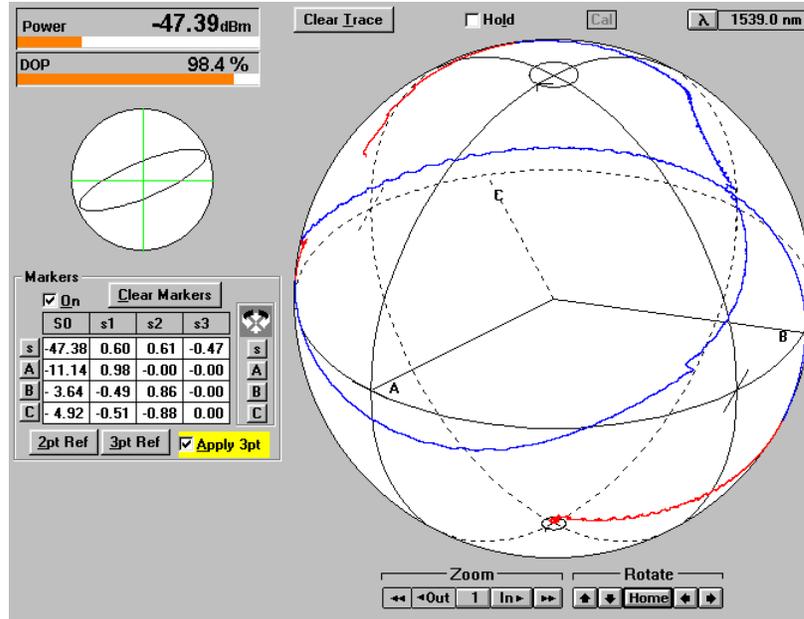


Figura 40. Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada para una fibra con (R)-Limonene con polarización lineal de entrada, muestra (~7 cm) expuesta a la luz láser por ~4 horas.

Se realizaron pruebas reduciendo la longitud de la muestra, pensando que la luz recorrería una menor distancia y a su vez se estabilizaría la temperatura del núcleo con mayor rapidez (Zografopoulos and Kriezis, 2006), lo que aportó una pequeña mejora en cuanto a la trayectoria del estado de polarización de salida. Sin embargo el estado de polarización seguía inestable. Sólo hasta que la muestra quedó expuesta a la luz láser por un lapso de 4 horas aproximadamente, sin perturbaciones de temperatura del exterior (las mediciones se realizaron a media noche, ~20° C) y evitando las vibraciones, se procedió a medir el SOP de salida y al hacer el barrido se vio como la trayectoria tenía menos variaciones (Figura 40). Para repetir estas condiciones nuevamente, fue necesario aislar la muestra, tal como se hizo con el líquido isótropo. La muestra corta con (R)-limonene se colocó dentro de una cámara de agua como se representa en la figura 35.

Al sumergir el microtubo con (R)-Limonene en agua, el estado de polarización tardaba muy poco tiempo en estabilizarse, se cree que éste se estabilizaba hasta que el agua que se encontraba en el interior del tubo de CPVC se dejaba de mover. Bajo estas condiciones era posible llevar a cabo la medición del SOP de salida, obteniéndose trayectorias más definidas, como la que se observa en la figura 41.

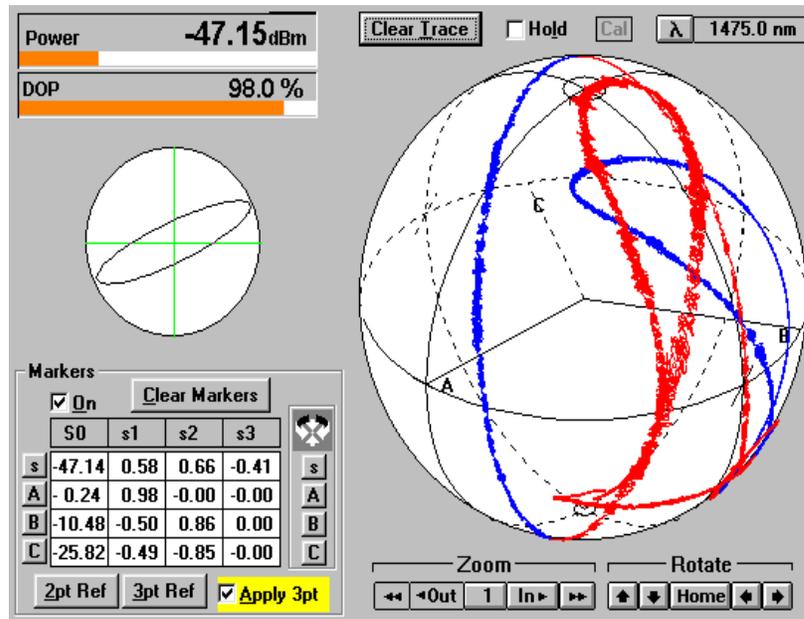


Figura 41. Trayectoria obtenida al realizar un barrido de 360° del ángulo azimutal de entrada para una fibra con (R)-Limonene con polarización lineal de entrada, muestra (~7 cm) sumergida en agua.

5.2 (S)-Linalool

Se implementó el arreglo de la figura 12b, se varió en forma continua el ángulo azimutal del estado de polarización lineal de entrada, midiendo el estado de polarización de salida. Al realizar las mediciones con la muestra de fibra con (S)-linalool, el estado de polarización de salida se comportaba de manera similar que con el limonene (no se estabilizaba), con esto era imposible evaluar la actividad óptica del líquido (véase figura 42). De igual forma se construyó una nueva muestra con una longitud menor (~7cm) y se protegió contra agentes externos (temperatura y vibraciones) implementando el arreglo experimental de la figura 35. A diferencia del limonene, este líquido se estabilizaba más rápido (~15 segundos, atribuimos esto a que este líquido es visualmente más viscoso que el limonene).

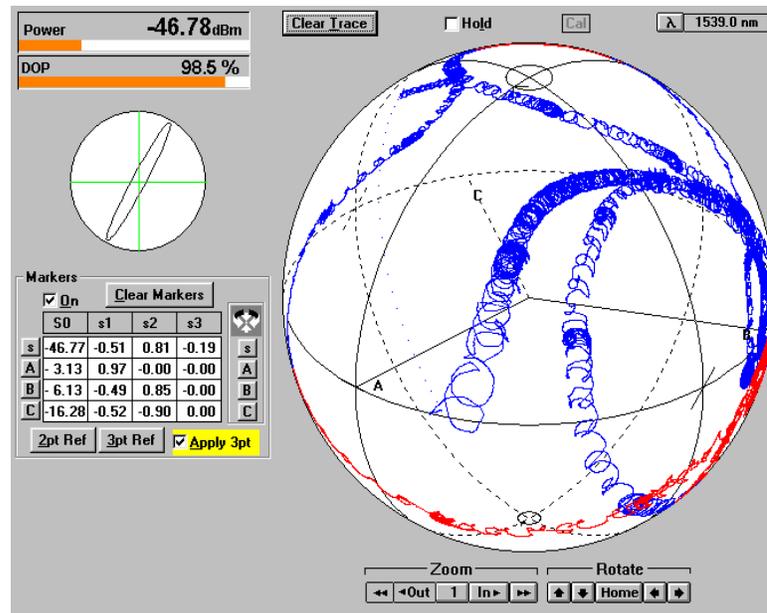


Figura 42. Trayectoria obtenida al realizar un barrido 360° del ángulo azimutal de entrada en una fibra con (S)-Linalool con polarización lineal de entrada, muestra (~12 cm).

Al sumergir la fibra con (S)-Linalool y variar el ángulo azimutal de entrada por medio del polarizador, se obtuvo que la trayectoria que describe al estado de polarización de salida tendía a formar un círculo (mal definido), sin embargo este no se formó del todo (Figura 43).

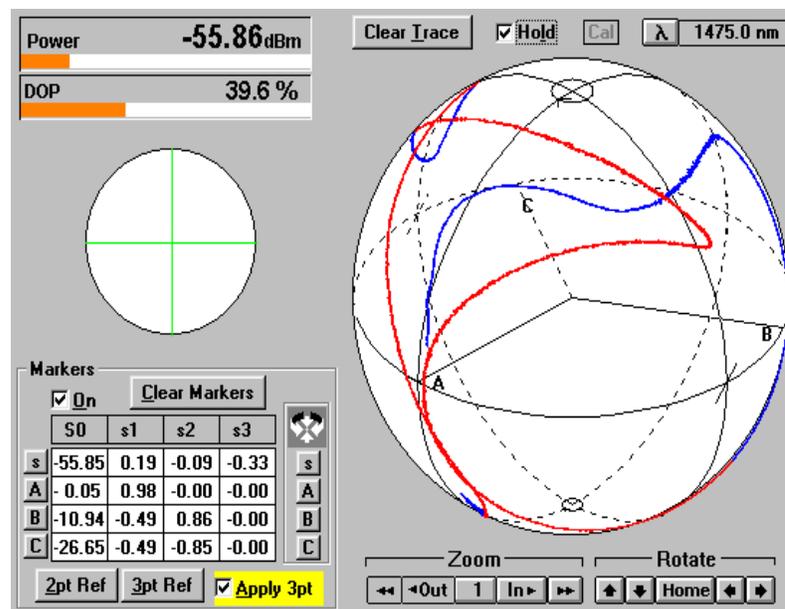


Figura 43. Trayectoria obtenida al realizar un barrido 360° del ángulo azimutal de entrada en una fibra con (S)-Linalool con polarización lineal de entrada, muestra (~7 cm) sumergida en agua.

5.3 Discusión

Del experimento implementando el microtubo (figura 12b) es preciso mencionar que los resultados experimentales indican que para longitudes cortas de muestras (de núcleo líquido quiral e isotrópico) las trayectorias del estado de polarización de salida mejoraron (asemejándose a círculos perfectos). Estos resultados se atribuyen a que la distancia que recorre la luz en el líquido es menor. En este caso el número de reflexiones es menor, y la temperatura tiende a estabilizarse a lo largo de la muestra con mayor rapidez. También contribuye a esta respuesta el aislamiento de la muestra utilizando una cámara de agua para estabilizar la temperatura y amortiguar las vibraciones mecánicas y/o acústicas que pudieran transmitirse por el aire. Cabe señalar que Cox et al. 2006, midieron la rotación óptica de una fibra HC-MOF (hollow core - multimode optical fiber) rellena con un líquido quiral, usando un polarímetro nulo con una fuente de luz a 589nm y observaron una rotación de 26.5° con un margen de error de $\pm 3^\circ$ para una fibra con una longitud de 5cm . Estos autores contrastaron sus resultados con el método tradicional de una cubeta óptica, obtuvieron una rotación de $\sim 23^\circ$. Para justificar la diferencia propusieron que la fibra podría ser birrefringente o que tal vez estuviera torcida. Trataron, sin éxito, de evaluar la birrefringencia de la fibra sin el líquido quiral, finalmente propusieron, para un trabajo futuro, repetir el experimento usando una fibra monomodo. No mencionan si se presentaron anomalías causadas por la temperatura o alguno otro factor externo, o si controlaron algún factor externo (temperatura, vibraciones acústicas o mecánicas). De acuerdo con su método, la medida de la rotación óptica fue obtenida de manera manual (rotando el analizador) y mediante observación visual, lo que ocasionó un incremento en el margen de error.

En este estudio, al comparar las trayectorias del SOP de salida de los líquidos quirales con la del líquido isotrópico es posible apreciar que para ambos tipos, el estado de polarización de salida no es predecible, ya que varía con el tiempo. Sin embargo, es posible obtener información de un solo círculo mayor. Esto tal vez no podría darnos una medida precisa del número de grados rotados, como se ha reportado en la literatura (Cox et al., 2006) (Poladian, 2011) (Zografopoulos and Kriezis, 2006) pero sí el sentido hacia donde está girando la luz. Este resultado es útil ya que en la práctica, lo

importante para los laboratorios es establecer si el material es dextrógiro o levógiro, debido a que en la industria farmacéutica, la elaboración de los medicamentos se basa en moléculas quirales, ya que un enantiómero puede tener un efecto benéfico en el organismo y por o contrario, la otra forma enantiomérica puede ser dañina o simplemente no causar efecto alguno.

Conclusiones

En lo que respecta a la investigación de este trabajo, de los objetivos propuestos y los experimentos realizados se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Se desarrolló la metodología para rellenar un capilar de vidrio de sílice (diámetro interno de $8 \mu m$ y un diámetro externo de $148 \mu m$) con sustancias ópticamente activas para que en conjunto funciona como una fibra óptica monomodo.
2. Se evaluó la quiralidad del (R)-Limonene y (S)-Linalool por medio de una cubeta óptica y se realizó el cálculo de la rotación óptica para una longitud de onda de 1550 nm debido a que no se encontraban registros en esta longitud de onda del espectro óptico y se verificó la calidad de estas medidas utilizando un líquido isótropo.
3. Se demostró matemática y numéricamente que la influencia de una incidencia no normal sobre la transmitancia de las componentes del vector de campo eléctrico, produce un cambio en el ángulo azimutal del haz emergente. Para ello se usó la descripción utilizada para calcular los coeficientes de Fresnel.
4. Se obtuvo que tanto para muestras de fibra con líquido isótropo y quiral, el estado de polarización de salida no es predecible, debido a que el calentamiento inducido por la luz hace que su birrefringencia sea función del tiempo. Sin embargo, debe ser posible definir el giro (dextro o levo) del estereoisómero medido.
5. Los resultados parciales de esta tesis fueron aceptados para su publicación en LVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Física y el XXIX Encuentro Nacional de Divulgación Científica, con el trabajo titulado "Cambio aparente en el ángulo azimutal debido a una incidencia no

normal” y en Latin America Optics & Photonics Conference (LAOP 2014) auspiciada por la Optical Society (OSA), con el trabajo titulado “Polarization performance of a liquid core fiber”.

Referencias bibliográficas

- Barron, L. D. (2004). *Molecular Light Scattering and Optical Activity*. (Vol. 2). Cambridge University Press.
- Beltrán, A. G. (2007). *Automatización del procedimiento de caracterización de la birrefringencia de fibras ópticas monomodo dopadas con erbio*. Tesis maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, B.C. 56pp
- Harry G. Brittain. *Applications of chiroptical spectroscopy for the characterization of pharmaceutical compounds*. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis 17, no. 6 (1998): 933-940.
- Chemistry, O. F. (2013). The Merck Index. Recuperado de: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=115-95-7>
- Collett, E. (1992). *Polarized light: fundamentals and applications*. Optical Engineering, New York: Dekker, | c1992, 27,65 pp.
- Cox, F. M., Argyros, A., and Large, M. (2006). *Liquid-filled hollow core microstructured*. Sydney: Optics Express. 14(9), 4135-4140 pp.
- García, P. (s.f.). *Blogspot*. Recuperado de: <http://pilargarciafq.blogspot.mx/2012/09/capilaridad.html>
- Notas de aplicaciones de optoelectronica en medicina (s.f.). Recuperado de : <http://profesores.fi-b.unam.mx/NATANAEL/docs/notas/C4-Guias%20de%20onda.pdf>
- I., K. N., and Shirkévich, M. G. (1975). *Manual de Física Elemental*. Editorial Mir.
- Jewell, J., Askins, C., and Aggarwal, I. (1991). *Interferometric method for concurrent measurement of thermo-optic and thermal expansion coefficients*. Applied optics, 30(25), 3656-3660.
- Jones, R. C. (1948). *A new calculus for the treatment of optical systems*. VII. Properties of the N-matrices. JOSA, 38(8), 671-683.
- Kikuchi, K., and Okoshi, T. (1983). *Wavelength-sweeping technique for measuring the beat length of linearly birefringent optical fibers*. Opt. Lett. Optics letters, 8(2), 122-123.

- Kliger, D. S., Lewis, J., and Randall, C. (1990). *Polarized Light in Optics and Spectroscopy*. San Diego: Academic Press, Inc. 59-62 pp.
- Pérez, J. G., and Arnal Gil, P. (1991). *El modelo de la esfera de Poincaré: Representación de medios materiales*. Logroño. Zubía, (9), 9-17
- Poladian, L. S. (2011). *Pure chiral optical fibres*. Optics express. 19(2), 968-980.
- Teich, B. E. (1991). *Fundamentals of Photonics*. J. Wiley and Sons. Canada, Wiley Interscience, 556 pp.
- Tentori, D., Ayala Díaz , C., and Treviño Martínez, F. (2008). *Evaluación de la birrefringencia de una fibra óptica monomodo usando el método de barrido espectral, Estudio comparativo de dos metodologías*. Simposio de Metrología 2008.
- Thormählen, I., Straub, J., and Grigull, U. (1985). *Refractive index of water and its dependence on wavelength, temperature, and density*. Journal of physical and chemical. 14(4), 933-945 pp.
- Treviño-Martínez, F., Tentori, D., and Ayala Díaz, C. (2005). *Birefringence assessment of single-mode optical fibers*. 13(7), 2556-2563 pp.
- Zografopoulos, D. C., and Kriezis, E. (2006). *Tunable Highly Birefringent Bandgap-Guiding*. Journal of Lightwave Technology, 24(9), 3427 pp.

Anexo

Diodo Láser Fabry Perot de 1475nm, Anritsu modelo AF4B112AA75L

La potencia que entrega el diodo láser sintonizable utilizado en el arreglo mostrado en la figura 12, es inferior a -6 dBm (0.251 mW), por lo que para trabajar con las muestras con núcleo quiral que presentan una absorción considerablemente mayor a la de las fibras monomodo estándar, se usó un dispositivo láser de la marca ANRITSU, centrado en 1475 nm ($\pm 15 \text{ nm}$), que entrega una potencia $\geq 3 \text{ mW}$. Este dispositivo se encuentra integrado en un paquete de tipo mariposa que cuenta con un diodo láser, un fotodiodo monitor, un termistor y un TEC (Thermoelectric Cooler). Observe la figura 44.

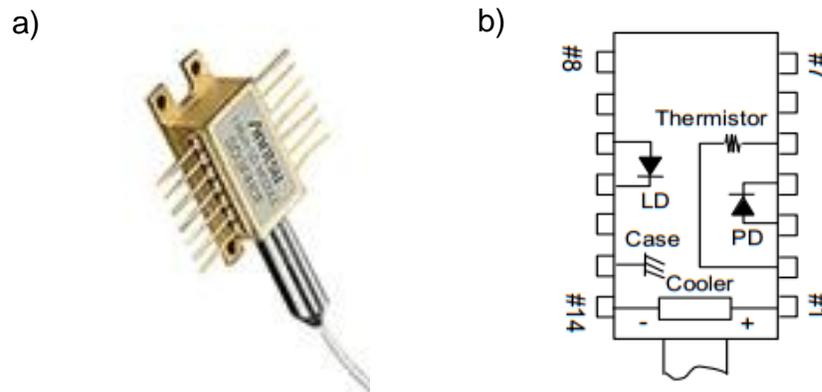


Figura 44. a) Forma física del dispositivo laser. b) Estructura interna.

Este dispositivo láser utiliza un termistor cuya resistencia es de $10 \text{ k}\Omega$ a una temperatura de operación de 25°C . Cuenta con un ancho espectral típico de 4 nm . Su potencia de emisión es de 120 mW para 500 mA de corriente; la corriente de umbral es de 25 mA ; su temperatura de operación (-20 a 75) $^\circ\text{C}$. Para que el TEC lleve al dispositivo a la temperatura de operación, es necesario introducir las constantes con los valores $C_1 = 1.1106$, $C_2 = 2.326$ y $C_3 = 1.153$, directamente al controlador, cuando el termistor de $10 \text{ k}\Omega$ que opera a 25°C .

En la tabla 3, se muestra el patillaje para llevar a cabo la conexión con la base del controlador.

Tomando en cuenta los parámetros y condiciones de operación del dispositivo, se procedió a caracterizar la emisión del diodo láser inyectando corriente en un rango 0 a 385 mA (máximo real del controlador) con incrementos de 5 mA. La figura 45, muestra la curva característica de potencia de emisión láser contra corriente suministrada.

Tabla 3. Configuración de los pines del integrado en la base del controlador.

Pin	Descripción
1	TEC (+)
2	Ánodo fotodiodo monitor
3	Cátodo fotodiodo monitor
4	Termistor
5	N/C
6	N/C
7	N/C
8	N/C
9	N/C
10	Ánodo diodo láser
11	Cátodo diodo láser
12	N/C
13	Tierra física
14	TEC (-)

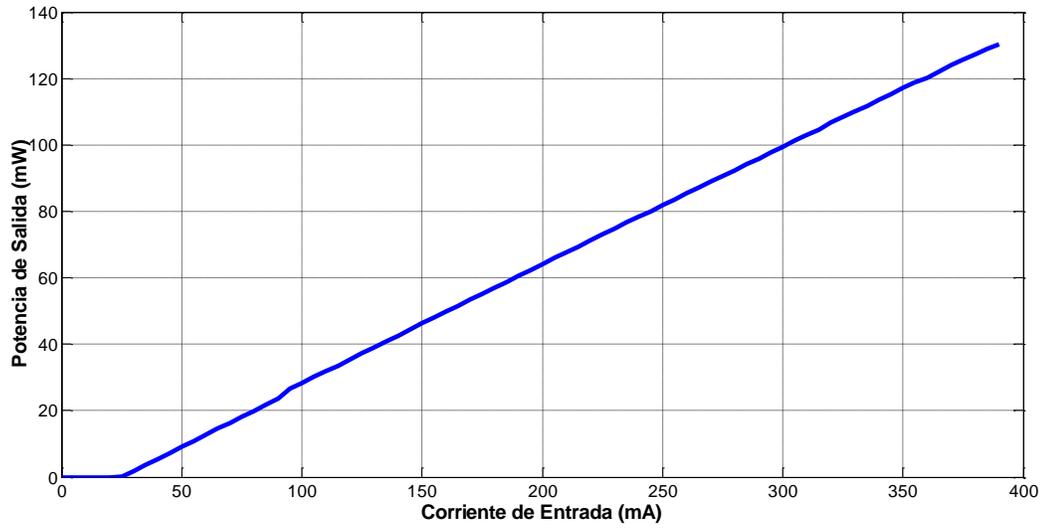


Figura 45. Cambio de la potencia de salida del diodo laser de 1475nm @ 25°C, al variar la corriente de alimentación.