



INAOE

**Instituto Nacional de Astrofísica,
Óptica y Electrónica**

**ESTRUCTURA DE BANDAS DE
ELASTÓMEROS COLESTÉRICOS
IMPRESOS**

Por

M.C. Paola María Mercedes Castro Garay

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de Doctora en Ciencias en la especialidad de Óptica en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

Supervisada por:

Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes

Dr. Rubén Ramos García

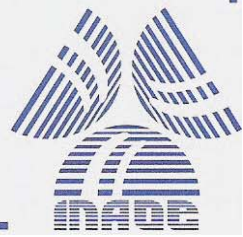
Tonantzintla, Puebla, Pue., México.

22 de febrero de 2008

©INAOE 2008

Derechos Reservados

La autora otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes.



**INSTITUTO NACIONAL DE
ASTROFÍSICA, ÓPTICA Y
ELECTRÓNICA**

**ESTRUCTURA DE BANDAS DE
ELASTÓMEROS COLESTÉRICOS
IMPRESOS**

Por

M.C. Paola María Mercedes Castro Garay

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el
grado de Doctor en Ciencias en la especialidad de
Óptica en el Instituto Nacional de Astrofísica y
Electrónica

Supervisada por:

Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes

Dr. Rubén Ramos García

Tonantzintla, Puebla, Pue., México,

22 de febrero de 2008

DEDICATORIA

A la memoria de mi padre y mis abuelos.
A mi madre por su comprensión y sus comidas,
a mis hermanas por su apoyo y cariño.
a mis sobrinos que adoro Miranda, América y Luis.
A los amigos que siempre están cerca.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis directores de tesis **Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes** y **Dr. Rubén Ramos García**, el apoyo, la confianza y el tiempo dedicado a mi persona.

Al **Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca** por sus valiosas sugerencias que me ayudaron a mejorar este trabajo.

A mis sinodales por aceptar ser parte de mi jurado y revisar mi trabajo: **Dra. Svetlana Mansurova**, **Dr. Adalberto Corella Madueño**, **Dr. Julio Cesar Ramírez San Juan**, **Dr. Carlos Gabriel Avendaño**, **Dr. Oscar Baldovino Pantaleón**, **Dr. José Alberto Olivares Lecona**, **Dr. Fabio Cuppo** y **Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz**.

Al **Dr. Alejandro Cornejo**, al **Dr. Jorge Castro**, al **Dr. Francisco Renero**, al **Dr. Javier Muñoz**, al **Dr. Sergio Vázquez** y la **Dra. Claudia Reyes** por brindarme incondicionalmente su apoyo y confianza.

Al **Dr. Roberto Murphy**, a la **M.C Martha Olmos**, a **Esther Montes**, a **Landy Ríos**, a **Fabiola Tecuanhuey** y **Rocio Rodas** de coordinación docente por su constante apoyo para realizar los trámites de titulación.

A **Jorge** y **Liliana** de la biblioteca por su amabilidad cuando solicitaba un libro.

Agradezco infinitamente a **CONACyT** por brindarme el apoyo económico para llegar a finalizar exitosamente este trabajo, sin su ayuda nunca hubiera podido alcanzar mis metas profesionales y personales.

Finalmente agradezco al **Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica**, especialmente al coordinador de óptica **Dr. Sergio Vázquez** por brindarme las condiciones necesarias para mi formación académica y profesional.

Índice

1	Introducción	1
2	Cristales Líquidos	7
2.1	Monoméricos	7
2.2	Clasificación	8
2.2.1	Nemáticos	8
2.2.2	Colestéricos	9
2.3	Poliméricos	11
2.3.1	Configuración de los Polímeros	11
2.3.2	Forma de los cristales líquidos poliméricos	14
2.3.3	Deformación de un elastómero quiral	18
2.3.4	Energía libre de los cristales líquidos elastómeros	18
3	Elastómero quiral sujeto a deformaciones	21
3.1	Extensión de un elastómero colestérico.	22
3.2	Elastómero colestérico impreso inmerso en un solvente	26
3.2.1	Contribución a la energía libre de Frank para la rotación del vector director sin deformación	28
3.2.2	Densidad de energía libre reducida o energía libre de Frank	31
4	El parámetro de orden quiral en función de la concentración de moléculas absorbidas	43

5	Propagación de ondas en medios helicoidales	54
5.1	Formulación de Marcuvitz	54
5.2	Propagación de una onda a través de un elastómero colestérico .	58
5.3	Transformación de Oseen	64
5.4	Óptica de un colestérico.	70
5.4.1	Relación de dispersión	71
5.4.2	Frecuencias de propagación fuera de la banda prohibida .	75
5.4.3	Frecuencias de propagación dentro de la banda prohibida	79
5.4.4	Coefficientes de reflectancia y transmitancia	81
5.5	Matriz de Transferencia y de Dispersión	83
6	Resultados	89
6.1	Incidencia normal.	90
6.2	Incidencia oblicua.	94
6.3	Reflectancias de capas delgadas de elastómeros colestéricos en presencia del solvente.	104
7	Conclusiones	115
	Índice de Figuras	

Resumen

El objetivo de este trabajo es proponer un método indirecto para caracterizar la fracción de volumen de moléculas absorbidas preferencialmente de cierta quiralidad, a través de los espectros de transmitancia y reflectancia durante un proceso de segregación quiral. Específicamente, estamos interesados en calcular la reflectancia y la transmitancia de la luz circularmente polarizada que incide oblicuamente y normalmente en un elastómero colestérico impreso, para diferentes valores del parámetro de orden quiral α . Adicionalmente estudiamos el comportamiento del espectro óptico correspondiente a un elastómero colestérico cuyo espesor es menor a quince veces el periodo de la hélice colestérica, inmerso en un solvente químico caracterizado por el parámetro de orden quiral α y variando la energía elástica. Para ello, hemos resuelto analíticamente la ecuación de equilibrio para encontrar la configuración adoptada por un elastómero colestérico impreso suponiendo diferentes valores del parámetro de orden quiral α . Este parámetro es función de la concentración de moléculas de la quiralidad preferencial absorbida de un solvente quiral donde el elastómero se ha sumergido previamente. Resolvemos las ecuaciones de Maxwell para encontrar la reflectancia y la transmitancia de la luz polarizada circularmente que incide sobre el elastómero colestérico en función del ángulo de incidencia y el parámetro de orden quiral. También resolvemos las ecuaciones de Maxwell variando el espesor del elastómero colestérico para valores menores a $3\mu\text{m}$ equivalente a 15 veces el periodo de la hélice colestérica.

Encontramos que al modificar el parámetro de orden quiral origina grandes variaciones en la amplitud de las bandas de reflexión y muy pocos cambios en el ancho de banda, por el contrario al variar el parámetro de energía elástica la amplitud de las bandas de reflexión se mantiene constante y lo que se modifica es su ancho de banda.

Abstract

Using the equilibrium configuration adopted by a cholesteric elastomer elongated by the influence of a uniaxial transverse stress, we calculate the solution of the boundary-value problem for the reflection and transmission of obliquely incident plane waves due to a finite elastomer slab. We find a left-handed thin reflection band immersed in a wider right-handed band reflection, when the elastomer is under a stress near to the critical value. Also, a deformation of the reflection band and the reduction of its bandwidth were obtained. These bandgap features suggest to design a finely tuning polarization-universal optical filter.

Capítulo 1

Introducción

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

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

Los nemáticos quirales están formados de moléculas rígidas anisotrópicas constituidas comúnmente por anillos de benceno enlazados fuertemente que se alinean en cierta dirección promedio por capas. Dicha dirección, llamada también eje óptico, va girando uniformemente al cambiar de capa de tal forma que los ejes largos de las moléculas trazan hélices cuyo eje es perpendicular a las capas. Los materiales STF son materiales sólidos anisotrópicos que se depositan en forma de vapor sobre un sustrato que se hace girar uniformemente durante el proceso de deposición de tal manera que adquieren la misma estruc-

tura de los nemáticos quirales. Los cristales líquidos elastómeros colestéricos combinan las propiedades elásticas de una goma con la anisotropía del cristal líquido. Cuando las moléculas rígidas de los mesógenos se adhieren a la cadena del polímero flexible, el cristal líquido abandona su apariencia turbia y toma la apariencia macroscópica de una estructura elástica translúcida. Particularmente, los elastómeros colestéricos impresos adquieren su quiralidad a partir de una estructura quiral inducida en lugar de moléculas quirales intrínsecas, es decir, se sumerge la cadena del polímero junto con las moléculas mesogénicas rígidas en un solvente quiral que da lugar a una quiralidad estructural de las moléculas nemáticas. La quiralidad permanece aún cuando el solvente quiral es eliminado y remplazado por un solvente no quiral. Una propiedad espectacular de los elastómeros colestéricos impresos es su capacidad de absorber y retener preferentemente moléculas de lateralidad izquierda o derecha a partir de un solvente racémico (que contiene moléculas de ambas quiralidades en la misma proporción) [5] [6]. Discutiremos más adelante esta propiedad.

Las investigaciones enfocadas al análisis de propiedades ópticas en medios con simetría quiral es muy amplia y relativamente reciente. Soluciones analíticas exactas para propagación axial en medios quirales convencionales, se conocen desde hace más de medio siglo [7] [8]. La característica fundamental de estos materiales es que muestran el fenómeno de la difracción circular de Bragg, según en la cual, a incidencia normal una onda plana polarizada circularmente de una lateralidad específica es altamente reflejada en un cierto intervalo de longitud de onda, mientras que una onda plana similar de lateralidad inversa es transmitida. Esta característica de filtrar y por lo tanto, discriminar una de las polarizaciones es propia de materiales de estructura quiral y es ampliamente utilizada en tecnología óptica [9].

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

tura quiral se rompe abruptamente. Muestras con un sólo defecto de torsión han recibido gran atención tanto teórica [10]-[17], como experimentalmente [18]- [21]. En estos trabajos se encuentra que un defecto en una estructura puede dar origen a un modo resonante dentro de la banda de reflexión, es decir, ondas estacionarias con una alta densidad de energía localizada en la proximidad del defecto, haciéndolos susceptibles de considerarse para el diseño de láseres con umbral de intensidad de activación bajo. Específicamente, se encuentran picos en espectros de transmitancia y reflectancia en función del ángulo de torsión, que a su vez caracteriza el cambio abrupto que rompe la periodicidad de la estructura quiral. Resultados similares se han encontrado para la propagación de ondas acústicas en sistemas quirales sólidos [22]-[24].

En estos trabajos el material no se distorsiona al propagarse el campo electromagnético a través de ellos por lo que se consideran láseres de baja intensidad, lo cual equivale a un régimen de propagación lineal. Existen trabajos en donde se consideran láseres cuya intensidad de energía es comparable con la energía elástica del material, esto puede dar origen a la propagación de paquetes de ondas no lineales y solitones que se desplazan por los colestéricos sin dispersarse y autoenfocándose debido al efecto Kerr local del medio[25]-[30]. Sin embargo, en este trabajo consideramos un régimen de propagación lineal en donde la densidad de energía del laser es despreciable, con respecto a la energía elástica del elastómero colestérico.

En la Ref [31] se observa un intervalo de longitud de onda, en el cual una de las componentes de la luz polarizada circularmente no se transmite (banda parcialmente prohibida). La transmitancia y la reflectancia de la luz pueden ser controladas al aplicar un campo eléctrico de corriente directa paralelo al eje de la hélice en materiales STF. Por lo tanto el dispositivo funciona como un interruptor óptico controlado eléctricamente en el que se puede generar un régimen de Bragg aún cuando el dispositivo no presenta banda prohibida en ausencia del campo eléctrico.

En la Ref [32] se propone un filtro de polarización universal basado sobre

torsiones periódicas, en el cual el vector director no rota uniformemente alrededor del eje de la hélice, sino oscila con respecto a cierta dirección siguiendo una modulación predeterminada. Bajo ciertas condiciones se puede obtener la misma estructura al someter a un elastómero quiral a esfuerzos transversales [33]. Para ambos sistemas se pierde la característica fundamental de materiales quirales estándar, es decir, ambas lateralidades de la polarización circular exhiben un ancho de banda similar y ninguna de ellas es inhibida.

El hecho que las configuraciones de los elastómeros colestéricos impresos sean susceptibles a la presencia de solventes quirales y racémicos abre la puerta no solamente a mecanismos de control químico de dispositivos ópticos sino también a un procedimiento óptico para determinar cuantitativamente el grado de segregación quiral realizada por un elastómero colestérico [34][35][4].

El interés de la separación de los compuestos químicos orgánicos por quiralidad se ha incrementado en la industria de alimentos, cosméticos y farmacéuticos[36]. La quiralidad es muy importante para la vida pues las biomoléculas son quirales, así por ejemplo la glucosa, que en una de sus conformaciones quirales existe como azúcar, mientras que su conformación quiral opuesta no puede ser usada como fuente de alimento.

En medicina los compuestos orgánicos son quirales y sus conformaciones quirales causan distintos efectos en los seres vivos. Por ejemplo, el Ritalin que en una de sus lateralidades previene la hiperactividad en los niños, mientras que en la otra conformación quiral no produce ningún efecto. Otro ejemplo es la Thailomide, que en una de sus conformaciones quirales cura enfermedades ocasionadas por el embarazo en humanos, mientras que en su conformación de lateralidad opuesta causa defectos de nacimiento.

El sentido del olfato también es sensible a la quiralidad, de esta manera nuestra nariz distingue moléculas de quiralidades opuestas como el olor a naranja y el olor a limón en dos lateralidades del compuesto carvone [37].

Esto ejemplifica el hecho de que la separación de moléculas por quiralidad es un proceso importante en la industria farmacéutica y bioquímica. En este

trabajo sugerimos un método de monitoreo óptico para determinar el grado de segregación de moléculas quirales obtenido usando un cristal líquido elastómero colestérico impreso.

En concreto, el objetivo de este trabajo es proponer un método indirecto para caracterizar la fracción de volumen de moléculas absorbidas preferencialmente de cierta quiralidad, a través de los espectros de transmitancia y reflectancia durante un proceso de segregación quiral. Específicamente, estamos interesados en calcular la reflectancia y la transmitancia de la luz circularmente polarizada que incide oblicuamente y normalmente en un elastómero colestérico impreso, para diferentes valores del parámetro de orden quiral.

En el capítulo 2 revisamos los conceptos de cristales líquidos y describimos las propiedades físicas que los caracterizan, en la primera sección estudiamos dos de sus fases, la nemática y la colestérica. En la sección subsecuente describimos las características de los polímeros e introducimos el concepto de cristales líquidos poliméricos. Analizamos las propiedades elásticas de los cristales líquidos poliméricos y deducimos la expresión para la energía libre que caracteriza al sistema haciendo uso de la formulación estadística y de la similitud que existe entre las cadenas de polímeros.

En el capítulo 3, encontramos la expresión para la energía libre y el tensor dieléctrico de un cristal líquido elastómero colestérico el cual ha sido deformado por un esfuerzo mecánico y por solvente.

En el capítulo 4 se hace una revisión de la relación del parámetro de orden quiral y la concentración de moléculas absorbidas preferencialmente de cierta quiralidad por un elastómero colestérico impreso.

En el capítulo 5 iniciamos el estudio de una onda electromagnética que incide sobre un elastómero colestérico y determinamos las condiciones de frontera. Con la transformación de Oseen y en la representación de Marcuvitz resolvemos las ecuaciones de Maxwell. La representación de Marcuvitz permite representar las componentes tangenciales (al eje de la hélice del elastómero) de los campos electromagnéticos, en términos de las componentes longitudinales

de los mismos. Con estas herramientas encontramos la matriz de dispersión y los correspondientes coeficientes de transmitancia y reflectancia.

En el capítulo 6 calculamos la estructura de bandas del elastómero colestérico distorsionado por el parámetro de orden quiral y el parámetro relacionado con la energía elástica. Finalmente, en el capítulo 7 mostramos las conclusiones.

Capítulo 2

Cristales Líquidos

2.1 Monoméricos

En este capítulo revisamos los conceptos de cristales líquidos y describimos las propiedades físicas que los caracterizan, en la primera sección estudiamos dos de sus fases, la nemática y la colestérica. En la sección subsecuente describimos las características de los polímeros e introducimos el concepto de cristales líquidos poliméricos y analizamos sus propiedades. Además deducimos la expresión de la energía libre elástica para los cristales líquidos poliméricos, haciendo uso de la similitud de la caminata aleatoria con la cadena polimérica [38].

Los cristales líquidos fueron descubiertos en 1888 por el botánico austriaco F. Reinitzer y el cristalógrafo alemán F. Lehmann mientras investigaban ciertos ésteres del colesterol. A grandes rasgos podemos describir los cristales líquidos como una mesofase, un estado intermedio entre el estado sólido y el estado líquido; esta mesofase tiene en común con los sólidos que sus moléculas tienden a orientarse respecto a cierta dirección, lo que se conoce como orden orientacional, sin embargo, las moléculas en los cristales líquidos no se encuentran fijas en una posición (orden posicional), sino que, al igual que en los líquidos, las moléculas tienen cierta libertad para moverse a través del medio.

Es posible generar distintas mesofases entre los estados sólido y líquido modificando parcialmente los dos tipos de orden mencionado, es por ello que los cristales líquidos tienen varias clasificaciones, pero en general, podemos de-

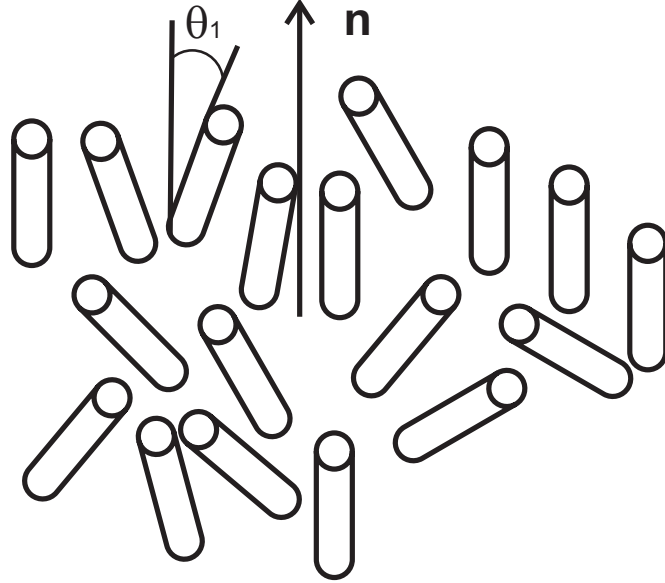


Figure 2.1: Se representa el orden orientacional característico de los nemáticos. Los cilindros representan las moléculas con forma de barra y \mathbf{n} el vector director.

scribirlos mediante un modelo continuo, como fluidos compuestos por moléculas rígidas en forma de barra que en promedio, se orientan a lo largo de un eje que puede variar en el espacio [39]; el caso más simple es el de los nemáticos.

2.2 Clasificación

2.2.1 Nemáticos

En los nemáticos las moléculas en forma de barra se alinean respecto a una dirección preferencial, éstas tienden a permanecer, en promedio, paralelas a un eje en común, llamado eje óptico y representado por el vector director \mathbf{n} Fig.2.1.

Es posible formar cristales líquidos poliméricos, incorporando unidades mesogénicas rígidas y anisotrópicas (barras moleculares como las moléculas monoméricas de los cristales líquidos) a cadenas flexibles de polímeros; el resultado posee un cierto orden nemático pero con propiedades adicionales.

La diferencia fundamental entre los cristales líquidos y los cristales líquidos poliméricos, es que en estos últimos las moléculas poliméricas se alargan cuando sus barras moleculares se orientan. Por lo tanto cuando un polímero isotrópico se convierte en nemático, el promedio de la forma de las moléculas poliméricas cambia de esféricas a esferoidales debido a la orientación de los mesógenos rígidos.

Los cambios en el promedio de la forma de las moléculas modifican muy poco las propiedades del cristal líquido polimérico. Sin embargo, uniendo cadenas de polímeros en una especie de gel, podemos obtener un sólido elástico parecido a una goma; el resultado posee propiedades mecánicas muy interesantes como consecuencia de la disposición de los polímeros para cambiar de forma [4].

2.2.2 Colestéricos

Los colestéricos son una forma distorsionada de la fase nemática, localmente son muy parecidos a esta última, tienen el mismo grado de orden posicional, sin embargo son muy distintos en cuanto a orden orientacional. Los cristales colestéricos presentan estructuras con simetría helicoidal, el vector director \mathbf{n} no es constante en el espacio sino que va girando a lo largo de un eje perpendicular a la orientación de \hat{n} , como se puede apreciar en la Fig. 2.2. Por ejemplo, si suponemos que \mathbf{z} es el eje de rotación, el vector director tendrá la siguiente estructura,

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(qz + \nu), \\ n_y &= \sin(qz + \nu), \\ n_z &= 0, \end{aligned} \tag{2.1}$$

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

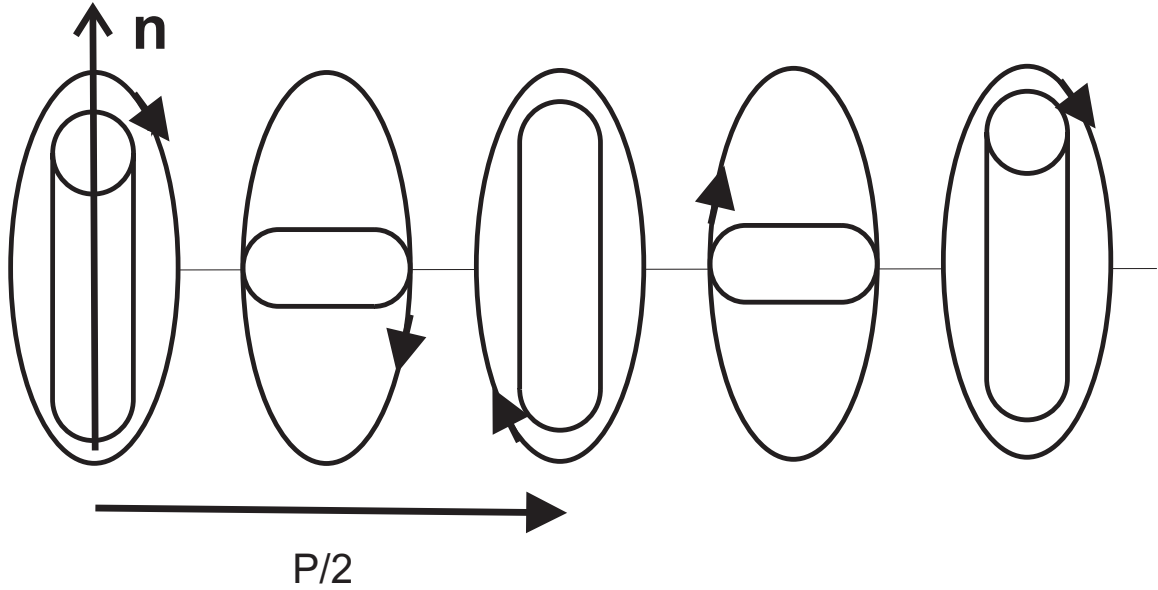


Figure 2.2: En los cristales líquidos colestéricos el vector director \hat{n} gira a lo largo de un eje perpendicular a la orientación de \hat{n} .

$$l = \frac{p}{2} = \frac{\pi}{|q|} \quad (2.2)$$

en donde la longitud del período es igual a la mitad de p (el período de la hélice colestérica o paso). La razón por la cuál l es igual a la mitad del período espacial o paso es que los estados \mathbf{n} y $-\mathbf{n}$ son indistinguibles ya que el sistema no es ferromagnético y eso implica que las moléculas en el medio no se polarizan permanentemente, por lo cual en promedio, existe el mismo número de dipolos hacia arriba y hacia abajo.

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

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

$$q = 2\pi/p. \quad (2.3)$$

Además de los cristales líquidos nemáticos y colestéricos, existen otras fases que dependen del ordenamiento del nemático [39], sin embargo para el sistema que analizamos basta conocer las dos mesofases mencionadas.

2.3 Poliméricos

2.3.1 Configuración de los Polímeros

Un polímero es una cadena muy larga formada por miles de unidades moleculares que se repiten llamadas monómeros. Todas las cadenas de polímeros poseen una longitud característica, l , en la cual, la cadena se puede doblar, esta longitud puede contener varios monómeros; cuando el número total de monómeros en la cadena, N , es mucho mayor que el número de monómeros por longitud l , podemos afirmar que existen varias configuraciones espaciales posibles para el polímero y es posible usar una distribución gaussiana para describir el sistema. En este trabajo supondremos que éste es el caso.

Debido a la independencia en el movimiento de cada eslabón, una cadena compuesta por N eslabones de largo a unidas libremente como en la Fig. 2.3, se puede describir de manera análoga al recorrido de una caminata aleatoria con un paso fijo de longitud a , ésta longitud es equivalente a la longitud característica mencionada anteriormente. El valor cuadrático medio del vector que une el inicio y el fin de esta caminata de N pasos, en cada dirección es [4],

$$\langle \mathbf{R}_x^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_y^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{R}^2 \rangle = \frac{1}{3} a^2 N \equiv \frac{1}{3} aL, \quad (2.4)$$

en donde $L = Na$ es el largo total de la cadena, bajo condiciones de volumen y temperatura constantes. En términos de los vectores que unen los monómeros \mathbf{u}_i de longitud a , la distancia \mathbf{R} entre el inicio y el fin de la cadena está dada por la magnitud del vector: $\mathbf{R} = \sum_i \mathbf{u}_i$, este vector es sumamente importante ya que da una noción de la configuración espacial de las cadenas de polímeros

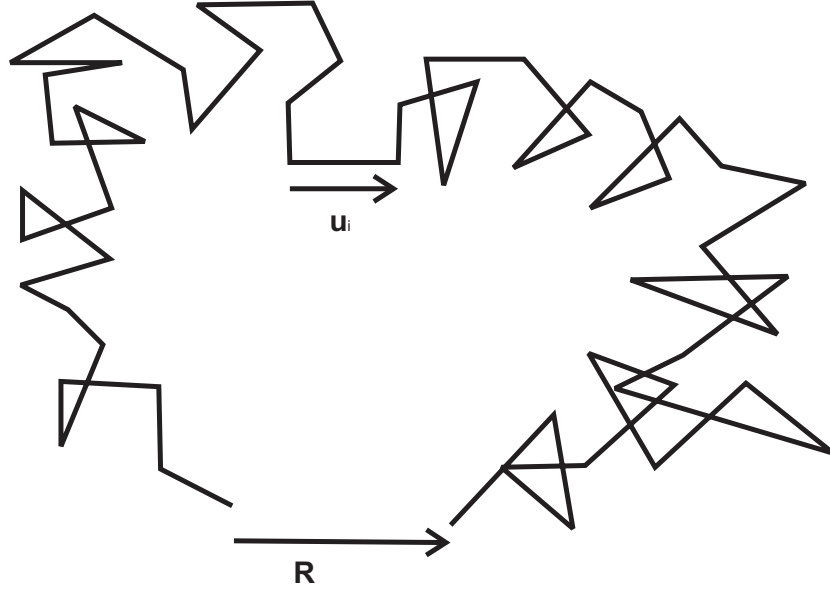


Figure 2.3: Una cadena de polímeros es análoga a una caminata aleatoria. \mathbf{R} es el vector que une el inicio y fin de la misma.

y a partir de la distribución de las cadenas de polímeros, se puede deducir la energía libre que caracteriza al sistema. Como mencionamos arriba los vectores \mathbf{u}_i no están correlacionados entre ellos, por lo que $\langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle = \frac{1}{3} \delta_{ij} a^2$, lo cual es consistente con la Ec. (2.4).

Si describimos al polímero como un sistema termodinámico en equilibrio que se deforma a volumen y temperatura constante que se mantiene en contacto con un reservorio térmico, entonces el número total de posibles configuraciones de una cadena dada Z_N (ó el número de posibles caminatas aleatorias sin restricción en su inicio y fin), debe ser igual a la función de partición de la cadena: $Z_N = \sum_{config} e^{-H/kT}$, donde H es el Hamiltoniano de la energía de la configuración, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Si ahora consideramos una caminata libre donde el comienzo y el fin de la caminata están fijos, esperamos que el número de posibles configuraciones sea menor que el mencionado anteriormente; entonces, el número de configuraciones posibles para condiciones de frontera fijas está dado por,

$$Z_N(\mathbf{R}) = p_N(\mathbf{R})Z_N, \quad (2.5)$$

donde $p_N(\mathbf{R})$ es la probabilidad de tener una configuración para un vector \mathbf{R} que une el inicio y el fin de la cadena. Ya que Z_N es la función de partición del sistema de eslabones estadísticamente independientes, la distribución de probabilidad debe ser gaussiana; de acuerdo a la anterior, la probabilidad ya normalizada está dada por [40]:

$$p_N(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi R_o^2} \right)^{3/2} e^{-3\mathbf{R}^2/2R_o^2}, \quad (2.6)$$

en donde R_o es la variancia del sistema y de acuerdo a la Ec. (2.4), $R_o^2 = aL$.

Como la cadena de polímeros se encuentra a temperatura y volumen constante, entonces podemos representar su estado termodinámico utilizando el potencial termodinámico conocido como la energía libre de Helmholtz que de acuerdo a la física estadística [41] está dado por,

$$F = -k_B T \ln Z_N(\mathbf{R}); \quad (2.7)$$

ahora, si sustituimos las expresiones Ec. (2.5) y Ec. (2.6) en la ecuación anterior, obtenemos:

$$F(\mathbf{R}) = F_o + k_B T \left(\frac{3\mathbf{R}^2}{2R_o^2} \right) + C, \quad (2.8)$$

donde $F_o = -k_B T \ln Z_N$ es la energía libre de una cadena de polímeros sin constricciones en su comienzo y final y C es una constante que surge de la normalización de la distribución de probabilidad p_N . F_o y C son constantes que no dependen de \mathbf{R} , solo fijan el punto de referencia por lo que son irrelevantes para encontrar el mínimo de la energía libre del sistema.

La energía libre que hemos obtenido en la Ec. (2.8) es puramente entrópica ya que está en función del número de posibles configuraciones del sistema.

Para obtener la Ec. (2.8) supusimos que todas las posibles configuraciones tienen la misma energía interna y despreciamos la energía debida a las fron-

teras químicas, es decir, la repulsión electromagnética que pueden sufrir las moléculas bajo ciertas configuraciones. Si consideramos la energía interna por molécula asociada con los procesos químicos, $U(\mathbf{R})$, entonces la energía libre del sistema es:

$$F(\mathbf{R}) = U(\mathbf{R}) - TS(\mathbf{R}), \quad (2.9)$$

en donde la entropía por molécula está representada por $S(\mathbf{R})$. Siendo completamente rigurosos, deberíamos considerar en nuestro modelo el factor $U(R)$, sin embargo se ha demostrado que para polímeros en densidad baja [4], las contribuciones entrópicas a la energía dominan la energía libre del sistema, por lo que podemos aproximar $U(R) = 0$ y de acuerdo a lo mencionado, expresar la entropía como,

$$S(R) = -k_B \left(\frac{3\mathbf{R}^2}{2R_o^2} \right). \quad (2.10)$$

Esta energía libre de Helmholtz es de origen entrópica, ya que mide el cambio en el número de posibles configuraciones cuando el inicio y el fin de la cadena varía. Si R aumenta, entonces se reduce el número de configuraciones posibles; en el caso extremo en que $R = L$, es decir, en que la cadena está totalmente estirada, sólo existe una configuración posible.

2.3.2 Forma de los cristales líquidos poliméricos

El promedio de la forma de la cadena principal polimérica (que de aquí en adelante llamaremos el esqueleto) es muy importante ya que es éste el que genera la respuesta elástica de la red a la que pertenece y con la cual alcanza el equilibrio. Algunos polímeros ordinarios son esféricos por lo que sólo una dimensión (ver Fig. 2.3) es suficiente para caracterizarlos. En contraste los polímeros nemáticos, pueden tener diversas formas debido a que el promedio de la forma del esqueleto es distorsionado por la orientación que sufren sus barras mesogénicas con el vector director \mathbf{n} , es decir, el orden nemático modifica

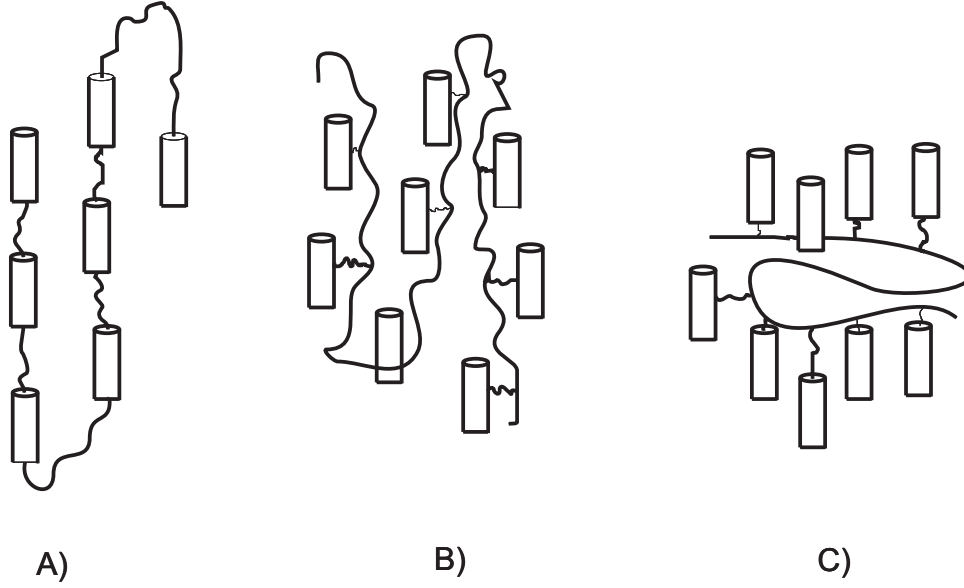


Figure 2.4: Para el mismo grado de orientación del nemático existen diferentes tipos de anisotropía del esqueleto.

la forma del esqueleto del polímero. Por lo tanto, los polímeros nemáticos necesitan más de una dirección para describir su forma anisotrópica.

Cuando el orden nemático es grande, la cadena completa es forzada a adquirir la misma dirección que las barras moleculares, las cadenas cortas se desenredan y se comportan como barras orientacionales, sin embargo la entropía puede aumentar en estos casos debido a cambios drásticos en la dirección de la cadena, esto se aprecia en la Fig. 2.4 A). El esqueleto del polímero que contiene las barras orientacionales puede tomar diversas formas aún teniendo el mismo orden orientacional, la Fig. 2.4 ilustra este hecho.

Es posible caracterizar la forma de la cadena y su probabilidad de distribución con el valor cuadrático medio R , de la forma:

$$\langle R_i R_j \rangle = \frac{1}{3} l_{ij} L, \quad (2.11)$$

donde definimos a l_{ij} , como los pasos efectivos en las distintas direcciones, en analogía con la Ec. (2.4); con la definición anterior podemos construir un

tensor, \mathbf{l} , relacionado con la longitud de los pasos, con componentes l_{ij} , que posean la información del promedio de la forma del polímero.

En polímeros uniaxiales $\langle R_i R_j \rangle$ es igual en todas las direcciones en el plano perpendicular a \mathbf{n} , entonces si \mathbf{n} se encuentra a lo largo del eje \mathbf{z} , tenemos que $R_x = R_y = R_\perp$, el tensor \mathbf{l} es en ese caso:

$$\mathbf{l}_o = \begin{pmatrix} l_\perp & 0 & 0 \\ 0 & l_\perp & 0 \\ 0 & 0 & l_\parallel \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

donde l_\perp y l_\parallel son los pasos efectivos en la dirección perpendicular y paralela a \mathbf{n} , respectivamente. Para el caso general, donde \mathbf{n} no está necesariamente alineado con algún eje de nuestro sistema de referencia, la matrix \mathbf{l} no es necesariamente diagonal, sino que es uniaxial, con la forma:

$$\mathbf{l}_o = l_\perp \boldsymbol{\delta} + [l_\parallel - l_\perp] \mathbf{nn}. \quad (2.13)$$

En un líquido con barras moleculares dieléctricas o diamagnéticas, la anisotropía de la correspondiente susceptibilidad, es una medida del alineamiento de las barras; en contraste, la anisotropía $\delta l = l_\parallel - l_\perp$ es una medida de la anisotropía de la forma del esqueleto del polímero al cual están unidos las barras moleculares, por lo cual, aún teniendo el mismo orden orientacional en las barras, es posible tener una anisotropía δl diferente (ver Fig. 2.5).

Definimos un radio r , como la razón entre los pasos efectivos paralelos y perpendiculares como:

$$r = \frac{l_\parallel}{l_\perp}; \quad (2.14)$$

Usando la ecuación anterior, podemos expresar el tensor \mathbf{l}_o , Ec. (2.13) como:

$$\mathbf{l}_o = l_\perp (\boldsymbol{\delta} + [r - 1] \mathbf{nn}) \quad (2.15)$$

y

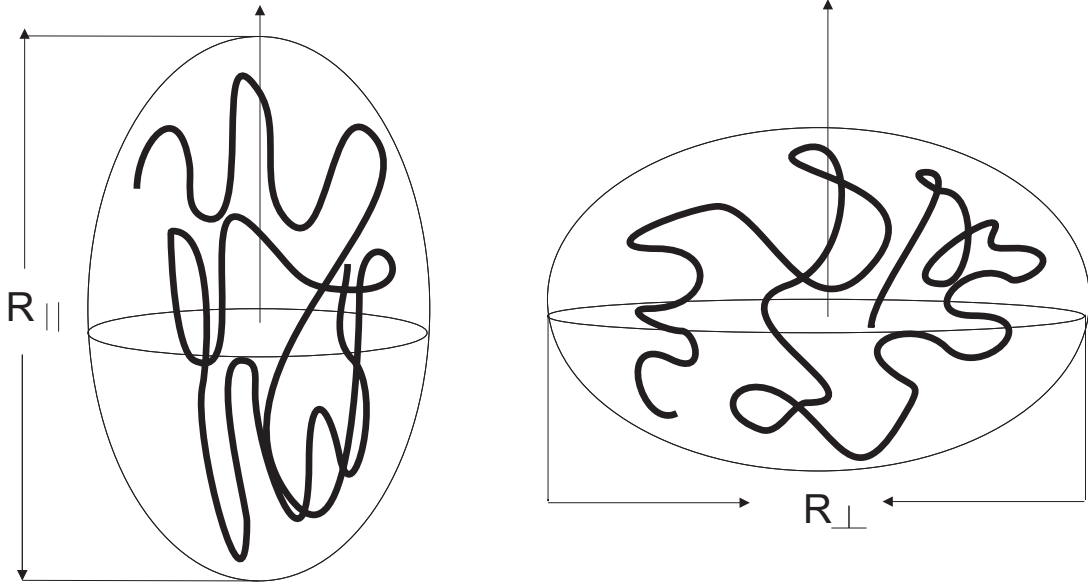


Figure 2.5: El esqueleto determina la forma del polímero, puede ser prolata u oblata respecto al vector director.

$$\mathbf{l}_o^{-1} = l_{\perp}(\boldsymbol{\delta} + [\frac{1}{r} - 1]\mathbf{nn}). \quad (2.16)$$

Si $r > 1$, significa que tenemos un esqueleto con forma prolata, alargado en la dirección \mathbf{n} ; en cambio para $r < 1$, tenemos una configuración oblata, alargada en el plano perpendicular a \mathbf{n} . La Fig. 2.5 ilustra lo anterior, donde la forma prolata es resultado de una configuración como en la Fig. 2.4 A) y la forma oblata es resultado de una configuración como en la Fig. 2.4 C).

Cuando \mathbf{R} sólo tiene una dimensión ($R_{\parallel} = R_{\perp}$), la simetría de la cadena de polímeros es esférica, para este caso conocemos la probabilidad de encontrar una configuración con un vector que una el inicio y el fin de la cadena igual a \mathbf{R} , Ec. (2.6). La probabilidad de encontrar cierta configuración para el caso anisotrópico, se obtiene usando la Ec. (2.4) de acuerdo a lo cual, $R_o^2 = l_{ij}L$ y $\mathbf{R}^2 = R_iR_j$ sustituyendo estas expresiones más generales en la Ec. (2.6), obtenemos la probabilidad para el caso anisotrópico:

$$p(\mathbf{R}) = \left[\left(\frac{3}{2\pi L} \right)^3 \frac{1}{\text{Det}[\mathbf{1}]} \right]^{1/2} e^{\left(\frac{3}{2L} R_i l_{ij}^{-1} R_j \right)} \quad (2.17)$$

2.3.3 Deformación de un elastómero quiral

Consideramos que la cadena de polímeros está fija a un cuerpo, entonces, como mencionamos arriba el vector que conecta el inicio y el fin de la cadena en el cuerpo es \mathbf{R}_i y aplicamos una deformación $\boldsymbol{\sigma}$ sobre el cuerpo, el cambio que sufre el vector que une los extremos de la cadena es proporcional a esta deformación, es decir, el vector \mathbf{R} que conecta la cadena de polímeros después de la deformación es:

$$\mathbf{R} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{R}_i. \quad (2.18)$$

Para utilizar la expresión de la energía libre dada por la Ec. (2.7), se requiere que las deformaciones en la goma conserven el volumen, por lo cual, se tiene que cumplir que $\text{Det}(\boldsymbol{\sigma}) = \text{cte}$. En el caso de expansiones o compresiones (sin deformaciones de corte), el tensor $\boldsymbol{\sigma}$ es diagonal para una goma cuyas caras son perpendiculares a los ejes \mathbf{x} , \mathbf{y} y \mathbf{z} , si además, por simplicidad fijamos las longitudes de los lados igual a 1, entonces:

$$\text{Det}(\boldsymbol{\sigma}) = \sigma_{xx} \sigma_{yy} \sigma_{zz} = 1. \quad (2.19)$$

Si el director \mathbf{n} está a lo largo del eje \mathbf{z} , podemos renombrar $\sigma_{zz} = \sigma$ y normalizar el volumen a uno, escogemos: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{1}{\sqrt{\sigma}}$, es decir:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{\sigma}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{\sigma}} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

2.3.4 Energía libre de los cristales líquidos elastómeros

Como vimos anteriormente la energía libre representada por la Ec. (2.7), está expresada en términos de las posibles configuraciones del sistema que son

proporcionales a la probabilidad de encontrar al sistema en esos estados según la Ec. (2.17), sustituyendo esta expresión en la energía libre obtenemos:

$$\begin{aligned}
F_S &= -k_B T \ln p(\mathbf{R}) + F_o & (2.21) \\
&= \frac{3k_B T}{2L} \langle R_i l_{ij}^{-1} R_j \rangle + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{Det \mathbf{l}}{a^3} \right) + F_o \\
&= \frac{3k_B T}{2L} \langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{l}^{-1} \cdot \mathbf{R} \rangle + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{Det \mathbf{l}}{a^3} \right) + F_o
\end{aligned}$$

donde $a = \frac{3}{2\pi L}$ y $F_o = -k_B T \ln Z_N$; a este resultado se le conoce como la energía libre neoclásica del promedio de una red de cadenas poliméricas ya que es una generalización anisotrópica de la elasticidad clásica de una goma, los términos $\frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{Det \mathbf{l}}{a^3} \right)$ y F_o en la ecuación anterior son constantes (por conservación del volumen $Det \mathbf{l} = cte$), por ello el término de mayor trascendencia, en la Ec. (2.21), es el de la parte elástica, ya que éste contiene la información de la configuración espacial del sistema antes y después de la deformación, por esta razón analizaremos la parte elástica de la energía y despreciamos los términos constantes.

Ahora, si denominamos como \mathbf{R}_o , al vector que une el inicio y el fin de una cadena sin deformar, entonces la probabilidad de encontrar una cadena conectada por \mathbf{R}_o es $p_o(\mathbf{R}_o)$ que está dada por la Ec. (2.17) solo que en términos de \mathbf{l}_o , que es el tensor que describe la forma del esqueleto del polímero sin deformar. Si aplicamos una deformación $\boldsymbol{\sigma}_o$ a la goma, tendremos, de acuerdo a la Ec. (2.18) la relación entre la cadena de polímeros deformada y sin deformar, es $\mathbf{R} = \boldsymbol{\sigma}_o \mathbf{R}_o$, entonces, despreciando los términos constantes y sustituyendo a \mathbf{R} en términos de \mathbf{R}_o , en la Ec. (2.21), encontramos:

$$F_S = \frac{3k_B T}{2L} \langle \mathbf{R}_o \boldsymbol{\sigma}_o^T \cdot \mathbf{l}^{-1} \cdot \mathbf{R}_o \boldsymbol{\sigma}_o \rangle, \quad (2.22)$$

Para encontrar la densidad de energía libre, tenemos que determinar el número de cadenas poliméricas, n_s , por unidad de volumen, entonces la densidad de energía es: $F = n_s F_s$; usando que $n_s k_B T = \mu$ y usando la Ec. (2.11),

expresamos $\langle \mathbf{R}_o \mathbf{R}_o \rangle = \frac{1}{3} \mathbf{1}_o L$ y sustituimos en la Ec. (2.22):

$$F = \frac{1}{2} \mu \text{Tr}(\mathbf{1}_o \cdot \boldsymbol{\sigma}_o^T \cdot \mathbf{1}^{-1} \cdot \boldsymbol{\sigma}_o). \quad (2.23)$$

Nótese que en la ecuación (2.23), la densidad de energía libre no solo depende de la deformación que sufre la goma polimérica y que está contenida en el tensor $\boldsymbol{\sigma}$, sino que depende a su vez de la forma del esqueleto del polímero cuya información está contenida en el tensor $\mathbf{1}$.

Capítulo 3

Elastómero quiral sujeto a deformaciones

En la primera parte de este capítulo revisamos los cristales líquidos elastómeros colestéricos los cuales se obtienen al enlazar monómeros, que por sí mismos presentan la mesofase colestérica, a cadenas poliméricas flexibles que individualmente forman geles [4]. El material que emerge es conocido como cristal líquido polimérico y formará un monodominio macroscópico si durante su solidificación, a partir de su estado fundido, se somete a un campo eléctrico o de esfuerzos que alinea a los monómeros en cierta dirección preferencial. Específicamente obtendremos la energía libre y el tensor dieléctrico de un cristal líquido polimérico con propiedades colestéricas el cual sufre una deformación por aplicar un esfuerzo mecánico en la dirección paralela al eje de la helicidad.

En la segunda parte de este capítulo obtendremos la energía libre y el tensor dieléctrico de un cristal líquido polimérico con propiedades colestéricas adquiridas por un solvente quiral que subsecuentemente es reemplazado por uno no quiral, al cual se le aplica una deformación cambiando el parámetro de orden quiral, α , lo que es equivalente a cambiar el solvente quiral.

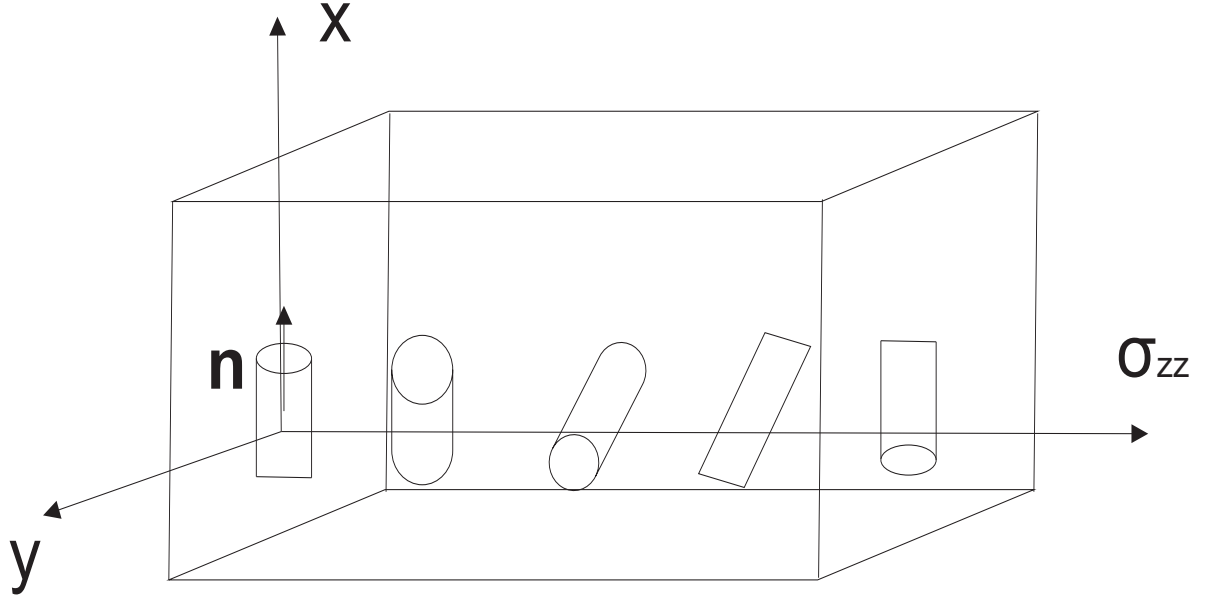


Figure 3.1: Se ilustra la configuración del nemático sin distorsión, la dilatación se realiza paralelamente al eje z .

3.1 Extensión de un elastómero colestérico.

Consideremos la deformación de un elastómero colestérico a lo largo del eje quiral, que en este caso será z [38], tal como se muestra en la Fig. 3.1.

El tensor de distorsión, en su forma más simple, puede ser expresado como [4],

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{\sigma}} & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{\sigma}} & \sigma_{yz} \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

donde hemos usado que $\sigma_{zz} = \sigma$, para satisfacer la condición de volumen fijo, es necesario que $Det\boldsymbol{\sigma} = 1$, lo cual se cumple automáticamente de acuerdo a nuestra definición ya que $Det\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \sigma = 1$; los términos σ_{xz} y σ_{yz} , surgen de la variación del vector director inicial respecto al plano \mathbf{xy} que se modifica al expandir el elastómero en dirección z .

El vector inicial que describe a la hélice del elastómero sin deformación

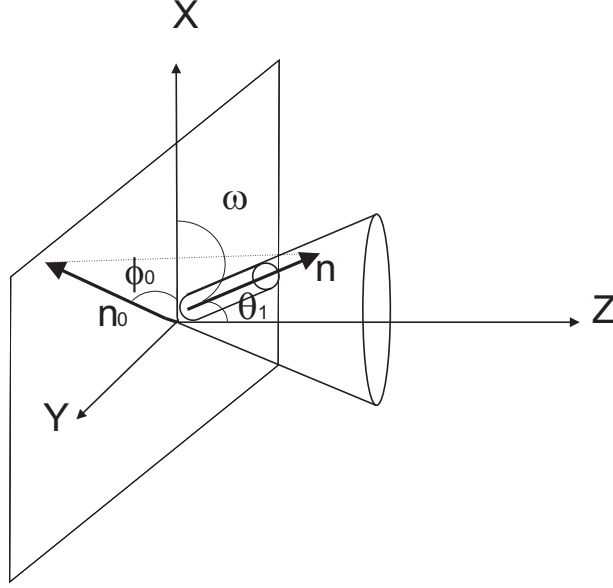


Figure 3.2: Después de la expansión el vector director se inclina un ángulo ω , por lo que las barras orientacionales del elastómero giran y permanecen en un cono.

está dado por: $\mathbf{n}_o = \{\cos q_0 z, \sin q_0 z, 0\}$ en donde $\phi_0 = q_0 z$, después de la deformación, el vector director se inclina un ángulo $\omega = \frac{\pi}{2} - \theta_1$, de tal forma que gira sobre la superficie de un cono Fig. 3.2; la longitud del período también cambia con la deformación, el período espacial se reescala de tal forma que $q = q_0/\sigma$, lo cual quiere decir que la longitud del período se incrementa.

El nuevo vector director toma la forma $\mathbf{n} = \{\sin \theta_1 \cos q_0 z, \sin \theta_1 \sin q_0 z, \cos \theta_1\}$; el tensor de longitud de paso inicial sin deformación, \mathbf{l}_o , está dado de acuerdo a la Ec. (2.15) en términos de \mathbf{n}_o y el tensor inverso es exactamente igual a la Ec. (2.16) con los vectores \mathbf{n} y \mathbf{n}_o definidos arriba.

La energía libre de Helmholtz del sistema está dada por la Ec. (2.23) en términos de \mathbf{l}_o , según la Ec. (2.15) y \mathbf{l}^{-1} , por la Ec. (2.16); al desarrollar la energía libre de Helmholtz, encontramos que la podemos expresar como:

$$F = \mathbf{x}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + c \quad (3.2)$$

donde

$$\mathbf{x} = \{\sigma_{xz}, \sigma_{yz}\}, \quad (3.3)$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{1+3r+(r-1)\cos 2\theta_1-2(r-1)\cos 2qz\sin^2\theta_1}{4r} & -\frac{(r-1)\sin 2qz\sin^2\theta_1}{2r} \\ -\frac{(r-1)\sin 2qz\sin^2\theta_1}{2r} & \frac{1+3r+(r-1)\cos 2\theta_1+2(r-1)\cos 2qz\sin^2\theta_1}{4r} \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

$$\mathbf{b} = \left\{ -\frac{(r-1)\sigma\cos qz\sin 2\theta_1}{r}, \frac{(r-1)\sigma\sin qz\sin 2\theta_1}{r} \right\} \quad (3.5)$$

y

$$c = \frac{\sigma^3 + r(3 + r + \sigma^3) + (r-1)(r - \sigma^3)\cos 2\theta_1}{2r\sigma}. \quad (3.6)$$

La Ec. (3.2) representa la energía libre de nuestro sistema; contiene la información de la deformación y la configuración que adquiere el elastómero de cristal líquido; para encontrar cuál es el estado de deformación que alcanza en equilibrio el elastómero después de la relajación, es necesario encontrar el mínimo de la energía libre.

Cuando se expande un elastómero, primero se relajan los esfuerzos mecánicos, y posteriormente se reorientan las moléculas mesogénicas, por lo cual el mínimo de la energía libre se obtiene al calcular los valores de σ_{xz} y σ_{yz} , que minimizan la energía y posteriormente encontrar el valor óptimo de θ_1 .

Para facilitar el cálculo del mínimo de la expresión de la energía libre respecto a σ_{xz} , σ_{yz} , diagonalizamos la matriz \mathbf{A} y trasladamos al sistema de los ejes principales de la deformación, tomando ventaja del hecho de que el mínimo de la energía libre del sistema es invariante ante cambios de sistemas de coordenadas. Si σ'_{xz} y σ'_{yz} son los esfuerzos en el sistema de ejes principales tenemos,

$$\frac{2}{\mu}F = \sigma^2 + \frac{1}{\sigma} + \sigma'^2_{yz} - \frac{1}{2r}([r+1+(r-1)\cos 2\theta_1](\sigma^2 - \frac{r}{\sigma} - \sigma'^2_{xz})$$

$$+2(r-1)\sigma\sigma'_{xz}\sin 2\theta_1 - 2\sigma^2. \quad (3.7)$$

minimizando la energía libre Ec. (3.7) respecto a los esfuerzos σ_{yz} y σ_{xz} encontramos,

$$\sigma'_{yz} = 0 \quad (3.8)$$

y

$$\sigma'_{xz} = \sigma \frac{(r-1)\sin 2\theta_1}{(r+1) + (r-1)\cos 2\theta_1}, \quad (3.9)$$

Sustituyendo estos valores óptimos de los esfuerzos en la densidad de energía libre Ec. (3.7) obtenemos,

$$F = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{2\sigma^2}{r+1 + (r-1)\cos 2\theta_1} + \frac{3+r+1 + (r-1)\cos 2\theta_1}{2\sigma} \right). \quad (3.10)$$

Resta conocer el valor de θ_1 que minimiza la expresión de la Ec. (3.10). El vector director \mathbf{n} se inclinará hacia la dirección \mathbf{z} en un ángulo ω (ver Fig. 3.2) después de la deformación, para encontrar el valor de ω , minimizamos la energía libre Ec. (3.10) respecto a ω , encontramos,

$$\begin{aligned} \cos 2\omega &= \frac{r+1 - 2\sigma^{3/2}}{r-1}; \\ \omega(\sigma) &= \arcsin \sqrt{\frac{\sigma^{3/2} - 1}{r-1}}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

La ecuación anterior nos indica cual es la reorientación del colestérico, la deformación máxima se alcanza cuando el vector director se orienta totalmente paralelo al eje z , es decir, cuando $\omega = \frac{\pi}{2}$, cuando esto ocurre se obtiene la expresión $\sigma = r^{2/3}$; cuando no tenemos deformación $\sigma = 1$ y $\omega = 0$. Para valores tales que $\sigma > 1$ cambia el ángulo ω , es decir cambia la inclinación del cono que describe el movimiento del vector director. El tensor dieléctrico se

expresa en función de la posición z y la deformación σ en términos del ángulo del ángulo $\theta_1(\omega(\sigma))$,

$$\epsilon_{ij}(z) = \epsilon_{\perp} \delta_{ij} + \epsilon_a n_i n_j, \quad (3.12)$$

$$\epsilon(z) = \epsilon_{\perp} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \epsilon_a \begin{pmatrix} n_x^2(\theta_1(\omega(\sigma))) & n_y n_x(\theta_1(\omega(\sigma))) & n_{xz}(\theta_1(\omega(\sigma))) \\ n_y n_x(\theta_1(\omega(\sigma))) & n_y^2(\theta_1(\omega(\sigma))) & n_y n_z(\theta_1(\omega(\sigma))) \\ n_z n_x(\theta_1(\omega(\sigma))) & n_z n_y(\theta_1(\omega(\sigma))) & n_z^2(\theta_1(\omega(\sigma))) \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

en donde ϵ_{\perp} es la constante dieléctrica perpendicular al eje del vector director y ϵ_a es la anisotropía dieléctrica.

3.2 Elastómero colestérico impreso inmerso en un solvente

El cristal líquido elastómero colestérico consiste de un esqueleto polimérico, cuya apariencia macroscópica es la de una goma elástica, a la cual están enlazadas estructuras moleculares con propiedades nemáticas que se tuercen para formar una hélice colestérica [42] al ser sumergidas en un solvente quiral generando una fase colestérica que se mantiene, aún cuando el solvente es reemplazado y substituído por uno no quiral [34]. Poseen una memoria de quiralidad que puede ser modificada: *i*) al aplicar un campo de esfuerzos [33] como lo revisamos en la sección anterior o *ii*) al modificar el solvente [5]. En esta sección revisamos la descripción elástica del elastómero colestérico impreso distorsionado en términos del solvente quiral que induce la fase colestérica.

Como hemos mencionado, un elastómero colestérico se forma al inducir una textura colestérica por medio de un solvente quiral en un monodominio nemático. La textura colestérica persiste aún cuando el solvente quiral es eliminado y remplazado por un solvente no quiral. La eficiencia con la que se imprime la hélice colestérica está relacionada con el parámetro de orden quiral

definido como $\alpha = \sqrt{K_2/D_1}q_0$, donde K_2 es la constante elástica de torsión, D_1 está relacionado con el anclaje del vector director, no a la frontera como en cristales líquidos convencionales, sino a la goma elástica que se encuentra en el monodominio nemático, y q_0 es el equivalente a un número de onda del período de la hélice colestérica [4] [6].

La impresión de la hélice colestérica se puede perder al variar las constantes físicas que definen el parámetro de orden quiral. Si el parámetro de orden quiral α aumenta se perderá la impresión de la hélice colestérica, esto se consigue eligiendo D_1 pequeña al hacer un gel más débil o menos anisotrópico, o incrementando la energía libre de Frank al aumentar la constante elástica de torsión K_2 . Además si el período de la hélice colestérica es pequeño el número de onda q_0 aumenta incrementando de igual forma a α y la impresión se pierde. En consecuencia, la elección del valor de las constantes K_2 y D_1 está en función de los valores a los cuales las contribuciones de energía que representan son comparables, es decir, comparando ambos valores definimos la profundidad de penetración nemática o longitud de escala como, $\xi = \sqrt{K_2/D_1} \simeq 10^{-8}\text{m}$, donde $K_2 \simeq 10^{-11} \text{ J/m}$, $D_1 \simeq \mu(r-1)^2/r$, y $r \sim 0.9$ es el número de cadenas anisotrópicas o número de enlaces químicos [5]. $\mu \simeq 10^5 \text{ J/m}^3$ es el módulo elástico de la goma y $p = 218 \text{ nm}$. Resultando que el período de la hélice es 10^3 veces más grande que la longitud de escala o profundidad de penetración nemática ξ ,

$$\xi \ll p = \frac{\pi}{q_0}. \quad (3.14)$$

Un cristal líquido colestérico sin distorsión posee localmente una estructura uniaxial dada por el vector director $\hat{n} = (0, \cos \phi_0(x), \sin \phi_0(x))$ donde $\phi_0(x) = q_0 x$, es el ángulo entre el vector director y el eje z en el plano $x - y$. El vector director describe una estructura periodica helicoidal caracterizada por el período espacial p [33] [43].

La energía libre para un elastómero colestérico formado bajo la presencia de un solvente quiral, el cual es subsecuentemente reemplazado por un solvente

no quiral está dada por la siguiente expresión [44],

$$F = \frac{1}{2} \int \left[K_2 \left(\frac{d\theta_1}{dx} \right)^2 + D_1 \sin^2 (\theta_1 - q_0 x) \right] dx, \quad (3.15)$$

en donde $\theta_1(x) = qx$, q es el número de onda del elastómero colestérico, K_2 es la constante elástica de torsión y D_1 está relacionada con el anclaje local del vector director a la goma elástica, el cual depende de la densidad de entrecruzamientos químicos. El primer término de la ecuación (3.15) proviene de la energía libre de Frank y contribuye a desenrollar la hélice colestérica mientras que el segundo término tiende a torcer la hélice. En la siguiente sección fundamentamos la expresión que contribuye a la energía libre de este segundo término.

3.2.1 Contribución a la energía libre de Frank para la rotación del vector director sin deformación

En un cristal líquido elastómero colestérico el acoplamiento de sus propiedades mecánicas con el orden nemático, inducen nuevos efectos de rotación mecánica. Es decir, en un elastómero colestérico es posible girar el vector director independientemente de la goma elástica (*también llamada matriz polimérica*) o girar la goma elástica independientemente del vector director [4].

Imaginamos que rotamos el vector director de la molécula como se muestra en la Fig. 3.3 y restringimos el movimiento de la goma elástica, de tal manera, que la forma de la molécula no cambia como sucede en polímeros y que hemos mencionado en el tercer párrafo de la sección 2.2.1.

Dado que la goma elástica que contiene a las moléculas caracterizadas por el vector director no rota, las cadenas o enlaces químicos tienen que acomodar sus dimensiones en un espacio más pequeño y mantener su forma, por lo que las cadenas se comprimen y esto tiene un costo de energía proporcional al módulo elástico de la goma μ y al cuadrado de la anisotropía de los enlaces químicos o cadenas, r , es decir el coeficiente $D_1 \simeq \mu(r - 1)^2/r$.

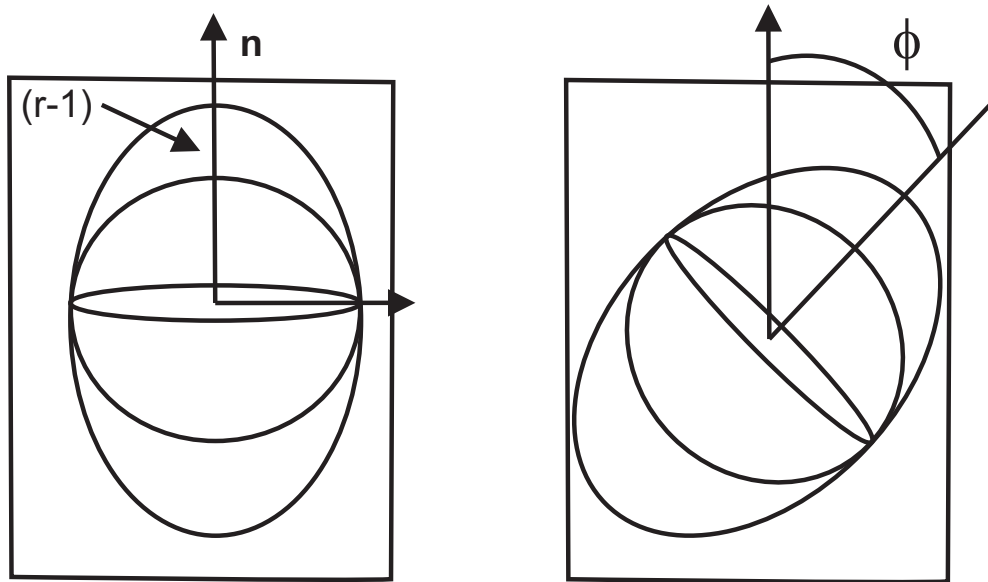


Figure 3.3: Rotación de la parte anisotrópica $(r - 1)$ del tensor de paso de longitud con respecto a la goma elástica que se mantiene fija. La elipse representa a la molécula orientada en una dirección preferencial caracterizada por el vector director \hat{n} que rota respecto al rectángulo el cual representa a la goma elástica.

Más aún si el vector director realiza una rotación de 180° regresa a su estado inicial, motivo por el cual la energía debe ser periódica,

$$F_{elas} = D_1 \sin^2(\theta_1 - q_0 x). \quad (3.16)$$

Un desarrollo formal para deducir esta expresión, se obtiene de la ecuación de densidad de energía libre elástica en polímeros

$$F_{elas} = \frac{1}{2} \mu T(l_0 l^{-1}). \quad (3.17)$$

donde l_0 es el tensor de paso de longitud que caracteriza la anisotropía del polímero dado por la ec. (2.15), el cual contiene la goma elástica y las cadenas o enlaces químicos. Suponemos que la anisotropía es constante a lo largo del polímero, entonces podemos escribir al tensor de paso de longitud del polímero en función de la matriz de rotación U_ϕ como,

$$l = U_\phi^T l U_\phi. \quad (3.18)$$

en donde ϕ es el ángulo que rota el vector director desde su posición original, recordemos que la anisotropía del polímero está dada por la expresión $r = l_{||}/l_{\perp}$, usemos las ecuaciones (2.15) y (2.16) de la sección 1.3.2 aplicado a l_0 y l^{-1} , respectivamente. Y sustituyendo estos valores en la Ec. (3.17) obtenemos,

$$F_{elas} = \frac{1}{2} \mu \left([\delta + (r - 1) \mathbf{n}_0 \mathbf{n}_0] \left[\delta - \left(1 - \frac{1}{r}\right) \mathbf{n} \mathbf{n} \right] \right) \quad (3.19)$$

desarrollando el producto y factorizando el término $(r + 1/r - 2)$ se expresa la densidad de energía libre para polímeros como,

$$F_{elas} = \frac{1}{2} \mu \left(3 + \left(r + \frac{1}{r} - 2\right) (1 - (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{n})^2) \right). \quad (3.20)$$

Realizando el producto interno $\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{n}$ y simplificando obtenemos,

$$F_{elas} = \frac{\mu}{2} [3 + (r^2 - 2r + 1) \sin^2 \phi]. \quad (3.21)$$

Finalmente completamos el binomio y distribuimos $\mu/2$,

$$F_{elas} = \frac{3}{2}\mu + \frac{1}{2}\mu \frac{(r-1)^2}{r} \sin^2 \phi. \quad (3.22)$$

y obtenemos la expresión de la densidad de energía libre para polímeros en términos de D_1 ,

$$F_{elas} = \frac{3}{2}\mu + D_1 \sin^2 \phi. \quad (3.23)$$

Por lo tanto,

$$D_1 = \frac{\mu}{2} \frac{(r-1)^2}{r} \sin^2 \phi. \quad (3.24)$$

donde $F_{\min} = 3\mu/2$ es la energía elástica mínima, es decir, la energía elástica del caso sin deformar. Recordemos que ϕ es el ángulo que rota el vector director desde su posición original.

3.2.2 Densidad de energía libre reducida o energía libre de Frank

Se podría pensar que existe una inconsistencia en el argumento de la función armónica de la ecuación (3.15) que vamos a resolver y la deducción de la ecuación (3.24) que realizamos en la sección anterior.

En la primera ecuación (3.15) aparece la función armónica como $\sin^2(\theta_1 - q_0x)$ y en la segunda ecuación como $\sin^2 \phi$. Nos apoyaremos en la Fig. 3.4 para aclarar este punto. ϕ es el ángulo que rota el vector director desde su posición original o desde su posición cuando no ha sido distorsionado, está dado por $\phi = q_0x + \pi/2 - \theta_1$, en donde $\theta_1 = qx$ es el ángulo del vector director que cambia con la posición x del elastómero colestérico distorsionado caracterizado por un número de onda q y $\phi_0 = q_0x$ es el ángulo del estado original de la hélice o ángulo sin distorsión en la Fig. 3.4.

Expresando a ϕ en términos de θ_1 obtenemos,

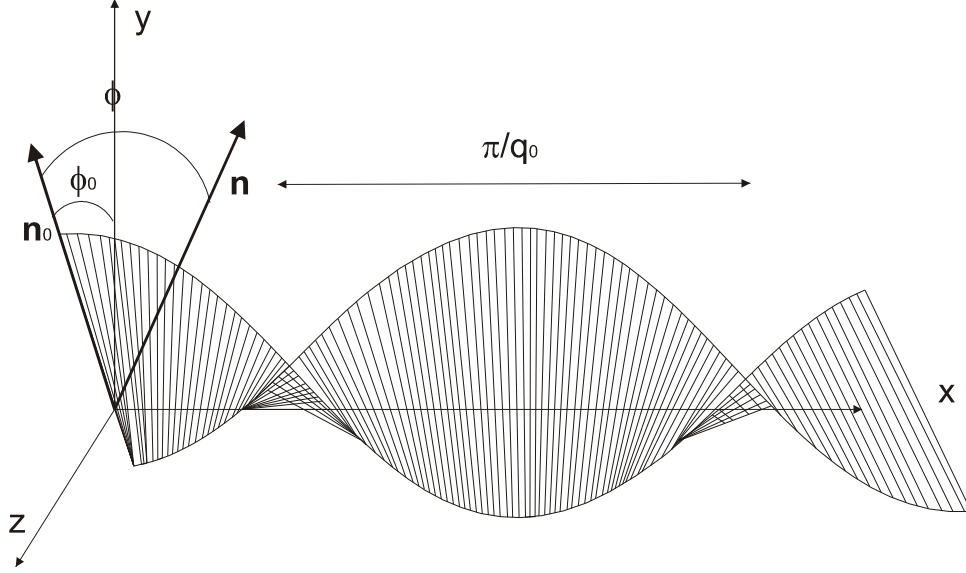


Figure 3.4: Distribución espacial del vector director \mathbf{n} en una hélice colestérica ideal a lo largo del eje óptico macroscópico z .

$$\phi = q_0 x - \theta_1 + \frac{\pi}{2}. \quad (3.25)$$

Realizando un cambio de variable en la ecuación (3.15), usando $u = x/\xi$ y la expresión del parámetro de orden quiral en términos de la profundidad de penetración nemática $\alpha = \xi q_0$, obtenemos la expresión de la energía reducida [44], tomando la sección de cruce perpendicular al eje del período de la hélice,

$$\tilde{F} = \frac{2F}{D_1 \xi} = \int du \left[(\dot{\phi} - \alpha)^2 - \sin^2 \phi \right], \quad (3.26)$$

en donde $\dot{\phi} = q_0 - \dot{\theta}$, es la derivada de la ecuación (3.25). Haciendo una analogía con la dinámica Lagrangiana, la ecuación (3.15) juega el papel de la densidad Lagrangiana ($L = T - V$) de una partícula en un potencial dado por $\sin^2 \phi$. La ecuación (3.26) también aparece en problemas donde se aplica campo eléctrico o magnético paralelo a la hélice de un cristal líquido colestérico. Es decir, el $\sin^2 \phi$ es como un campo que compite con la quiralidad natural α . En términos de la ecuación inicial (3.24) es como si se aplicará un campo eléctrico quiral D_1

para inducir una torsión en un nemático que originalmente no estaba torcido.

La ecuación de Euler-Lagrange para la ecuación (3.26) es,

$$2\ddot{\phi} + \sin 2\phi = 0. \quad (3.27)$$

que es la misma ecuación de Euler-Lagrange para la ecuación elíptica o frecuentemente llamado en la literatura la ecuación de seno-Gordon [45].

$$\dot{\phi}^2 + \sin^2 \phi = c^2. \quad (3.28)$$

donde c^2 es la constante de integración, la cual tiene interpretación de energía elástica total. La analogía es de gran ayuda para examinar los detalles y vislumbrar dos escenarios:

i) Si $c^2 < 1$ la partícula no tiene suficiente energía para sobrepasar las barreras del potencial $\sin^2 \phi$ y por lo tanto, es localizada entre $-\pi/2 < \phi < \pi/2$. Esto corresponde al caso donde el período de la hélice es mantenido y el $\phi(u)$ solamente tiene pequeñas modulaciones en la orientación del vector director.

ii) Si $c^2 > 1$ la partícula salta la barrera de potencial y viaja libremente, esto corresponde a desenrollar la hélice colestérica en la orientación del director.

En el límite de $c^2 < 1$ realizamos un cambio de variable $\sin \phi = c \sin \beta$ con β pertenece al intervalo $[-\pi/2, \pi/2]$, despejando $\phi = \arcsin(c \sin \beta)$ y sustituyendo $\dot{\phi} = c \cos \beta \dot{\beta} / \sqrt{1 - c^2 \sin^2 \beta}$ en la ecuación (3.28) obtenemos una integral elíptica estándar [45][46],

$$\dot{\phi}^2 + c^2 \sin^2 \beta = c^2. \quad (3.29)$$

$$\frac{1}{1 - c^2 \sin^2 \beta} c^2 \cos^2 \beta \dot{\beta}^2 + c^2 \sin^2 \beta = c^2. \quad (3.30)$$

$$\dot{\beta} = \sqrt{1 - c^2 \sin^2 \beta}. \quad (3.31)$$

Integrando obtenemos el período T_1 del movimiento oscilatorio,

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - c^2 \sin^2 \beta}} = \int_0^{T_1} dt \quad (3.32)$$

$$T_1 = 2 \int_0^{\pi/2} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - c^2 \sin^2 \beta}} \quad (3.33)$$

$$T_1 = 2K(c), \quad (3.34)$$

en donde $K(c)$ es la integral elíptica completa de primer tipo [46] y $0 \leq c < 1$. El período T_1 está dado en unidades de la longitud característica o profundidad de penetración ξ . ϕ es la modulación del ángulo del colestérico original, $\phi_0 = q_0 x$ y T_1 es la distancia que se repite periódicamente de la modulación ϕ . Consecuentemente, podemos obtener la energía reducida de un período T_1 como,

$$\tilde{F}(T_1) = \int_0^{2K(c)} du \left[(\dot{\phi} - \alpha)^2 - \sin^2 \phi \right], \quad (3.35)$$

desarrollando el cuadrado dentro de la integral y sustituyendo $\dot{\phi} = \sqrt{1 - c^2 \sin^2 \beta}$ obtenemos [1],

$$\tilde{F}(T_1) = 2 \left[(c^2 + \alpha^2 - 2)K(c) + 2E(c) \right], \quad (3.36)$$

donde $E(c)$ es la integral elíptica completa de segundo tipo. Si normalizamos la Ec. (3.36) respecto al período T_1 , obtenemos la densidad de energía reducida $g_1(c)$ para los valores de $c^2 < 1$.

$$g_1(c) = \frac{\tilde{F}(T_1)}{T_1} = c^2 + \alpha^2 - 2 + \frac{2E(c)}{K(c)}. \quad (3.37)$$

Para obtener la densidad de energía reducida $g_2(c)$ en el límite donde $c^2 > 1$ nuevamente hacemos uso de la ecuación (3.36) pero en el límite donde $1/c < 1$ para cumplir adecuadamente las condiciones de la integral elíptica estándar de primer tipo y obtenemos el período T_2 ,

$$T_2 = 2 \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{\dot{\phi}} = 2kK(k) \quad (3.38)$$

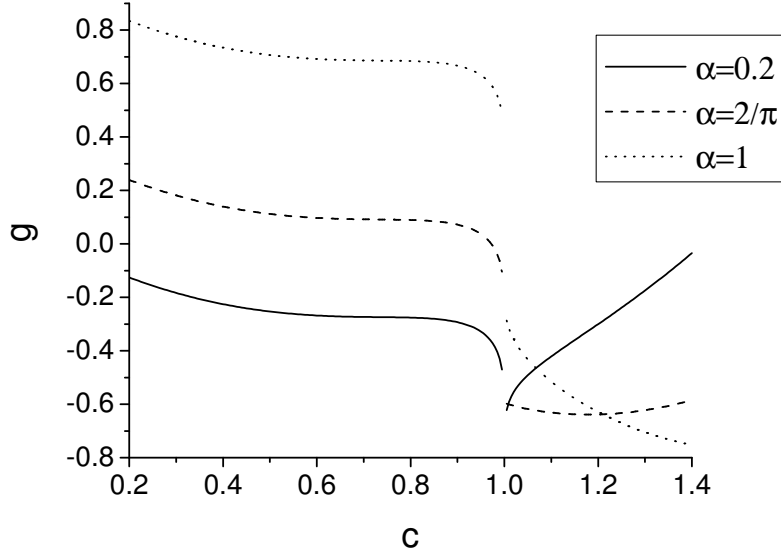


Figure 3.5: Energía reducida $g(c)$ a diferentes valores de α .

donde $k = 1/c$ y $k < 1$. Calculando nuevamente la energía reducida en el período T_2 y normalizando sobre el mismo, encontramos la densidad de energía reducida $g(c)$ para el límite de $c^2 > 1$,

$$g_2(c) = \frac{\tilde{F}(T_2)}{T_2} = \alpha^2 - c^2 + \frac{2}{kK(c)} \left[\frac{E(k)}{k} - \frac{\alpha\pi}{2} \right]. \quad (3.39)$$

Combinando $g_1(c)$ y $g_2(c)$, Ec. (3.37) y Ec. (3.39) obtenemos la densidad de energía reducida $g(c)$ para un intervalo completo de c . La Fig. 3.5 ilustra la densidad de energía reducida $g(c)$ para diferentes valores del parámetro de orden quiral, α . Notése que $g(\alpha, c)$ incrementa cuando α o c incrementan. Además de exhibir un valor crítico en $c_c = 1$, donde para $\alpha < 2/\pi$ todas las curvas tienen un pico pronunciado. En contraste, para $\alpha \geq 2/\pi$ el pico es suave y un mínimo aparece en la región $c_c > 1$ cuya posición se mueve al lado derecho conforme α aumenta [47].

Usando las identidades de diferenciales de las integrales elípticas completas [45][46],

$$\frac{dK}{dk} = \frac{E}{k(1-k^2)} - \frac{K}{k}; \quad \frac{dE}{dk} = \frac{E-K}{k}. \quad (3.40)$$

Podemos minimizar la energía libre reducida, respecto a k o equivalentemente c , $dg/dc = 0$. Como se mostró en la Fig. 3.5, existe sólo un mínimo en la región de $c^2 > 1$, es decir, en $g_2(c)$ y solamente cuando $\alpha > \alpha_c$. No hay ningún mínimo en $g_1(c)$.

Análogamente al problema de un cristal líquido colestérico en presencia de un campo eléctrico. La condición $dg/dc = 0$ fija un valor de c , por lo que dado un valor α la constante c o equivalentemente k debe satisfacer ,

$$\alpha = \frac{2E(k)}{\pi k} \quad \text{para} \quad \alpha > \alpha_c = \frac{2}{\pi}. \quad (3.41)$$

El período de la modulación $\phi(u)$ es $T = 2kK(k)$ en unidades de la escala de longitud característica ξ . Para cada período T a lo largo del eje del período de la hélice, ϕ se incrementa un valor de π , por lo que el vector director se desenrolla y pierde la torsión que se había impreso en el intervalo T . La torsión perdida se define como $T\xi q_0/\pi = 2\alpha kK(k)/\pi$ y la eficiencia de impresión e_0 está definida en términos de la torsión perdida,

$$e_0 = \frac{2\alpha kK(k) - \pi}{2\alpha kK(k)}. \quad (3.42)$$

En la Fig. 3.6 mostramos la eficiencia de impresión en función del parámetro de orden quiral. Observamos que cuando e_0 está cerca de la unidad, se preserva la quiralidad. Sin embargo, cuando $\alpha = \alpha_c$, la inclinación de la curva e_0 diverge y la eficiencia decae rápidamente.

En analogía con el problema del cristal líquido colestérico en presencia de campo eléctrico [44], en $\alpha < \alpha_c = 2/\pi$ hace referencia cuando el campo quiral es pequeño y la condición $dg/dc = 0$ no tiene solución y el mínimo de energía ocurre exactamente en $c = 1$. El pico pronunciado está asociado al valor de la densidad de energía $g = (2/\pi)^2 - 1$ y al período T que diverge logarítmicamente lo que implica que la eficiencia e_0 sea igual a 1. El vector

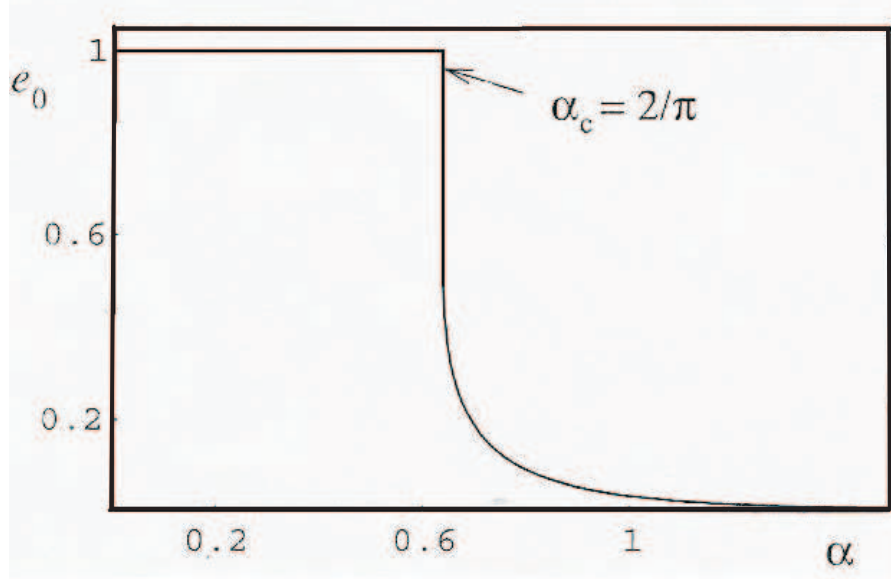


Figure 3.6: Eficiencia de impresión en función del parámetro α .

director se alarga siguiendo la torsión helicoidal original, la desviación respecto a la hélice sin distorsión nunca alcanza el valor de π dentro de una distancia finita. Consecuentemente, la impresión de la fase colestérica es exitosa.

La potencia quiral mínima se encuentra en $c > 1$ para valores de $\alpha > \alpha_c$. El período de la hélice colestérica es bastante grande pero no infinito y algunas torsiones del vector director se pierden. Para valores de α grandes; la profundidad de penetración nemática o escala de longitud característica ξ es grande comparada con el período de la hélice colestérica. Si desarrollamos en series la función elíptica para k pequeñas, obtenemos el parámetro de orden quiral, $\alpha \simeq c(1 - k^2/4 - 3k^4/138\dots)$. Por otro lado, obtenemos $k \simeq 1/(1 - 1/4\alpha^2\dots)$ y encontramos el período de $T = 2kK(k) \simeq \pi/\alpha$ en unidades de la escala de longitud característica ξ . Por lo tanto, para toda distancia actual de $\pi\xi/\alpha = \pi q_0$, ϕ acumula un incremento de π . Es decir, e_0 tiende a 0, que corresponde al caso donde la hélice colestérica se ha desenrollado completamente del patrón helicoidal impreso.

La configuración de equilibrio puede ser obtenida al calcular las ecuaciones

de Euler-Lagrange al minimizar F con respecto a el ángulo,

$$\partial_{\theta} F - \partial_x \left(\frac{\partial F}{\partial_x \phi} \right) - \partial_y \left(\frac{\partial F}{\partial_y \phi} \right) = 0, \quad (3.43)$$

la cual en este caso se puede expresar como,

$$\frac{\alpha^2}{q_0^2} \frac{d^2 \phi}{dx^2} + \sin 2(q_0 x - \phi) = 0. \quad (3.44)$$

Nótese que para $\alpha = 0$ la solución de la Ec. (3.44) es $\phi(x) = q_0 x$ la cual corresponde a un hélice colestérica ideal o sin distorsión. La Ec. (3.44) es adimensional y realizando un cambio de variable obtenemos la misma expresión que en la Ec. (3.27) motivo por el cual su solución está dada en términos de la amplitud Jacobiana, que es la función inversa de la función elíptica de primer tipo $K(\phi(x), c)$ y c una constante de integración relacionada con la energía elástica reducida $g(c)$,

$$\phi(x) = \alpha x - A_m\left(cx, \frac{1}{c^2}\right) + \frac{\pi}{2}. \quad (3.45)$$

La Fig . 3.7 muestra el ángulo del vector director contra la posición para diferentes valores de α y c . La Fig. 3.7a muestra a $\phi(x)$ para diferentes valores de c . Las curvas exhiben oscilaciones alrededor de $\phi_0(x)$ cuyo período espacial permanece constante pero su amplitud aumenta a medida que c aumenta. Complementariamente, la Fig. 3.7b presenta a $\phi(x)$ a diferentes valores de α . En $\alpha = 0$ la configuración se reduce al caso sin distorsión $\phi_0(x)$. Al aumentar α aumentan las oscilaciones periódicas con amplitud pequeña alrededor de $\phi_0(x)$. Después de los valores críticos : $\alpha_c = 3$ y $c_c = 1$, $\phi(x)$ se desvía considerablemente de $\phi_0(x)$ y aumenta el valor de su número de onda q para $\alpha \geq \alpha_c$ o disminuye para $c \geq c_c$ lo cual es equivalente a tener una hélice desenrollada o más torcida que la hélice sin deformar descrita por ϕ_0 .

Para explicar como depende la posición del vector director que forma la hélice colestérica en el caso distorsionado ($c \neq 0$ y $\alpha \neq 0$) haremos uso de las Figs. 3.8 y 3.9 que describen la variación de la hélice colestérica vista desde

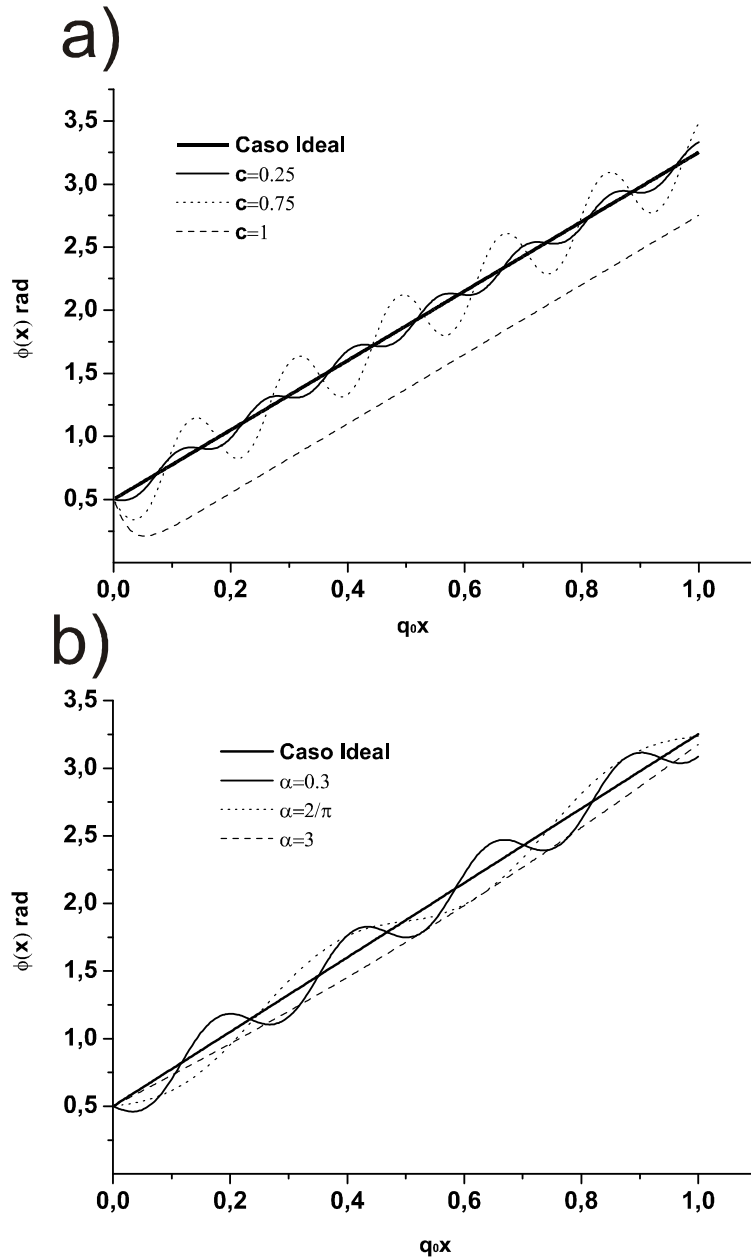


Figure 3.7: El ángulo del vector director en función de la posición para diferentes valores del parámetro relacionado con la energía elástica c en a) y el parámetro de orden quiral, α en b). Este comportamiento se observa en todos los espesores del elastómero colestérico impreso considerados en los cálculos de este trabajo 60, 15, 10 y 8 veces el periodo espacial de la hélice colestérica. El ángulo $\phi(x)$ se ha dividido entre π para facilitar la comprensión de la gráfica.

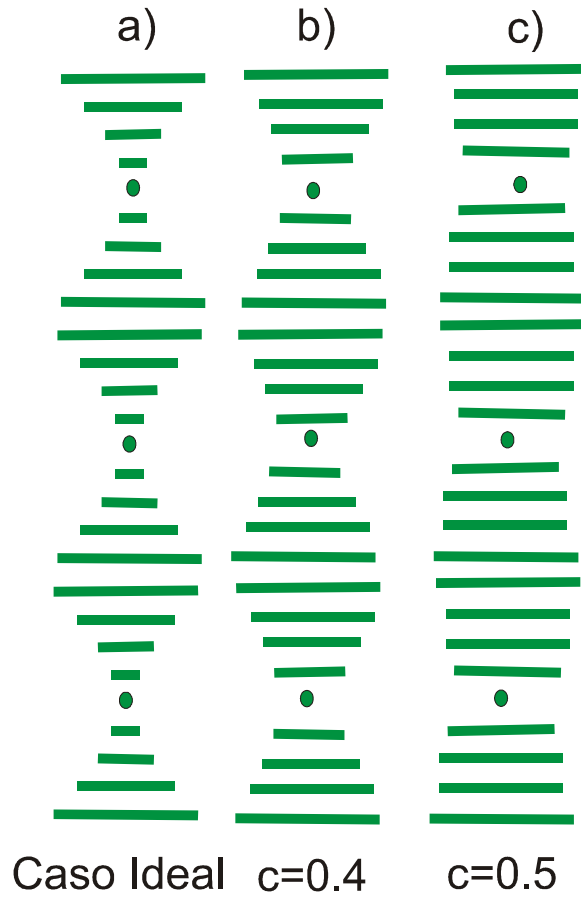


Figure 3.8: El movimiento del vector director en el caso sin distorsión en a) y el caso con distorsión en b) $c=0.4$ y c) $c=0.5$.

una dirección completamente perpendicular al eje de la hélice. Para el caso sin distorsión, en las Figs. 3.8a y 3.9a, se observa que la molécula que forma la hélice colestérica gira uniformemente a medida que avanza en la posición x , es decir, cuando el vector director da vueltas en el eje x se observa sólo una proyección de la molécula hasta que se reduce a un punto después de haber girado 90° como se muestra en las Fig 3.8a y 3.9a.

Para el caso distorsionado con $c \neq 0$, Figs. 3.8b y 3.8c, se observa casi la misma longitud de la molécula que forma la hélice colestérica a medida que avanza en la posición x , esto significa que la molécula gira en ángulos

menores respecto al caso sin distorsión hasta que abruptamente da la vuelta en el mismo valor de x en que da vuelta la molécula en el caso de la hélice ideal o sin distorsión. Esto sucede cuando cambia la amplitud de las oscilaciones del ángulo del vector director entorno al caso sin distorsión (veáse Fig. 3.7a).

Para el caso distorsionado correspondiente a $\alpha \neq 0$, Figs. 3.9b y 3.9c, se percibe que la molécula gira lentamente, completando un cuarto de vuelta en una distancia mayor que para el caso ideal. Después efectúa el siguiente cuarto de vuelta a una razón de giro mayor para finalmente completar la última media vuelta recorriendo en sentido inverso la secuencia de giros mencionada anteriormente (veáse Fig. 3.9b).

A medida que el parámetro de orden quiral aumenta la hélice se desenrolla como se muestra en la Fig. 3.9c. Esto sucede cuando el elastómero colestérico es distorsionado en $\alpha \neq 0$, consecuentemente cambia el período de la gráfica $\phi(x, \alpha)$, y aparece una modulación superpuesta a la variación periódica de la hélice ideal Fig. 3.7b.

Notése que el período espacial o paso de la hélice colestérica p_0 ideal no cambia al ser distorsionado a pesar de que la hélice colestérica se haya desenrollado a menos que la distorsión se realice a valores mayores que los valores críticos, c_c y α_c .

Así que en función del vector director podemos expresar el tensor dieléctrico en función del vector director, podemos expresar el tensor dieléctrico,

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \epsilon_{\perp} \delta_{ij} + \epsilon_a \mathbf{n} \mathbf{n}, \\ \bar{\epsilon}(x) &= \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp}^{(0)} + \epsilon_a \cos^2 \phi(x) & \epsilon_a \sin \phi(x) \cos \phi(x) \\ 0 & \epsilon_{\perp} \sin \phi(x) \cos \phi(x) & \epsilon_{\perp}^{(0)} + \epsilon_a \sin^2 \phi(x) \end{pmatrix} \quad (3.46a) \end{aligned}$$

en donde δ_{ij} es el tensor identidad, $\mathbf{n} = (0, \cos \phi(x), \sin \phi(x))$ es el vector director, $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ es la anisotropía dieléctrica del medio, ϵ_{\perp} y ϵ_{\parallel} indican la permitividad dieléctrica perpendicular y paralela al vector \mathbf{n} .

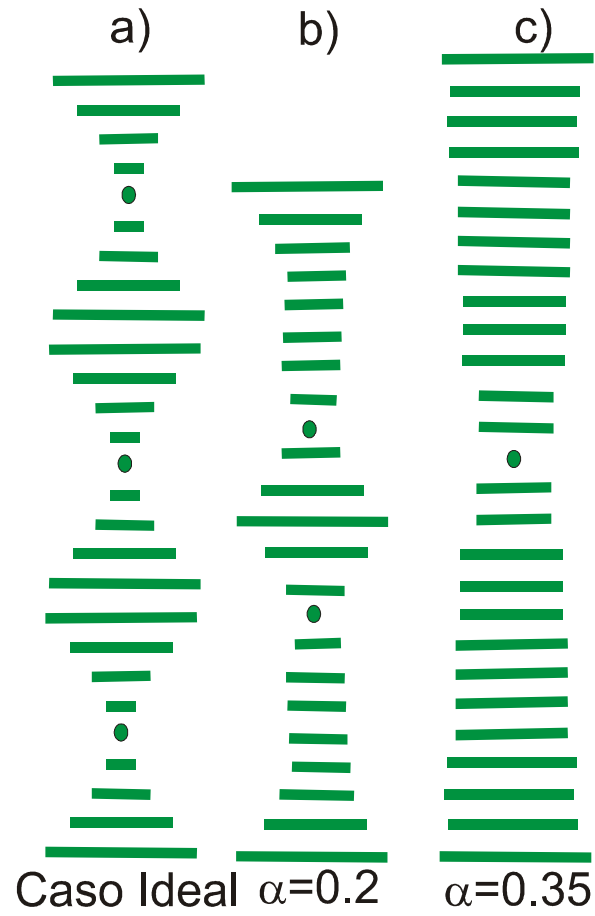


Figure 3.9: El movimiento del vector director en el caso sin distorsión en a) y el caso con distorsión en b) y c)

Capítulo 4

El parámetro de orden quiral en función de la concentración de moléculas absorbidas

Recientemente Mao y Warner han desarrollado la teoría de la impresión por quiralidad en un polímero de cristal líquido, donde los polímeros nemáticos son enlazados químicamente en presencia de un solvente quiral, que induce una fase colestérica que permanece aún cuando el solvente quiral es eliminado y remplazado por un solvente no quiral. La fase o estructura quiral puede ceder dependiendo de la magnitud del parámetro de orden quiral, α .

En este capítulo revisamos [34] la interacción entre el elastómero colestérico impreso y un solvente racémico, puesto que como ya lo hemos mencionado el solvente es usado para imprimir la fase colestérica. También mostramos que el elastómero colestérico tiene la habilidad de separar las componentes de una mezcla de acuerdo a su quiralidad y esta característica es un resultado directo del parámetro de orden quiral α controlable por deformación de la muestra.

La deformación del elastómero colestérico consiste en una expansión uniforme a lo largo del eje helicoidal x que preserva el volumen y está representada por el tensor de deformación uniaxial

$$\sigma_d = \Phi^{-1/3} [\sigma^{-1/2} \mathbf{I} + (\sigma - \sigma^{-1/2}) \mathbf{xx}]. \quad (4.47)$$

El volumen del elastómero colestérico V_0 incrementa a V_0/Φ con el solvente quiral. Φ es la fracción de volumen del elastómero colestérico después de absorber moléculas y es un parámetro que se obtiene experimentalmente. El solvente quiral también modifica el número de onda original q_0 , el número de onda modificado por el solvente lo denotaremos q_s y el número de onda modificado por la deformación $\Phi^{1/3}/\sigma$ como q .

$$q = \frac{\Phi^{-1/3}}{\sigma} q_0 - q_s(2\phi_{vol} - 1). \quad (4.48)$$

El primer término corresponde a la geometría y el segundo término al balance de moléculas quirales izquierdas y derechas del solvente, la fracción de volumen de quiralidad izquierda y derecha del solvente está dada por $\phi_l = \phi_{vol}$ y $\phi_r = 1 - \phi_{vol}$, respectivamente. Así que la energía libre del sistema entero incluye la energía libre de Frank F_f , la energía libre de todas las cadenas del polímero NF_n y la energía libre de la mezcla de las moléculas quirales $(V_0/\Phi)f_m$.

$$F = NF_n + F_f + \frac{V_0}{\Phi} f_m. \quad (4.49)$$

en donde

$$F_f = K_2 \frac{V_0}{2\Phi} \left(-\frac{d\theta_1}{dx} + q \right)^2, \quad (4.50)$$

$$F_n = \frac{K_B T}{2\Phi^{2/3}} \left[\frac{1}{\sigma} \frac{(r-1)^2}{r} \sin^2(\theta_1 - q_0 x) + \sigma^2 + \frac{2}{\sigma} \right] \quad (4.51)$$

y

$$f_m = n_m K_B T \left[\begin{array}{l} \chi_{lr} \phi_{vol} (1 - \phi_{vol}) (1 - \Phi)^2 \\ + \phi_{vol} (1 - \Phi) \ln \phi_{vol} \\ + (1 - \phi_{vol}) (1 - \Phi) \ln (1 - \phi_{vol}) \\ + (1 - \Phi) \ln (1 - \Phi) \\ + \chi_{ln} \phi_{vol} (1 - \Phi) \Phi \\ + \chi_{rn} (1 - \phi_{vol}) (1 - \Phi) \Phi \end{array} \right] \quad (4.52)$$

en donde θ_1 es el ángulo del vector director cuando ha sido deformado, $\phi_0(x) = q_0 x$ es el ángulo del vector director de la hélice ideal como se mostró en la Fig.

3.4 , $n_m = 1/v_m$ es la densidad de número (y v_m es el volumen ocupado por una sola molécula del solvente). El parámetro χ_{lr} describe la interacción de moléculas de quiralidad izquierda y quiralidad derecha con ellas mismas (lr), la interacción de moléculas izquierdas con las cadenas poliméricas del elastómero colestérico se representa por (ln), así como (rn) describe la interacción de moléculas quirales derechas con las cadenas del polímero del elastómero colestérico. N es el número de cadenas poliméricas.

De la misma forma en la que minimizamos la energía libre total dada por la Ec. (4.49) para obtener la orientación del vector director $\theta_1(x)$, agrupamos los términos que no contienen a $\theta_1(x)$ en la Ec. (4.49) y minimizamos para encontrar la deformación óptima σ , para diferentes intervalos del parámetro de impresión o parámetro de orden quiral $\bar{\alpha} = \sqrt{K_2/\bar{D}_1}q$, donde $\bar{D}_1 = \Phi^{1/3}D_1/\sigma$ es el coeficiente de anclaje después de que el elastómero colestérico se ha sumergido en el solvente y consecuente se ha inflamado, $D_1 = Nk_B T(r-1)^2/V_0r$ es el coeficiente de anclaje antes de sumergirse, ver sección 3.2.1.

En la región de valores de $\bar{\alpha}$ pequeños se encuentra alta la eficiencia de impresión de la quiralidad y la distribución del vector director se mantiene. La expresión para la energía libre total en esta región,

$$f(\phi_{vol}, \sigma) = F \frac{\Phi}{V_0} = \frac{K_2}{2} q^2 + \frac{\Phi^{1/3} Y_0}{2} \left(\sigma^2 + \frac{2}{\sigma} \right) + f_m, \quad (4.53)$$

donde $f_m = F_m \Phi / V_0$, $Y_0 = Nk_B T / V_0$ y q depende de la composición del solvente, minimizando f respecto a σ encontramos la dependencia de σ en q ,

$$-K_2 \frac{qq_0}{\sigma^2} + Y_0 \left(\sigma - \frac{1}{\sigma^2} \right) = 0. \quad (4.54)$$

Suponiendo que la relajación uniaxial $\epsilon = \sigma - 1 \sim 10^{-3}$ es pequeña para valores típicos de $K_2 \sim 10^{-11} N$, $Y_0 \sim 10^5 Pa$ y $q_{0,s} \sim 10^5 m^{-1}$, obtenemos

$$\epsilon \simeq -\frac{K_2}{Y_0} \left[\phi_{vol}^{1/3} q_0 - q_s (2\phi_{vol} - 1) \right] q_0. \quad (4.55)$$

Nótese que en esta aproximación ha desaparecido Φ y la forma de relajación

es independiente del grado de inflamación en el elastómero colestérico, excepto por la dependencia indirecta en ϕ_{vol} . Sustituyendo $\sigma = 1$ en la Ec. (4.53) obtenemos la ecuación,

$$f(\phi_{vol}) = \frac{K_2}{2} \tilde{q}^2 + \frac{3\Phi^{1/3}Y_0}{2} + f_m, \quad (4.56)$$

en donde $\tilde{q} = \Phi^{1/3}q_0 - q_s(2\phi_{vol} - 1)$. La diferencia de potencial químico es $\Delta\mu = \mu_l - \mu_r = (1/[n_m(1 - \Phi)])\partial f/\partial\phi_{vol}$ está dado por,

$$\frac{\Delta\mu}{k_B T} = \eta + \chi_{lr}(1 - 2\phi_{vol})(1 - \Phi) + \ln \frac{\phi_{vol}}{1 - \phi_{vol}}, \quad (4.57)$$

en donde $\eta = -2K_2\tilde{q}q_s/[n_mk_B T(1 - \phi_{vol})]$. En el reservorio, no en el elastómero colestérico $\Phi \rightarrow 0$, $\phi_l \rightarrow \phi_{res}$ y $\phi_r \rightarrow 1 - \phi_{res}$, la densidad de energía en la mezcla f_r es,

$$\frac{f_r}{n_mk_B T} = \chi_{lr}\phi_{res}(1 - \phi_{res}) + \phi_{res} \ln \phi_{res} + (1 - \phi_{res}) \ln (1 - \phi_{res}), \quad (4.58)$$

el cual produce una diferencia de potencial químico dada por,

$$\frac{\Delta\mu}{k_B T} = \frac{1}{n_mk_B T} \frac{\partial f_r}{\partial\phi_{res}} = \chi_{lr}(1 - 2\phi_{vol}) + \ln \frac{\phi_{res}}{1 - \phi_{res}}. \quad (4.59)$$

Igualando el potencial químico del reservorio con el potencial químico del elastómero colestérico obtenemos la condición de equilibrio químico,

$$\chi_{lr}(1 - 2\phi_{vol}) + \ln \frac{\phi_{res}}{1 - \phi_{res}} = \eta + \chi_{lr}(1 - 2\phi_{vol})(1 - \Phi) + \ln \frac{\phi_{vol}}{1 - \phi_{vol}}. \quad (4.60)$$

Suponemos que χ_{lr} es despreciable y $K_2\tilde{q}q_s \ll n_mk_B T$, es decir, η es pequeño comparado a 1. Así que podemos obtener la concentración ϕ_{vol} en el elastómero colestérico en términos de la concentración ϕ_{res} del reservorio,

$$\phi_{vol} = \frac{(1 - \eta)}{1 - \eta\phi_{res}} \phi_{res}. \quad (4.61)$$

En la región de valores de $\bar{\alpha}$ grandes la eficiencia de impresión quiral es baja y el vector director desenrolla la torsión de la hélice q . La energía libre total en esta región es,

$$f(\phi_{vol}, \sigma) = F \frac{\Phi}{V_0} = \frac{\bar{D}_1}{4} + \frac{\Phi^{1/3} Y_0}{2} \left(\sigma^2 + \frac{2}{\sigma} \right) + f_m. \quad (4.62)$$

Minimizando con respecto a σ la ec. (4.62) obtenemos $\bar{\sigma} = [(r+1)^2/4r]^{1/3}$ y la energía libre,

$$f(\phi) = \frac{3\Phi^{1/3} Y_0}{2} \left[\frac{(r+1)^2}{4r} \right]^{2/3} + f_m, \quad (4.63)$$

la diferencia de potencial químico,

$$\frac{\Delta\mu}{k_B T} = \chi_{lr} (1 - 2\phi_{vol}) (1 - \Phi) + \ln \frac{\phi_{res}}{1 - \phi_{res}}. \quad (4.64)$$

Igualando esta diferencia de potencial químico con la diferencia del potencial químico del reservorio, $\Delta\mu_r$ se obtiene el valor de equilibrio de ϕ_{vol} . Si suponemos χ_{lr} es pequeño, los términos χ_{lr}^2 y de orden mayor pueden ser ignorados, entonces en el elastómero colestérico ϕ_{vol} es comparable a ϕ_{res} en el reservorio,

$$\frac{\phi_{vol}}{\phi_{res}} \approx 1 + \chi_{lr} (1 - 2\phi_{vol}) (1 - \Phi). \quad (4.65)$$

En la región intermedia de valores de $\bar{\alpha}$ minimizamos la ecuación de energía libre total Ec. (4.49) respecto a θ_1

$$f(\phi_{vol}, \sigma) = \frac{g(\bar{\alpha}) \bar{D}_1}{2} + \frac{\Phi^{1/3} Y_0}{2} \left(\sigma^2 + \frac{2}{\sigma} \right) + f_m, \quad (4.66)$$

en donde

$$g(\bar{\alpha}) = \bar{\alpha}^2 \quad \text{para } \bar{\alpha} < 2/\pi, \quad (4.67)$$

$$= \bar{\alpha}^2 - k^{-2} + 1 \quad \text{para } \bar{\alpha} > 2/\pi, \quad (4.68)$$

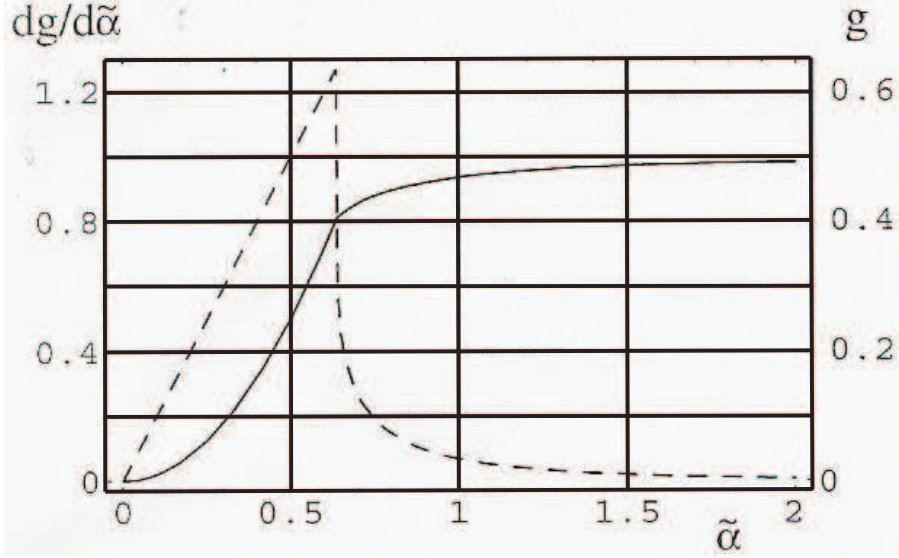


Figure 4.1: Energía libre del vector director $g(\bar{\alpha})$ y su derivada $\frac{dg(\bar{\alpha})}{d\bar{\alpha}}$ (línea discontinua) contra la potencia de impresión $\bar{\alpha}$.

y k está relacionada con $\bar{\alpha}$ en $\bar{\alpha} = 2E(k)/\pi k$. E es la integral elíptica completa de segundo tipo [46], ver Fig. 4.1

Minimizando a $f(\phi_{vol}, \sigma)$, respecto a σ , obtenemos la condición para la deformación óptima $\sigma = \bar{\sigma}$,

$$\left[\frac{\partial g(\bar{\alpha})}{\partial \bar{\alpha}} \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial \sigma} - \frac{g}{\sigma} \right] \frac{(r-1)^2}{2\sigma r} + \left(\sigma + \frac{1}{\sigma^2} \right) = 0. \quad (4.69)$$

Igualando el potencial químico del reservorio con el potencial químico del elastómero colestérico nuevamente obtenemos la condición de equilibrio químico,

$$\frac{1}{n_m k_B T} \frac{\partial f_r}{\partial \phi_{res}} = -\gamma \frac{\partial g}{\partial \bar{\sigma}} + \frac{1}{n_m k_B T} \frac{1}{1-\Phi} \frac{\partial f_m}{\partial \phi_{res}}. \quad (4.70)$$

en donde

$$\gamma = \frac{(r-1)^2}{r} \frac{n_n}{n_m} \frac{\Phi^{1/6}}{1-\Phi} \frac{q_s}{q_0} \frac{\alpha_0}{\bar{\sigma}^{1/2}}. \quad (4.71)$$

Sustituyendo la expresión de f_r y f_m en la Ec. (4.70) obtenemos,

$$-\gamma \frac{\partial g}{\partial \bar{\sigma}} + \chi_{lr} (1 - 2\phi_{vol}) (1 - \Phi) + \ln \frac{\phi_{vol}}{1 - \phi_{vol}} = \chi_{lr} (1 - 2\phi_{res}) + \ln \frac{\phi_{res}}{1 - \phi_{res}}. \quad (4.72)$$

El primer término del lado izquierdo de la ecuación (4.72) es la contribución de la interacción entre el solvente y el elastómero colestérico, el cual no contiene términos relacionados con la quiralidad del solvente como ϕ_l o ϕ_r . Si γ y Φ tienden a cero, se recupera la situación para la cual $\phi_{vol} = \phi_{res}$.

Suponiendo que Φ y $\bar{\sigma}$ no dependen de $\bar{\alpha}$ (lo cual es justificado por la independencia entre $\bar{\sigma}$ y $\bar{\alpha}$ tanto para valores de $\bar{\alpha}$ pequeños como grandes), aproximamos $\bar{\sigma} \approx 1$ y resolvemos la Ec. (4.70) para valores típicos de $\Phi = 0.9$, $\alpha_0 = 2/\pi$, $r = 2$, $n_n/n_m = 0.2$, $q_s/q_0 = 1$ y $\chi_{lr} = 0$. En la Fig. 4.2 mostramos que generalmente la relación $\phi_{vol} > \phi_{res}$ se satisface: la quiralidad del solvente igual a la quiralidad del elastómero colestérico es favorecida para la absorción. Se puede usar este dispositivo como una bomba cíclica que extrae una conformación quiral de una mezcla racémica. El elastómero colestérico expuesto a una mezcla dada, preferencialmente absorbe una de las componentes quirales. La mezcla del solvente obtenida del elastómero saturado (inflamado) y por tanto, inhibido su efecto quiral puede usarse en el siguiente ciclo de purificación.

Si fijamos la concentración del reservorio a $\phi_{res} = 0.5$ y variamos la potencia de impresión de la quiralidad a través de α_0 , podemos observar en la Fig. 4.3 que la máxima resolución de impresión se obtiene cuando la potencia de impresión resultante del elastómero colestérico es cercana al punto de transición $\alpha = 2/\pi$.

Finalmente examinamos el efecto de χ_{lr} . Hasta este momento hemos considerado este término como cero, lo que significa que la tendencia de las moléculas de quiralidad opuesta tienen poca tendencia a desmezclarse. En la Fig. ?? observamos que un valor positivo de χ_{lr} favorece que las moléculas de quiralidad opuesta no se mezclen a concentraciones pequeñas del reservorio ϕ_{res} . Repetidos ciclos de nuestra bomba quiral presionarán la intersección de la curva ϕ_{vol}

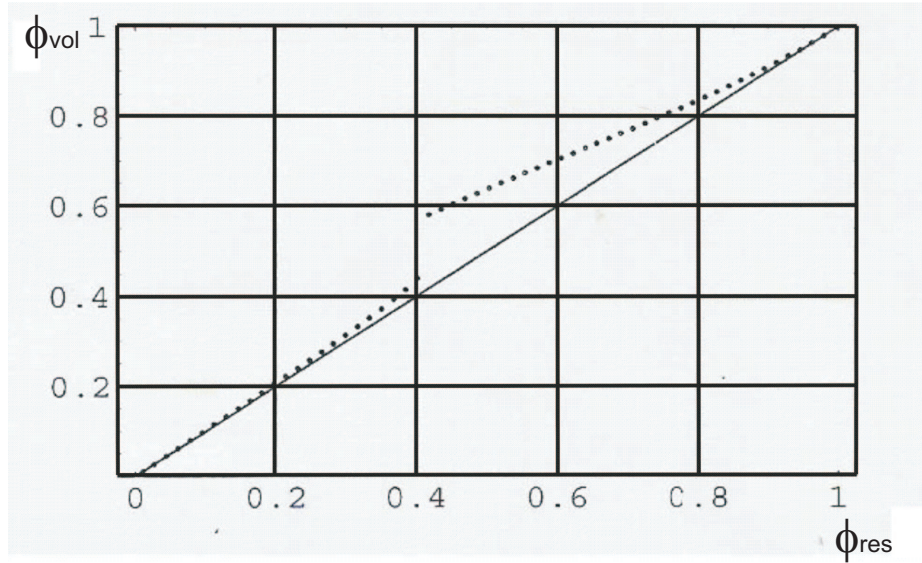


Figure 4.2: La concentración de quiralidades izquierda y derecha sin mezclar en el elastómero colestérico ϕ_{vol} en función de la concentración del solvente en el reservorio ϕ_{res} .

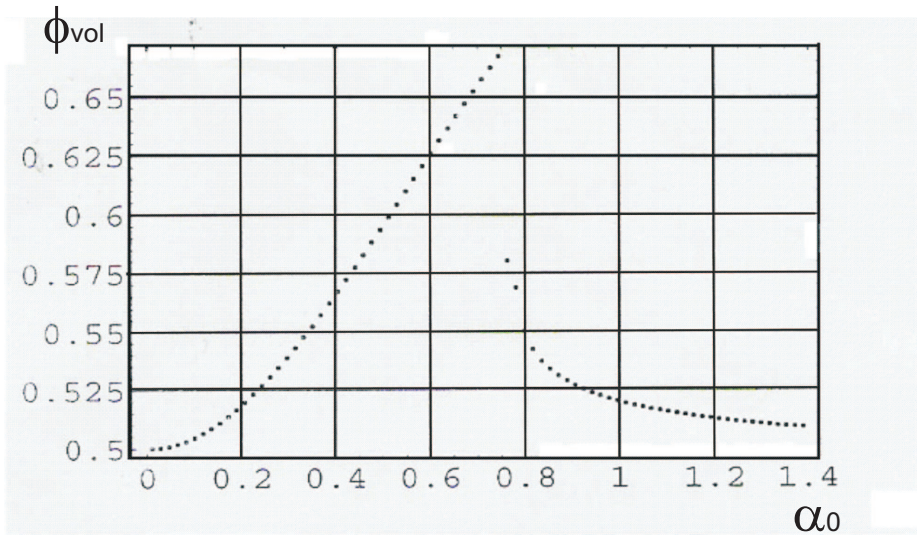


Figure 4.3: La concentración de las quiralidades izquierda y derecha sin mezclar en el elastómero colestérico ϕ_{vol} en función de la potencia de impresión α_0 tomando la concentración del solvente en el reservorio constante $\phi_{res} = 0.5$.

con la línea $\phi_{vol} = \phi_{res}$.

La dificultad de separar moléculas de lateralidad izquierda o derecha es debido a que la interacción molecular de la lateralidad es sensitivamente débil.

Una de las principales técnicas de separación de moléculas por quiralidad es la columna cromatográfica en la cual una mezcla racémica fluye a través de una columna de gel de silica que tiene un recubrimiento de una capa de una quiralidad específica. Este método está basado en la interacción de moléculas de la misma polaridad que serán absorbidas por la columna cromatográfica [6].

En la sección 3.2 hemos revisado la teoría en la cual se sugiere utilizar un elastómero colestérico para separar moléculas por quiralidad. Usando el hecho que el elastómero colestérico absorberá moléculas de un solvente racémico de la misma polaridad que se hélice macroscópica. Experimentalmente, el elastómero colestérico impreso se obtiene a partir de la síntesis química entre un monodominio nemático y entrecruzamientos químicos, por ejemplo, la síntesis química entre los compuestos 4-methoxyphenyl 4-(buteneoxy) benzonate (MBB) y 1,4-di(11-undeceneoxy) benzene (di-11UB) con radios molares de 9.2:0.8, 9:1,8.5:1.5 y 8:2. Dopado con una concentración fija del 27% de su peso total de un componente quiral marca MERCK, 4-(2-methylbutyl)4-cyanobiphenyl (CB15) [?]. Todo estos compuestos se hacen reaccionar químicamente con cadenas de polymethylsiloxane en tolueno. Después de evaporar el tolueno y cuando los entrecruzamientos químicos fueron completados se obtiene el elastómero colestérico de lateralidad izquierda caracterizado por un periodo o paso espacial único, $p=496$ nm.

Para eliminar el dopante quiral CB15 del elastómero se sumerge en un solvente no quiral como el acetona. Experimentalmente se observa que el período o paso de la hélice colestérica aumenta después de esta inmersión y que a pesar de realizar varios lavados con acetona su valor no cambia, por lo que se reporta un valor de $p=505$ nm.

Al sumergirlo en una mezcla racémica (a 50/50 proporción de moléculas de lateralidad izquierda y derecha), 2-bromopentane de la marca ACROS).

El elastómero colestérico absorbe selectivamente las moléculas de la misma quiralidad de la hélice del elastómero hasta que recobra el valor de la magnitud del período o paso de la hélice colestérica original $p=496\text{nm}$.

El proceso antes descrito representa una evidencia experimental de que el elastómero colestérico separa moléculas por quiralidad de una muestra racémica [6] .

La impresión de la hélice colestérica de cierta quiralidad es un hecho universal que no depende de la estructura química del dopante ni del solvente racémico. En cambio la absorción de moléculas de una sola lateralidad depende de la densidad de entrecruzamientos químicos contenidos en elastómero colestérico afectando a D_1 de la ecuación (3.10), por ejemplo: 15% y 20% de entrecruzamientos químicos son suficientes para retener una cantidad considerable de moléculas de lateralidad izquierda que recuperan el valor de la magnitud de la hélice original, $p=496.9\text{nm}$ y $p=496.6\text{ nm}$, respectivamente.

Elastómeros colestericos con baja densidad d enlaces químicos, 10% y 8% retienen pocas moléculas de quiralidad izquierda retornando el paso o el período de a hélice colestérica a 499nm y 512nm, respectivamente.

Para recobrar el valor del período de la hélice colestérica original es necesario que D_1 aumente lo que equivale a tener un gel más fuerte y más anisotrópico, consecuentemente el parámetro de orden quiral α disminuye, motivo por el cual tendremos elastómeros más eficientes a valores de α más pequeños que el valor crítico α_c , en el cual se pierde la impresión de la hélice colestérica original [6].

En este sistema el solvente racémico es el compuesto Bromopentano, que es un solvente no polar, al igual que material dopante CB15 que se usó para imprimir la hélice colestérica, es decir su fórmula química no tiene el radical OH en sus extremos.

Sin embargo, en la literatura hemos encontrado otros métodos de separación por quiralidad tales como la fuerza química macroscópica y cromatografía (que mencionamos anteriormente) que involucran solventes racémicos polares que interaccionan con un recubrimiento de material quiral polar. Algunos de los

solventes racémicos polares son los ácidos carboxílicos, alcoholes y esterés, donde una sola molécula polar de ácido mandélico es usada como recubrimiento por tener un solo centro quiral [48].

Para materiales dopantes, frecuentemente se usa un fragmento del compuesto menthyl no polar como grupo quiral[49].

Los métodos de separación quiral que existen son sofisticados y costosos, motivo por el cual proponemos un método indirecto para monitorear la separación de moléculas por quiralidad[50].

Resumiendo, en este capítulo mostramos que las estructuras quirales por impresión permiten la absorción de una quiralidad preferencial de una mezcla racémica.

Capítulo 5

Propagación de ondas en medios helicoidales

En este capítulo iniciamos el estudio de la luz polarizada circularmente que incide sobre un elastómero colestérico. Expresamos las ecuaciones de Maxwell en la representación de Marcuvitz que expresa las componentes tangenciales de los campos electromagnéticos en función de las componentes longitudinales de los mismos. Desarrollamos las ecuaciones de propagación de ondas en un medio elastómero colestérico. Después usamos la transformación de Oseen para cambiar el sistema de referencia al sistema de referencia del vector director que gira y forma la hélice colestérica. Revisamos el problema de la hélice colestérica sin distorsión. Finalmente encontramos la matriz de dispersión y los correspondientes coeficientes de reflectancia y transmitancia.

5.1 Formulación de Marcuvitz

Las ecuaciones de Maxwell y sus correspondientes ecuaciones constitutivas son las expresiones matemáticas para representar la interacción de los campos electromagnéticos con la materia [51] [52].

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

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (5.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (5.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (5.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (5.4)$$

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

$$\boldsymbol{\epsilon} = \epsilon_{\perp} \delta_{ij} + \epsilon_a \mathbf{nn} \quad (5.5)$$

$$= \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

en donde \mathbf{n} es el vector director. Nótese que a través de este vector se introduce en las ecuaciones de Maxwell la configuración del sistema. Si el vector uniaxial \mathbf{n} es perpendicular al eje x , entonces: $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{xx}$ y $\epsilon_a = \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}$.

Proponemos el campo electromagnético \mathbf{E} y \mathbf{H} con dependencia temporal armónica.

$$\mathbf{E} = e^{-i\omega t} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H} = e^{-i\omega t} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix}, \quad (5.7)$$

en donde E_y , E_z , H_y y H_z , son las componentes transversales de los campos así como E_x y H_x son las componentes longitudinales. Consecuentemente, cualquier derivada temporal de estos campos implicará un factor multiplicativo $-i\omega$, con ω la frecuencia de la onda electromagnética. Así que sustituyendo los campos de las Ec. (5.7) en las Ecs. (5.3) y (5.4) obtenemos,

$$\nabla \times \mathbf{E} + i\omega\mu_o\mathbf{H} = 0, \quad (5.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - i\epsilon_o\omega\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{E} = 0. \quad (5.9)$$

Debido a que el tensor dieléctrico sólo depende de x la solución de los campos Ecs. (5.8) y (5.9) en el elastómero colestérico tienen la siguiente forma,

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \exp(-i(\kappa_y y + \kappa_z z))\mathbf{e}(x), \quad (5.10)$$

$$\mathbf{H}(x, y, z) = \exp(-i(\kappa_y y + \kappa_z z))\mathbf{h}(x), \quad (5.11)$$

en donde $\boldsymbol{\kappa} = (\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z)$ es el vector de propagación de la onda electromagnética. Observamos que la solución del campo eléctrico que hemos propuesto en la Ec. (5.10), es el producto de una onda plana propagándose en el plano transversal $y - z$ multiplicada por un vector $\mathbf{e}(x)$ que solo tiene dependencia en la coordenada x debido a que el tensor dieléctrico del elastómero colestérico solo depende de la coordenada x y que oportunamente sustituiremos en la Ec. (5.9). Lo mismo sucede para el campo magnético en la Ec. (5.11). Los vectores $\mathbf{e}(x)$ y $\mathbf{h}(x)$ se expresan como: $\mathbf{e}(x) = \{e_1, e_2, e_3\}$ y $\mathbf{h}(x) = \{h_1, h_2, h_3\}$; para encontrar las componentes e_i y h_i , vamos a escribir las ecuaciones de Maxwell en la representación de Marcuvitz, la cual consiste en expresar las componentes longitudinales del campo eléctrico y magnético ($e_1(x)$ y $h_1(x)$), en términos de las componentes transversales ($e_2(x), e_3(x)$ y $h_2(x), h_3(x)$), de tal forma que podemos reducir el número de componentes [38].

Sustituimos las expresiones independientes de la Ec. (5.10) y Ec. (5.11) en las Ecs. (5.8) y (5.9), desarrollando la Ec. (5.8) encontramos para la componente x, y y z respectivamente, las siguientes ecuaciones:

$$\kappa_z e_2 - \kappa_y e_3 - \mu_o \omega h_1 = 0 \quad (5.12)$$

$$-i\kappa_z e_1 + i\mu_o\omega h_2 - \frac{de_3}{dx} = 0 \quad (5.13)$$

$$\kappa_y e_1 + \mu_o\omega h_3 - i\frac{de_2}{dx} = 0 \quad (5.14)$$

Análogamente desarrollamos la Ec. (5.9) y encontramos para las componentes x , y y z , respectivamente:

$$\kappa_z h_2 - \kappa_y h_3 - \epsilon_o\omega(e_1\epsilon_{11} + e_2\epsilon_{12} + e_3\epsilon_{13}) = 0, \quad (5.15)$$

$$-i\kappa_3 h_1 - i\epsilon_o\omega(e_1\epsilon_{21} + e_2\epsilon_{22} + e_3\epsilon_{23}) - \frac{dh_3}{dx} = 0, \quad (5.16)$$

$$i\kappa_y h_1 - i\epsilon_o\omega(e_1\epsilon_{31} + e_2\epsilon_{32} + e_3\epsilon_{33}) + \frac{dh_2}{dx} = 0. \quad (5.17)$$

Despejando las componentes h_1 y e_1 de las Ec. (5.12) y Ec. (5.15), respectivamente, encontramos:

$$h_1 = \frac{-\kappa_z e_2 + \kappa_y e_3}{\epsilon_o\omega} \quad (5.18)$$

y

$$e_1 = \frac{\kappa_z h_2 - \kappa_y h_3 - \epsilon_o\omega e_2 \epsilon_{12} - \epsilon_o\omega e_3 \epsilon_{13}}{\mu_o\omega \epsilon_{11}}, \quad (5.19)$$

en donde ϵ_{ij} representa las componentes del tensor dieléctrico. Teniendo las componentes longitudinales de los campos en términos de las componentes transversales, podemos sustituir en la Ec. (5.19) y Ec. (5.18) en las Ecs. (5.8) y (5.9) para las componentes transversales, x y y : Ec. (5.12), Ec. (5.13), Ec. (5.15) y Ec. (5.16); encontramos así, el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{d\Psi}{dx} = \mathbf{M} \cdot \Psi, \quad (5.20)$$

en donde $\mathbf{M}(x)$,

$$\mathbf{M}(x) = \begin{pmatrix} -\frac{\kappa_y \epsilon_{12}}{\epsilon_o \omega \epsilon_{11}} & -\frac{\kappa_y \epsilon_{13}}{\epsilon_o \omega \epsilon_{11}} & \frac{\kappa_z \kappa_y}{(\epsilon_o \omega)^2 \epsilon_{11}} & 1 - \frac{\kappa_y^2}{(\epsilon_o \omega)^2 \epsilon_{11}} \\ -\frac{\kappa_z \epsilon_{12}}{\epsilon_o \omega \epsilon_{11}} & \frac{\kappa_z \epsilon_{13}}{\epsilon_o \omega \epsilon_{11}} & -1 + \frac{\kappa_z^2}{(\epsilon_o \omega)^2 \epsilon_{11}} & -\frac{\kappa_y \kappa_z}{(\epsilon_o \omega)^2 \epsilon_{11}} \\ -\frac{\kappa_y \kappa_z}{(\mu_o \omega)^2} + \frac{\epsilon_{12} \epsilon_{31}}{\epsilon_{11}} - \epsilon_{32} & -\frac{\kappa_y^2}{(\mu_o \omega)^2} + \frac{\epsilon_{13} \epsilon_{31}}{\epsilon_{11}} - \epsilon_{33} & -\frac{\kappa_z \epsilon_{31}}{\mu_o \omega \epsilon_{11}} & -\frac{\kappa_z \epsilon_{31}}{\mu_o \omega \epsilon_{11}} \\ -\frac{\kappa_z^2}{(\mu_o \omega)^2} - \frac{\epsilon_{12} \epsilon_{21}}{\epsilon_{11}} + \epsilon_{22} & +\frac{\kappa_y \kappa_z}{(\mu_o \omega)^2} + \frac{\epsilon_{13} \epsilon_{21}}{\epsilon_{11}} - \epsilon_{23} & \frac{\kappa_z \epsilon_{21}}{\epsilon_o \omega \epsilon_{11}} & -\frac{\kappa_y \epsilon_{21}}{\epsilon_o \omega \epsilon_{11}} \end{pmatrix}, \quad (5.21)$$

y

$$\Psi(x) = \exp(-i(\kappa_x x + \kappa_y y + \kappa_z z)) \begin{pmatrix} e_2(x) \\ e_3(x) \\ h_2(x) \\ h_3(x) \end{pmatrix}, \quad (5.22)$$

el vector $\Psi(x)$ contiene las componentes transversales de los campos.

La Ec. (5.20) determina las propiedades características de la onda incidente, ya que es un sistema matricial donde la matriz \mathbf{M} depende de x , la solución general como veremos más adelante es formalmente: $\Psi(x) = \Psi(0) \cdot e^{\int_0^x \mathbf{M} dx}$, por lo cual, una forma de resolver aproximadamente el sistema, sería hacer una integración numérica de la variable \mathbf{M} y por medio de una serie de potencias obtener la exponencial de la integral. Sin embargo, existe una forma de reducir las entradas de la matriz \mathbf{M} para lo cual se usa la transformación de Oseen. La matriz \mathbf{M} contiene la información de la solución dentro del elastómero colestérico a través del tensor dieléctrico.

5.2 Propagación de una onda a través de un elastómero colestérico

Suponemos que las ondas planas circularmente polarizadas inciden normalmente sobre el elastómero colestérico de espesor finito desde el semi-espacio de aire comprendido en el intervalo $x \leq 0$ [33][47]. Consecuentemente el campo eléctrico total y el campo magnético en el semi-espacio izquierdo se pueden

escribir como,

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}(x) &= (a_L \hat{\mathbf{u}}_+ + a_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp[ik_0 x] \\
&\quad + (r_L \hat{\mathbf{u}}_- + r_R \hat{\mathbf{u}}_+) \exp[-ik_0 x] \\
\mathbf{h}(x) &= i(-a_L \hat{\mathbf{u}}_+ + a_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp[ik_0 x] \\
&\quad + i(r_L \hat{\mathbf{u}}_- + r_R \hat{\mathbf{u}}_+) \exp[-ik_0 x] \\
&\quad x \leq 0,
\end{aligned} \tag{5.23}$$

en donde

$$\hat{\mathbf{u}}_{\pm} = \frac{\hat{\mathbf{u}}_y \pm i\hat{\mathbf{u}}_z}{\sqrt{2}}, \tag{5.24}$$

y $(\hat{\mathbf{u}}_x, \hat{\mathbf{u}}_y, \hat{\mathbf{u}}_z)$ es la triada de vectores unitarios Cartesianos. Las amplitudes de las ondas incidentes circularmente polarizadas derecha e izquierda están denotadas por a_R y a_L , respectivamente. Así como, r_R y r_L son las amplitudes de las ondas reflejadas circularmente polarizadas derecha e izquierda, respectivamente. En forma matricial podemos escribir el vector $\Psi(\mathbf{x})$ que incluya las componentes de los campos $\mathbf{e}(\mathbf{x})$ y $\mathbf{h}(\mathbf{x})$ que se encuentran en la región $x \leq 0$. Para ello sustituimos la Ec. (5.24) en la Ec. (5.23) y obtenemos los campos $\mathbf{e}(x)$ y $\mathbf{h}(x)$ en términos de los vectores unitarios transversales $\hat{\mathbf{u}}_y$ y $\hat{\mathbf{u}}_z$

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}(x) &= \begin{pmatrix} a_L \exp[ik_0 x] + a_R \exp[ik_0 x] \\ +r_L \exp[-ik_0 x] + r_R \exp[-ik_0 x] \end{pmatrix} \hat{\mathbf{u}}_y \\
&\quad + \begin{pmatrix} ia_L \exp[ik_0 x] - ia_R \exp[ik_0 x] \\ -ir_L \exp[-ik_0 x] + ir_R \exp[-ik_0 x] \end{pmatrix} \hat{\mathbf{u}}_z, \\
\mathbf{h}(x) &= \begin{pmatrix} -ia_L \exp[ik_0 x] + ia_R \exp[ik_0 x] \\ -ir_L \exp[-ik_0 x] + ir_R \exp[-ik_0 x] \end{pmatrix} \hat{\mathbf{u}}_y \\
&\quad + \begin{pmatrix} a_L \exp[ik_0 x] + a_R \exp[ik_0 x] \\ -r_L \exp[-ik_0 x] - r_R \exp[-ik_0 x] \end{pmatrix} \hat{\mathbf{u}}_z \\
&\quad x \leq 0.
\end{aligned} \tag{5.25}$$

Usando la continuidad de las componentes tangenciales del campo eléctrico y magnético en el plano $x = 0$, podemos expresar al vector columna Ec. (5.22) $\Psi(x = 0)$ en términos de los valores de frontera en el plano $x = 0$,

$$\Psi(0) = \begin{pmatrix} a_R + a_L + r_R + r_L \\ -ia_R + ia_L + ir_R - ir_L \\ +ia_R - ia_L + ir_R - ir_L \\ a_R + a_L - r_R - r_L \end{pmatrix}. \quad (5.26)$$

Factorizando las amplitudes (a_R, a_L, r_R, r_L) ,

$$\Psi(0) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -i & i & i & -i \\ i & -i & i & -i \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_R \\ a_L \\ r_R \\ r_L \end{pmatrix} = \bar{Q} \begin{pmatrix} a_R \\ a_L \\ r_R \\ r_L \end{pmatrix}, \quad (5.27)$$

en donde

$$\bar{Q} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -i & i & i & -i \\ i & -i & i & -i \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (5.28)$$

En el espacio $x \geq L$ también se ha supuesto propagación en el espacio libre, los campos transmitidos en este espacio son,

$$\begin{aligned} \mathbf{e}(x) &= (t_L \hat{\mathbf{u}}_+ + t_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp [ik_0(x - L)] \\ &+ (b_L \hat{\mathbf{u}}_+ + b_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp [-ik_0(x - L)] \\ \mathbf{h}(x) &= i(-t_L \hat{\mathbf{u}}_+ + t_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp [ik_0(x - L)] \\ &+ i(-b_L \hat{\mathbf{u}}_+ + b_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp [-ik_0(x - L)] \end{aligned} \quad (5.29)$$

$$x \geq L. \quad (5.30)$$

en donde b_R y b_L son las amplitudes de las ondas que inciden de derecha a izquierda sobre el elastómero colestérico para la polarización circular derecha e izquierda, respectivamente. Nótese que t_R y t_L son las amplitudes de las ondas transmitidas para la polarización circular derecha e izquierda, respectivamente. Como lo hicimos anteriormente, sustituyendo la Ec. (5.24) en la Ec. (5.29) y usando la continuidad de las componentes tangenciales de los campos en el plano $x = L$ es posible expresar el vector onda como,

$$\mathbf{\Psi}(L) = \bar{Q} \cdot \begin{pmatrix} t_R \\ t_L \\ b_R \\ b_L \end{pmatrix}, \quad (5.31)$$

en donde \bar{Q} está dada por la Ec. (5.28). En estas ecuaciones el valor de las amplitudes complejas de las componentes de las ondas planas polarizadas circularmente izquierda y derecha, $a_{L,R}$ y $b_{L,R}$, respectivamente, son supuestas conocidas mientras que las amplitudes de reflexión $r_{R,L}$ y transmisión $t_{L,R}$ no.

En el caso de incidencia oblicua, el vector de onda $\bar{\kappa}$ de las ondas circularmente polarizadas incide a un ángulo θ sobre el elastómero colestérico de espesor finito desde el espacio libre comprendido en el intervalo $x \leq 0$ y $x \geq L$ como se muestra en la Fig. 5.1.

Las componentes del vector de onda son,

$$\begin{aligned} \kappa_x &= \kappa_0 \sin \theta \cos u_1, \\ \kappa_y &= \kappa_0 \sin \theta \sin u_1, \\ \kappa_z &= \kappa_0 \sin \theta, \end{aligned} \quad (5.32)$$

en donde κ_0 es el vector de onda que representa la propagación de los campos electromagnéticos en el vacío y u_1 es el ángulo de la proyección del vector de onda $\bar{\kappa}$ en el plano $y - z$ como se muestra en la Fig. 5.1. Si definimos a κ como,

$$\kappa = \kappa_0 \sin \theta, \quad (5.33)$$

podemos expresar las ondas circularmente polarizadas que inciden sobre el elastómero colestérico en el intervalo de $x \leq 0$ como,

$$\begin{aligned} \mathbf{e}(x) &= (a_L \hat{\mathbf{u}}_+ + a_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp[ik_0 x + i\kappa(y \cos u_1 + z \sin u_1)] \\ &\quad + (r_L \hat{\mathbf{u}}_- + r_R \hat{\mathbf{u}}_+) \exp[-ik_0 x + i\kappa(y \cos u_1 + z \sin u_1)], \\ \mathbf{h}(x) &= i(-a_L \hat{\mathbf{u}}_+ + a_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp[ik_0 x + i\kappa(y \cos u_1 + z \sin u_1)] \\ &\quad + i(-r_L \hat{\mathbf{u}}_- + r_R \hat{\mathbf{u}}_+) \exp[-ik_0 x + i\kappa(y \cos u_1 + z \sin u_1)], \\ &\quad x \leq 0, \end{aligned} \quad (5.34)$$

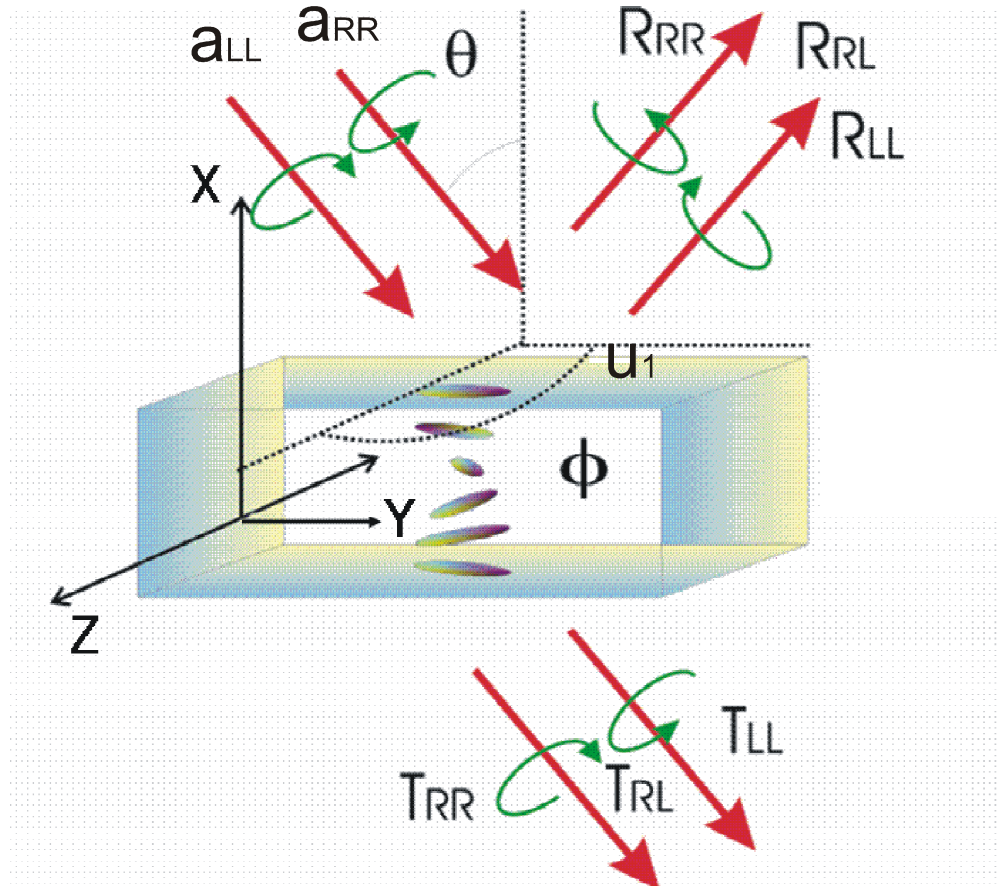


Figure 5.1: Propagación de ondas circularmente polarizadas en un elastómero colestérico impreso.

y en el intervalo de $x \geq L$,

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}(x) &= (t_L \hat{\mathbf{u}}_+ + t_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp [ik_0(x - L) + i\kappa(y \cos u_1 + z \sin u_1)] \\
&+ (b_L \hat{\mathbf{u}}_+ + b_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp[-ik_0(x - L) + i\kappa(y \cos u_1 + z \sin u_1)], \\
\mathbf{h}(x) &= i(-t_L \hat{\mathbf{u}}_+ + t_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp [ik_0(x - L) + i\kappa(y \cos u_1 + z \sin u_1)] \\
&+ i(-b_L \hat{\mathbf{u}}_+ + b_R \hat{\mathbf{u}}_-) \exp[-ik_0(x - L) + i\kappa(y \cos u_1 + z \sin u_1)], \\
&x \geq L. \tag{5.35}
\end{aligned}$$

A partir de este momento y para todos los cálculos posteriores haremos la suposición que el vector de onda de la luz incide justo en donde inicia la hélice colestérica, por lo que el valor de u_1 es cero. De la misma manera que expresamos las ondas circularmente polarizadas en forma matricial a incidencia normal, podemos usar nuevamente la continuidad de las componentes tangenciales de los campos electromagnéticos en los planos $x = 0$ y $x = L$, para expresar a $\Psi(0)$ y $\Psi(L)$ en forma matricial como las Ecs. (5.27) y (5.31), respectivamente.

Por otro lado sustituyendo las componentes del vector de onda $\bar{\kappa}$ Ec. (5.32) y la ecuación del tensor dieléctrico (que obtuvimos en la sección 3.2 Ec. (3.46a) en la matriz de Marcuvitz Ec. (5.21) obtenemos,

$$\begin{aligned}
\mathbf{M}(x) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \omega\mu_o \\ 0 & 0 & -\omega\mu_o & 0 \\ 0 & -\omega\epsilon_o\epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ \omega\epsilon_o\epsilon_{zz} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&+ \frac{\kappa^2}{\omega\epsilon_o\epsilon_{xx}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\sin u(x) \cos u(x) & -\cos^2 u(x) \\ 0 & 0 & \sin^2 u(x) & \sin u(x) \cos u(x) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&+ \frac{\kappa^2}{\omega\mu_o} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sin u(x) \cos u(x) & \cos^2 u(x) & 0 & 0 \\ -\sin^2 u(x) & -\sin u(x) \cos u(x) & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{5.36}
\end{aligned}$$

con $u(x) = h\pi x/p - u_1$, donde el término $h\pi x/p$ proviene del tensor dieléctrico y p es el paso o período espacial de la hélice colestérica. Nótese que x/p es un

término sin dimensiones. Aquí $h = 1$ significa que el elastómero colestérico es de lateralidad derecha, por lo que $h = -1$ significa que el elastómero colestérico es de lateralidad izquierda.

Nótese que a incidencia normal $\kappa = 0$ por lo que la Ec. (5.36) se reduce como,

$$\mathbf{M}(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \omega\mu_o \\ 0 & 0 & -\omega\mu_o & 0 \\ 0 & -\omega\epsilon_o\epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ \omega\epsilon_o\epsilon_{zz} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.37)$$

Recordemos que la matriz $\mathbf{M}(x)$ está definida en la ecuación (5.20). Dicha ecuación es el equivalente al conjunto de ecuaciones de Maxwell en la representación de Marcuvitz para una onda electromagnética monocromática que se propaga con vector de onda $\bar{\kappa}$ en el elastómero colestérico,

$$\frac{d\Psi}{dx} = \mathbf{M} \cdot \Psi. \quad (5.38)$$

Como lo mencionamos en la sección 5.1 la matriz $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ de la Ec. (5.36) depende de la coordenada x y para encontrar la solución $\Psi(\mathbf{x})$ tendríamos que integrar numéricamente $\mathbf{M}(x)$ por medio de una serie de potencias. Sin embargo, como veremos más adelante el problema se puede simplificar si aplicamos una transformación de Oseen, que nos permita expresar la Ec. (5.38) en el sistema de referencia del vector director que gira para formar la hélice colestérica. Consecuentemente la Ec. (5.38) se transforma en un problema de valores propios.

5.3 Transformación de Oseen

La transformación de Oseen [53], consiste en un cambio en el sistema de referencia de uno fijo a uno que gira sobre el eje x ; el vector director en el elastómero de cristal líquido está girando un ángulo $\phi(x)$ formando la hélice colestérica tal como vimos en la sección 3.2; por lo tanto, si nos trasladamos a un sistema

de referencia que gire paralelamente al nemático el sistema se simplificará a un problema de valores propios y el ángulo de rotación del sistema de referencia será igual a $\phi(x)$.

Por lo tanto, la transformación de Oseen permite al sistema de referencia girar con el nemático al definir un nuevo vector $\Psi'(x)$:

$$\Psi'(x) = \mathbf{G} \cdot \Psi(x), \quad (5.39)$$

donde

$$\mathbf{G}(x) = \begin{pmatrix} \cos \phi(x) & \sin \phi(x) & 0 & 0 \\ -\sin \phi(x) & \cos \phi(x) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \phi(x) & \sin \phi(x) \\ 0 & 0 & -\sin \phi(x) & \cos \phi(x) \end{pmatrix} \quad (5.40)$$

la matriz anterior es la que efectúa la rotación al sistema de referencia que gira en el plano perpendicular al eje de la hélice; cuando se aplica la rotación al vector $\Psi(x)$ se logra que las cuatro componentes transversales de los campos electromagnéticos $\mathbf{e}(x)$ y $\mathbf{h}(x)$, giren uniformemente sin deformarse con la estructura helicoidal. La matriz $\mathbf{G}(x)$ tiene como propiedades que es unitaria y por lo tanto cumple que $\mathbf{G}^{-1}(x) = \mathbf{G}^T(x)$. La Ec. (5.20) en términos del nuevo sistema de coordenadas definido por la Ec. (5.39), queda como:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}(\mathbf{G}^{-1} \cdot \Psi') &= \mathbf{M} \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \Psi' \\ \mathbf{G}^{-1} \cdot \frac{d\Psi'}{dx} + \frac{d\mathbf{G}^{-1}}{dx} \cdot \Psi' &= \mathbf{M} \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \Psi', \end{aligned}$$

multiplicando por \mathbf{G} la expresión anterior, encontramos:

$$\frac{d\Psi'}{dx} + \mathbf{G} \cdot \frac{d\mathbf{G}^{-1}}{dx} \cdot \Psi' = \mathbf{G} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \Psi', \quad (5.41)$$

en donde $\mathbf{C} = (\mathbf{G} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{G}^{-1} - \mathbf{G} \cdot \frac{d\mathbf{G}^{-1}}{dx})$. Recordemos que el argumento $\phi(x)$ de la matriz \mathbf{G} es una solución numérica dada por la configuración de equilibrio

que adopta un elastómero colestérico para diferentes valores del parámetro de orden quiral α representada por la Ec. (3.44), entonces podemos expresar a la matriz de rotación como $\mathbf{G}(x, \alpha)$ y a el ángulo $\phi(x)$ como $\phi(x, \alpha)$.

La ventaja de la ecuación anterior Ec. (5.39) respecto a la Ec. (5.20), es que la matriz \mathbf{C} es constante a incidencia normal y a incidencia oblicua se reducen el número de términos no nulos. Así que la transformación de Oseen nos permite escribir la Ec. (5.20) como una ecuación de valores propios en el sistema de referencia de la hélice colestérica más apropiado para el elastómero colestérico. Más aún podemos escribir \mathbf{C} en términos de las variables (x, α, θ) , puesto que θ es argumento de la matriz \mathbf{M} y θ es el ángulo de incidencia del vector onda \bar{k} ,

$$\frac{d\Psi'}{dx} = \mathbf{C}(x, \alpha, \theta) \cdot \Psi'. \quad (5.42)$$

donde $\mathbf{C}(x, \alpha, \theta)$ es,

$$\mathbf{C}(x, \alpha, \theta) = \begin{pmatrix} \cos \phi(x) & \sin \phi(x) & 0 & 0 \\ -\sin \phi(x) & \cos \phi(x) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \phi(x) & \sin \phi(x) \\ 0 & 0 & -\sin \phi(x) & \cos \phi(x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{\kappa^2 \sin u \cos u}{\omega \epsilon_o \epsilon_{11}} & \mu_0 \omega + \frac{\kappa^2 \cos^2 u}{\omega \epsilon_o \epsilon_{11}} \\ 0 & 0 & -\mu_0 \omega + \frac{\kappa^2 \sin^2 u}{\omega \epsilon_o \epsilon_{11}} & \frac{\kappa^2 \sin u \cos u}{\omega \epsilon_o \epsilon_{11}} \\ \frac{\kappa^2 \sin u \cos u}{\omega \mu_o} & -\epsilon_0 \epsilon_{11} \omega + \frac{\kappa^2 \cos^2 u}{\omega \mu_o} & 0 & 0 \\ \epsilon_0 \epsilon_{33} \omega - \frac{\kappa^2 \sin^2 u}{\omega \mu_o} & -\frac{\kappa^2 \sin u \cos u}{\omega \mu_o} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi(x) & -\sin \phi(x) & 0 & 0 \\ \sin \phi(x) & \cos \phi(x) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \phi(x) & -\sin \phi(x) \\ 0 & 0 & \sin \phi(x) & \cos \phi(x) \end{pmatrix} \quad (5.43)$$

y \mathbf{M} en el caso más general a incidencia oblicua de la Ec. (5.36) es,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{\kappa^2 \sin u \cos u}{\omega \epsilon_o \epsilon_{11}} & \mu_0 \omega + \frac{\kappa^2 \cos^2 u}{\omega \epsilon_o \epsilon_{11}} \\ 0 & 0 & -\mu_0 \omega + \frac{\kappa^2 \sin^2 u}{\omega \epsilon_o \epsilon_{11}} & \frac{\kappa^2 \sin u \cos u}{\omega \epsilon_o \epsilon_{11}} \\ \frac{\kappa^2 \sin u \cos u}{\omega \mu_o} & -\epsilon_0 \epsilon_{11} \omega + \frac{\kappa^2 \cos^2 u}{\omega \mu_o} & 0 & 0 \\ \epsilon_0 \epsilon_{33} \omega - \frac{\kappa^2 \sin^2 u}{\omega \mu_o} & -\frac{\kappa^2 \sin u \cos u}{\omega \mu_o} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.44)$$

A incidencia normal $\kappa = 0$, por lo que

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \omega \mu_o \\ 0 & 0 & 0 & -\omega \mu_o & 0 \\ \epsilon_0 \omega (\epsilon_{33} - \epsilon_{11}) \cos \phi \sin \phi & -\omega \epsilon_o (\epsilon_{11} \cos^2 \phi + \epsilon_{33} \sin^2 \phi) & 0 & 0 & 0 \\ \omega \epsilon_o (\epsilon_{33} \cos^2 \phi + \epsilon_{11} \sin^2 \phi) & \omega \epsilon_o (\epsilon_{11} - \epsilon_{33}) \cos \phi \sin \phi & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.45)$$

La solución de la Ec. (5.42) es una combinación lineal de vectores base de la forma, $\Psi'_{n_j}(x) = \sum_{j=1}^4 D_j \exp(-in_j x)$, en donde $D_j \exp(-in_j x)$ son los vectores propios y n_j son los valores propios. Sustituyendo $\Psi'_{n_j}(x)$ en la Ec. (5.42) el problema se reduce a conocer los coeficientes D_j y los valores propios n_j . Haciendo una analogía de la ecuación $d\Psi'/dx = \mathbf{C}(x, \alpha, \theta) \cdot \Psi'$, con la ecuación de Schrödinger $\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi$. El Hamiltoniano \mathbf{H} estaría representado por el operador d/dx y la matriz \mathbf{C} representa el conjunto de valores propios al igual que \mathbf{E} . La diferencia entre \mathbf{C} y \mathbf{E} radica en que las entradas de la matriz \mathbf{E} son constantes, mientras que las entradas de la matriz \mathbf{C} son función de la coordenada longitudinal x cuando el parámetro de orden quiral y el ángulo de incidencia son constantes. Por este motivo, los valores propios de la Ec. (5.42) se calculan haciendo una integración numérica de \mathbf{C} sobre x . Como vimos en la sección 3.2 al hacer uso de la continuidad de las componentes tangenciales de los campos electromagnéticos en los planos $x = 0$ y $x = L$, escribimos los campos electromagnéticos en el medio de incidencia como ,

$$\Psi(0) = \bar{Q} \begin{pmatrix} a_R \\ a_L \\ r_R \\ r_L \end{pmatrix} \quad (5.46)$$

y los campos electromagnéticos en el medio de transmisión como,

$$\Psi(L) = \bar{Q} \begin{pmatrix} t_R \\ t_L \\ b_R \\ b_L \end{pmatrix}, \quad (5.47)$$

que separan dos regiones del espacio $x < 0$ y $x > L$, la región de incidencia y transmisión, respectivamente. En términos de la solución general, $\Psi'_{m_j}(x) = \sum_{j=1}^4 D_{m_j} \exp(im_j x)$ es la solución en el medio incidente, en donde D_{m_j} con el índice $j = 1, 2, 3$ y 4 representa las amplitudes del vector columna

$$\begin{pmatrix} a_R \\ a_L \\ r_R \\ r_L \end{pmatrix} \quad (5.48)$$

y m_j el vector de onda de propagación en el medio incidente en un sistema de referencia girado. Nótese que el vector de onda m_j es el mismo para la onda reflejada y la onda que incide de izquierda a derecha por estar en el mismo medio. Y $\Psi'_{n_j}(x) = D_{n_j} \sum_{j=1}^4 \exp(-in_j x)$ es la solución en el sistema de referencia rotado en el medio de transmisión. D_{n_j} son las amplitudes de los campos electromagnéticos representadas en el vector columna,

$$\begin{pmatrix} t_R \\ t_L \\ b_R \\ b_L \end{pmatrix} \quad (5.49)$$

y n_j el vector de onda de propagación en el medio de transmisión, en donde n_j es el mismo para las ondas que inciden de derecha a izquierda y las ondas transmitidas. Si usamos la continuidad de las componentes tangenciales de los campos electromagnéticos en el plano $x = 0$ en la solución general,

$$\begin{aligned} \Psi'_{m_j}(0) &= \Psi'_{n_j}(0), \\ \sum_{j=1}^4 D_{m_j} \exp(im_j 0) &= \sum_{j=1}^4 D_{n_j} \exp(in_j 0), \end{aligned} \quad (5.50)$$

obtenemos la siguiente igualdad para las amplitudes de los vectores propios,

$$\sum_{j=1}^4 D_{m_j} = \sum_{j=1}^4 D_{n_j} = \Psi'_{m_j}(0) \quad (5.51)$$

y en el plano $x = L$

$$\begin{aligned} \Psi'_{m_j}(L) &= \Psi'_{n_j}(L), \\ \sum_{j=1}^4 D_{m_j} \exp(im_j L) &= \sum_{j=1}^4 D_{n_j} \exp(in_j L). \end{aligned} \quad (5.52)$$

Sustituyendo la Ec. (5.51) en la Ec. (5.52) la solución general en el medio de transmisión nos queda expresada en términos de la solución general en el medio de incidencia,

$$\begin{aligned} \Psi'_{n_j}(L) &= \sum_{j=1}^4 D_{m_j} \exp(in_j L), \\ &= \sum_{j=1}^4 \Psi'_{m_j}(0) \exp(in_j L). \end{aligned}$$

Como mencionamos anteriormente los valores propios n_j no son constantes dependen de la coordenda longitudinal x y están contenidos en la matriz \mathbf{C} motivo por el cual la solución se expresa como,

$$\Psi'_{n_j}(x) = \sum_{j=1}^4 \Psi'_{m_j}(0) \exp(ix \int_0^L \mathbf{C}_j(x, \alpha, \theta) dx). \quad (5.53)$$

Este es un resultado interesante ya que podemos conocer los vectores propios en función de las condiciones iniciales del sistema.

Para resolver la ecuación (5.53) numéricamente es conveniente dividir la capa colestérica en rebanadas delgadas. Más aún dado que la matriz $\mathbf{C}(x, \alpha, \theta)$ es una función periódica caracterizada por período de la hélice colestérica p , dividiremos la capa colestérica en rebanadas de longitud p . En cada rebanada

$\mathbf{C}(x, \alpha, \theta)$ se puede aproximar como una matriz constante, por lo cual podemos diagonalizarla para encontrar la solución. Una forma equivalente de diagonalizar para encontrar los valores propios es calcular la exponencial de $\mathbf{C}(x, \alpha, \theta)$, como se muestra en el apéndice 1. Así que la solución para un solo período se expresa como,

$$\Psi'_{\text{período}}(x) = \Psi(0) \exp(\mathbf{C}(x, \alpha, \theta)\Delta x). \quad (5.54)$$

y la solución para la muestra,

$$\Psi'_{\text{muestra}}(x) = \Psi(0) \exp(\mathbf{C}(x, \alpha, \theta)\Delta x) \exp(\mathbf{C}(x, \alpha, \theta)\Delta x) \exp(\mathbf{C}(x, \alpha, \theta)\Delta x) \dots \quad (5.55)$$

donde los puntos suspensivos indican que multiplicamos la función $\exp(\mathbf{C}(x, \alpha, \theta)\Delta x)$ hasta completar el número de períodos considerados, en nuestro caso, 60, 15, 10 y 8 veces el período espacial de la hélice colestérica. Agrupando las exponenciales,

$$\Psi'_{\text{muestra}}(x) = \Psi(0) (\Psi'_{\text{período}}(x))^{np} \quad (5.56)$$

en donde el superíndice np es el número de períodos. El número de períodos es un número finito. Nótese que no se ha aplicado el teorema de Bloch, como se aplicará en la sección 5.4.1 donde se ha supuesto un material colestérico cuya hélice macroscópica se extiende infinitamente a lo largo del espesor. Motivo por el cual el elastómero colestérico impreso no es estrictamente un cristal ya que contiene un número finito de períodos en la dirección del espesor.

5.4 Óptica de un colestérico.

En esta sección hacemos una revisión del problema del cristal líquido colestérico convencional porque tiene las mismas propiedades ópticas observadas en una muestra de materiales con estructura quiral sin distorsión a la misma inciden-

cia. Es decir materiales sin distorsión, tales como los cristales líquidos nemáticos y esmécticos, los elastómeros quirales, los STF y los elastómeros colestéricos impresos tienen el mismo comportamiento cualitativo que un colestérico convencional.

El elastómero colestérico impreso ideal [1] o sin distorsión corresponde al caso en que el parámetro de orden quiral es $\alpha = 0$ y el ángulo de vector director con el eje z es $\phi_0(x) = q_0x$. Como el ángulo del vector director es lineal en la coordenada x , este problema tiene solución analítica solamente en el caso en que las ondas inciden normalmente sobre el colestérico y cuando el material es supuesto infinito en la dirección del espesor, es decir, es un cristal unidimensional. La solución está representada por la relación de dispersión $\omega(\kappa_{Bloch})$ en donde ω es la frecuencia de propagación de la onda y κ_{Bloch} es el vector de onda de Bloch. Encontramos un intervalo de frecuencias donde la onda no se propaga al cual llamaremos banda prohibida, y analizamos las soluciones dentro y fuera de dicha banda, así como los coeficientes de reflectancia y transmitancia.

5.4.1 Relación de dispersión

El tensor dieléctrico de un colestérico está representado por,

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{\perp} \delta_{ij} + \epsilon_a \mathbf{n}_i \mathbf{n}_j, \quad (5.57a)$$

en donde δ_{ij} es el tensor identidad, $\mathbf{n} = (0, \cos \phi_0(x), \sin \phi_0(x))$ y $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ es la anisotropía dieléctrica del medio, ϵ_{\perp} y ϵ_{\parallel} indican la permitividad dieléctrica perpendicular y paralela al vector \mathbf{n} . Sustituyendo el vector director \mathbf{n} en la Ec. (5.57a) el tensor dieléctrico se puede escribir como,

$$\epsilon(x) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp}^{(0)} + \epsilon_a \cos^2 \phi_0(x) & \epsilon_a \sin \phi_0(x) \cos \phi_0(x) \\ 0 & \epsilon_a \sin \phi_0(x) \cos \phi_0(x) & \epsilon_{\perp}^{(0)} + \epsilon_a \sin^2 \phi_0(x) \end{pmatrix}. \quad (5.58)$$

Se hace incidir una onda electromagnética sobre el elastómero colestérico sin distorsión en la dirección de propagación paralela al eje de la hélice en el eje x , de tal forma que los campos \mathbf{e} y \mathbf{h} están restringidos en el plano $y - z$. Suponemos que los campos sólo dependen de la dirección de propagación x y escribimos las componentes del campo eléctrico \mathbf{e} para una onda electromagnética de frecuencia ω ,

$$\mathbf{e}_y(\mathbf{x}, t) = \text{Re} \{ e_y(x) e^{-i\omega t} \}, \quad (5.59)$$

$$\mathbf{e}_z(\mathbf{x}, t) = \text{Re} \{ e_z(x) e^{-i\omega t} \}, \quad (5.60)$$

en donde, Re significa la parte real del argumento. Desacoplando las ecuaciones de Maxwell (5.3) para encontrar la ecuación de onda y reemplazando la Ec. (5.60) obtenemos,

$$\frac{d^2}{dx^2} \begin{pmatrix} e_y(x) \\ e_z(x) \end{pmatrix} = -\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(x) \cdot \begin{pmatrix} e_y(x) \\ e_z(x) \end{pmatrix}. \quad (5.61)$$

Nótese que los operadores de ambos lados de la Ec. (5.61) permanecen invariantes mediante una translación de longitud $p/2 = \pi/q_0$ sobre la coordenada x y por lo tanto puede usarse el teorema de Bloch-Floquet [54], se puede encontrar un conjunto completo de soluciones, tales que, para cada una de ellas se debe satisfacer la siguiente condición,

$$\begin{pmatrix} e_y(x) \\ e_z(x) \end{pmatrix}_x = \exp(-i\kappa_{Bloch}p/2) \begin{pmatrix} e_y(x) \\ e_z(x) \end{pmatrix}_{x+p/2}, \quad (5.62)$$

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

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

$$e^+ = e_y + ie_z, \quad (5.63)$$

$$e^- = e_y - i e_z. \quad (5.64)$$

que sustituyendo en la ecuación de onda, Ec. (5.61) toma la forma,

$$\frac{d^2}{dx} \begin{pmatrix} e^+ \\ e^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa_0^2 & \kappa_1^2 \exp(2iq_0x) \\ \kappa_1^2 \exp(-2iq_0x) & \kappa_0^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^+ \\ e^- \end{pmatrix}, \quad (5.65)$$

$$\kappa_0^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_m, \quad \kappa_1^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\epsilon_a}{2}, \quad \epsilon_m = \frac{\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}}{2}. \quad (5.66)$$

Tomando en cuenta la condición de periodicidad de la Ec. (5.62) en la ecuación anterior, se obtiene la siguiente solución,

$$e^+ = a \exp \{i (\kappa_{Bloch} + q_0) x\}, \quad (5.67)$$

$$e^- = b \exp \{i (\kappa_{Bloch} - q_0) x\}. \quad (5.68)$$

Es directo demostrar que cuando se sustituye esta solución en la Ec. (5.66), la componente e^+ , con el número de onda $\kappa_{Bloch} + q_0$, sufre un cambio y se transforma en una onda con número de onda $\kappa_{Bloch} - q_0$. El proceso inverso ocurre con la onda e^- , de tal modo que las dos componentes forman un conjunto completo de soluciones. Las constantes a y b se determinan al resolver las siguientes ecuaciones acopladas

$$-\kappa_1^2 b + \{(\kappa_{Bloch} + q_0)^2 - \kappa_0^2\} a = 0, \quad (5.69)$$

$$\{(\kappa_{Bloch} - q_0)^2 - \kappa_0^2\} b - \kappa_1^2 a = 0. \quad (5.70)$$

Calculando el determinante de las ecuaciones anteriores e igualando a cero, se obtiene la *relación de dispersión* $\omega = \omega(\kappa_{Bloch})$,

$$(-\kappa_0^2 + \kappa_{Bloch}^2 + q_0^2)^2 - 4q_0^2 \kappa_1^2 - \kappa_1^4 a = 0. \quad (5.71)$$

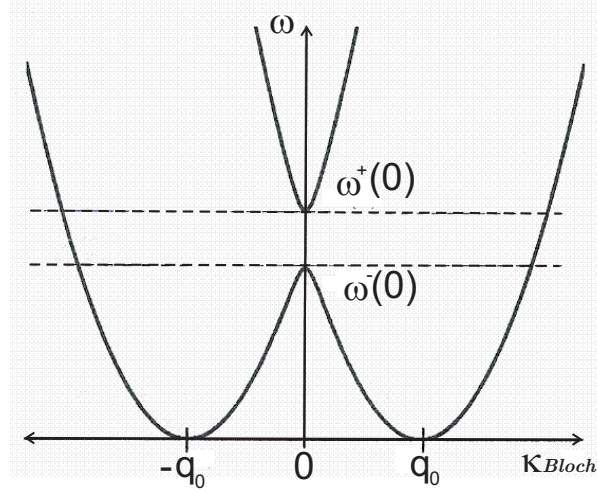


Figure 5.2: Relación entre la frecuencia y el número de onda de Bloch.

Recuérdese que κ_0 y κ_1 están relacionados directamente con la frecuencia ω a través de las relaciones de la Ec. (5.66). Para un valor fijo de ω , κ_0 y κ_1 quedan determinadas y la relación de dispersión proporciona cuatro posibles valores para κ_{Bloch} . La Fig. 5.2 muestra la relación de dispersión.

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

$$\kappa_{Bloch}^2 - q_0^2 = 0, \quad (5.72)$$

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

$$\kappa_0^2 \pm \kappa_1^2 = q_0^2, \quad (5.73)$$

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left(\epsilon_m \pm \frac{\epsilon_a}{2}\right) = q_0^2, \quad (5.74)$$

con valores

$$\omega^+ (\kappa_{Bloch} = 0) = \frac{q_0 c}{n_0}, \quad n_0 \equiv \sqrt{\epsilon_{\perp}} \equiv \text{índice ordinario}, \quad (5.75)$$

$$\omega^-(\kappa_{Bloch} = 0) = \frac{q_0 c}{n_e}, \quad ne \equiv \sqrt{\epsilon_{\parallel}} \equiv \text{índice extraordinario.} \quad (5.76)$$

en donde se han omitido las soluciones negativas y se ha supuesto que $\epsilon_{\perp} < \epsilon_{\parallel}$, es decir, $\epsilon_a > 0$. El sistema acoplado Ec. (5.70) justo en las frecuencias $\omega^+(\kappa_{Bloch} = 0)$ y $\omega^-(\kappa_{Bloch} = 0)$, corresponden a la solución $a = -b$ (eje ordinario) y $a = b$ (eje extraordinario) respectivamente, y describe ambos estados una onda polarizada linealmente.

5.4.2 Frecuencias de propagación fuera de la banda prohibida

Al intervalo $\omega^-(\kappa_{Bloch} = 0) < \omega < \omega^+(\kappa_{Bloch} = 0)$, donde dos de los cuatro posibles valores de κ_{Bloch} son imaginarios puros, se le conoce como la *banda de frecuencias prohibidas*. Por ahora, se escoge una frecuencia ω fuera de este intervalo. Entonces, como se puede ver de la Ec. (5.71), hay cuatro valores reales de κ_{Bloch} , los cuales se pueden agrupar como κ_{Bloch1} , $-\kappa_{Bloch1}$, κ_{Bloch2} , $-\kappa_{Bloch2}$. Para obtener las soluciones que correspondan a ondas viajeras que viajan a lo largo de la dirección $+x$, se deben escoger solo aquellas raíces que dan una velocidad de grupo positiva, $v_g = \partial\omega/\partial\kappa_{Bloch} > 0$. Hay dos raíces que cumplen esta condición, sean κ_{Bloch1} y κ_{Bloch2} . Cada una de tales i -ésimas raíces definen un modo κ_{Blochi} , propio de vibración y a cada uno de ellos le corresponde un vector propio

$$\begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix}. \quad (5.77)$$

En el caso considerado (κ_{Bloch} real) la Ec. (5.70) muestra que los valores de a y b pueden tomarse ambos reales. Así, regresando de las variables Ec. (5.68) a las expresiones Ec. (5.60), se puede ver que en el campo eléctrico asociado con el modo propio está polarizado elípticamente; además en cada punto, los ejes de la elipse coinciden con los ejes ópticos locales del CLC. Un parámetro útil para describir la elipse es el número real

$$\rho = \frac{-a + b}{a + b}. \quad (5.78)$$

La razón axial de la elipse es $|\rho|$, y el signo de ρ proporciona la dirección de rotación en el plano yz (en un punto espacial x_0 fijo y tiempo variable t). Para calcular ρ en términos de ω o κ_{Bloch} , se inicia de las Ecs. (5.70) escritas en la forma

$$\frac{a}{b} = \frac{\kappa_1^2}{A} = \frac{B}{\kappa_1^2}, \quad (5.79)$$

en donde

$$A = (\kappa_{Bloch} + q_0)^2 + \kappa_0^2, \quad (5.80)$$

$$B = (\kappa_{Bloch} - q_0)^2 + \kappa_0^2. \quad (5.81)$$

Entonces se puede escribir ρ como

$$\rho = \frac{-\kappa_1^2 + A}{\kappa_1^2 + A} = \frac{-B + \kappa_1^2}{B + \kappa_1^2} \quad (5.82)$$

$$= \frac{-B + A}{B + A + 2\kappa_1^2} = \frac{-2\kappa_{Bloch}q_0}{\kappa_0^2 - \kappa_{Bloch}^2 - q_0^2 - \kappa_1^2}. \quad (5.83)$$

Si se define una cantidad positiva s^2 como

$$s^2 = \sqrt{\kappa_1^4 + 4q_0^4\kappa_{Bloch}^2}, \quad (5.84)$$

y usando la relación Ec. (5.71), la Ec. (5.83) se puede transformar en

$$\rho = \frac{-2\kappa_{Bloch}q_0}{\pm s^2 - \kappa_1^2}. \quad (5.85)$$

En donde el signo \pm depende de la rama usada para $\omega(\kappa_{Bloch})$ (Fig. 5.2). El aspecto general de las dos elipses asociadas con una frecuencia ω se muestra en la Fig. 5.3. El signo y magnitud de ρ sobre las diversas ramas asociadas con ondas viajeras (κ_{Bloch} real) se muestran en la Fig. 5.4.

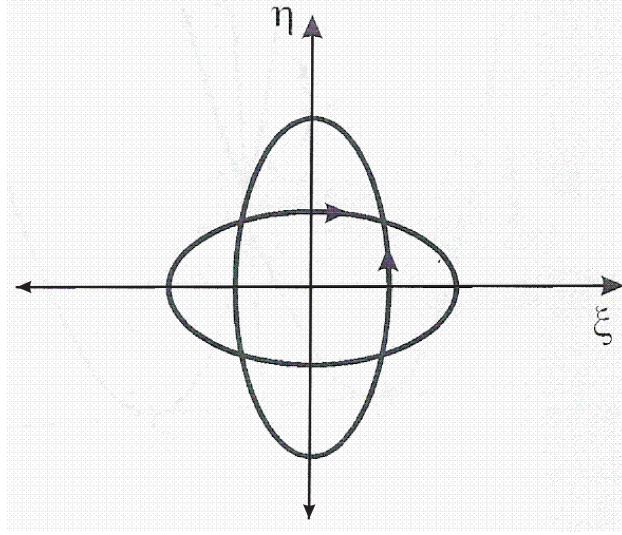


Figure 5.3: El aspecto general de las dos elipses para el campo eléctrico $E(t)$ en un punto de observación fijo. Las dos curvas corresponden a dos modos propios con la misma frecuencia pero diferente vector de onda de Bloch.

Nótese que la razón del eje largo con respecto al eje corto no es la misma para las elipses asociadas con cada valor de ω . Esto se puede ver diferente si se comparan los puntos A_+ y B_+ (ambos correspondientes a $\omega = \omega^+(\kappa_{Bloch} = 0)$) en la Fig. 5.4. Como se explicó arriba, en el punto A_+ se tiene polarización lineal. En el punto B_+ se puede ver de la Ec. (5.84) que $s^2 \sim 2\kappa_{Bloch}q_0$ y $\rho \sim 1$, es decir, polarización circular.

Matemáticamente, para tener dos elipses de forma idéntica (con un ángulo de 90° entre ellas sobre el plano yz), se debe pedir que $\rho_1 \rho_2 = -1$. Esto puede también escribirse como

$$a_1 b_1 + a_2 b_2 = 0. \quad (5.86)$$

Sin embargo esta relación no se mantiene; los vectores propios $\begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix}$ de las relaciones Ec. (5.70) correspondientes a la misma frecuencia ω y diferente κ_{Bloch} no son ortogonales. Este punto ha sido enfatizado en particular por Billard [55].

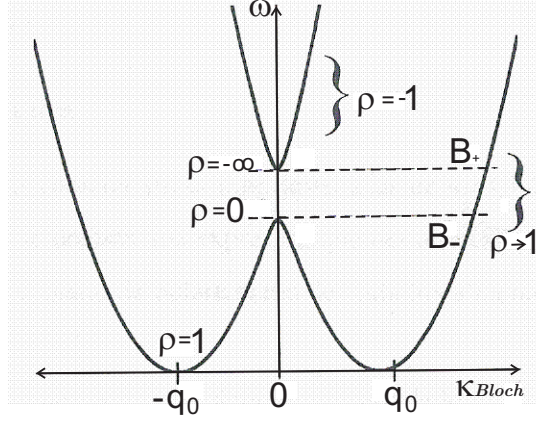


Figure 5.4: La razón axial de las elipses asociadas con los diversos modos.

Las Ecs. (5.84) y (5.85) muestran que la estructura de los modos dependen críticamente del valor del parámetro

$$\tau = \frac{2\kappa_{Bloch}q_0}{k_1^2}. \quad (5.87)$$

Se considera primero el régimen donde $x \ll 1$. Esto puede ser obtenido de dos maneras: *i*) haciendo los valores de κ_{Bloch} muy pequeños, ésto es, en la vecindad de los puntos A_+ y A_- de la Fig. 5.4 *ii*) haciendo los valores de κ_{Bloch} muy grandes. Entonces, $\kappa_{Bloch} \sim \kappa_0$ y por lo tanto

$$x \sim \frac{2q_0(n_e^2 + n_o^2)}{\kappa_0(n_e^2 - n_o^2)} = \frac{4\pi}{\kappa_0} \left(\frac{(n_e^2 + n_o^2)}{(n_e + n_o)} \right) \left(\frac{1}{p(n_e + n_o)} \right). \quad (5.88)$$

El criterio $x \ll 1$ es conocido como el criterio para el *límite de Mauguin* $\lambda \ll p(n_e + n_o)$ [56].

En ambos casos se encuentra un modo asociado con la rama (+) la cual tiene $\rho \rightarrow \infty$ y representa una onda ordinaria de polarización lineal guiada por la estructura - es decir, donde la polarización permanece en cada punto x_0 paralela al eje ordinario. El modo (-) tiene $\rho \rightarrow 0$, y representa una onda extraordinaria de polarización lineal guiada en la misma manera.

En muchos de los casos prácticos, el valor de los dos índices n_e y n_o es muy parecido. Entonces κ_1^2 , definido en Ec. (5.66), tiende a ser pequeño y

el parámetro τ definido en la Ec. (5.87) tiene un valor grande para la mayor parte de las frecuencias de interés. Entonces la cantidad s^2 definida en la Ec. (5.84) tiende al valor $2q_0 |\kappa_{Bloch}|$ y por lo tanto, de la Ec. (5.85) se tiene que $\rho \rightarrow \pm 1$. En este régimen, los modos propios tienden a ser circulares.

Cuando $\kappa_1^2 \rightarrow 0$ de las Ecs. (5.70) se encuentra κ_{Bloch1} y κ_{Bloch2} ,

$$\kappa_{Bloch1} = \kappa_0 + q_0 \text{ Asociado con } a_1 = 0 \text{ y } B_1 = 1, \quad (5.89)$$

$$\kappa_{Bloch2} = \kappa_0 - q_0 \text{ Asociado con } a_2 = 1 \text{ y } B_2 = 0, \quad (5.90)$$

y de la ecuación de dispersión Ec. (5.71) se tiene

$$\kappa_{Bloch1} = \kappa_0 + q_0 + \frac{\kappa_1^2}{8\kappa_0 q_0 (\kappa_0 + q_0)} + O(\kappa_1^8), \quad (5.91)$$

$$\kappa_{Bloch2} = \kappa_0 - q_0 + \frac{\kappa_1^2}{8\kappa_0 q_0 (\kappa_0 - q_0)} + O(\kappa_1^8). \quad (5.92)$$

Ya que $a_1 = 0$ y de acuerdo a las ecs. (5.68), el modo 1 es una onda circularmente polarizada con vector de onda $\kappa_{Bloch1} - q_0$. Este vector de onda se asocia con un índice de refracción n_1

$$\kappa_{Bloch1} - q_0 = \frac{\omega}{c} n_1. \quad (5.93)$$

Similarmente para el modo 2, se tiene una onda circularmente polarizada, en dirección opuesta y con vector de onda $\kappa_{Bloch1} + q_0$, al cual se le asocia también un índice de refracción n_2

$$\kappa_{Bloch1} + q_0 = \frac{\omega}{c} n_2. \quad (5.94)$$

5.4.3 Frecuencias de propagación dentro de la banda prohibida

Los modos propios evanescentes se encuentran dentro de la banda prohibida expresados en la frecuencia ω ,

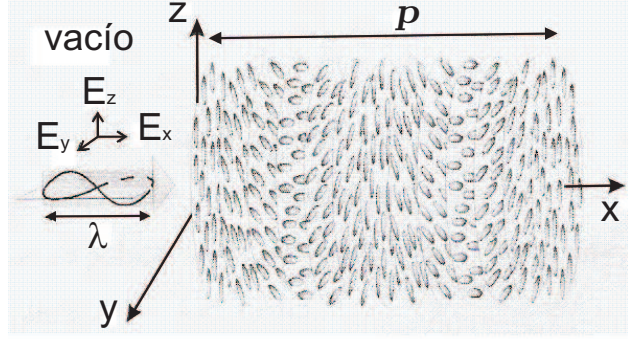


Figure 5.5: Una muestra de cristal líquido colestérico que llena el espacio en la región de x .

$$\frac{cq_0}{n_e} < \omega < \frac{cq_0}{n_o}. \quad (5.95)$$

En tal caso, se ve de la Fig. 5.2 que la expresión (5.71) tiene solo dos raíces ($\kappa_{Bloch} = \pm\kappa_{Bloch1}$). Las raíces restantes son imaginarias puras ($\kappa_{Bloch} = \pm i\kappa$).

Se considera ahora que una muestra de CLC derecha ($q_0 > 0$) llena el espacio en la región $x > 0$ de la Fig. 5.5, en la cual incide normalmente desde el aire ($x < 0$) un haz de luz de polarización lineal (e_y, e_z). Esto en general induce en la muestra dos ondas: *i*) Una onda viajera (de amplitud proporcional a $e^{i\kappa_{Bloch1}x}$). De acuerdo a la Ec. 5.85. el parámetro ρ asociado con esta onda es cercano a +1 (para un CLC derecho) entonces, la onda está polarizada circularmente. *ii*) Una onda evanescente (de amplitud proporcional a $e^{-\kappa x}$).

Mediante una apropiada elección de polarización, por ejemplo circular derecha, es posible extinguir la componente de la onda viajera, es decir, esto significa que un haz de polarización circular derecha será totalmente reflejada. Así, la región de frecuencias prohibidas $[\omega^-(\kappa_{Bloch} = 0), \omega^+(\kappa_{Bloch} = 0)]$ corresponde al intervalo de frecuencias para posibles reflexiones totales o comúnmente llamada *reflexión circular de Bragg*. Es necesario notar que esta propiedad concuerda con una descripción más elemental hecha en la Ref. [57] en un límite

apropiado cuando $n_e \rightarrow n_0$. Aquí, la brecha se colapsa a una sólo frecuencia $\omega = cq_0/\bar{n}$, con \bar{n} el índice de refracción promedio.

5.4.4 Coeficientes de reflectancia y transmitancia

A continuación se analiza con detalle el problema de la reflexión de una onda electromagnética que incide normalmente desde el aire sobre una muestra de un elastómero colestérico sin deformar (ver Fig. 5.5).

La onda incidente con campo transversal $\bar{\mathbf{e}} = (e_y, e_z)$, omitiendo por el momento la parte armónica de la expresión Ec. (5.60) tiene la forma,

$$e_y = Z_0^{-1/2} f_x e^{iQx}, \quad h_y = -e_z \quad (5.96)$$

$$e_z = Z_0^{-1/2} f_y e^{iQx}, \quad h_z = e_y, \quad (5.97)$$

y la onda reflejada

$$e_y^r = Z_0^{-1/2} f_x^r e^{-iQx}, \quad h_y^r = -e_z \quad (5.98)$$

$$e_z^r = Z_0^{-1/2} f_y^r e^{-iQx}, \quad h_z^r = e_y, \quad (5.99)$$

en donde, se ha usado la relación de ortogonalidad $\hat{k} \times \mathbf{e} = \mathbf{h}$, el vector de onda \hat{k} es unitario y determina la dirección de propagación de la onda incidente desde el aire (en este caso $x < 0$), h_y, h_z son las componentes transversales del campo magnético y el superíndice r se refiere a la onda reflejada, $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$, Q el vector de onda en el medio incidente y abajo Q_t es el vector de onda en el medio transmitido. Por otro lado, la onda transmitida en el medio se denota por el superíndice t y se escribe de la forma,

$$e_y^t = Z_0^{-1/2} A e^{iQ_t x}, \quad (5.100)$$

$$e_z^t = Z_0^{-1/2} A f e^{-iQ_t x}, \quad (5.101)$$

en donde las cantidades A , f y Q_t , quedan completamente determinadas por las Ecs. (5.68) y (5.70) y (5.71); en efecto, para un valor dado de la frecuencia ω , estas relaciones determinan el número de onda Q_t y el estado de polarización de la onda. Aquí f es un número complejo que caracteriza a la elipticidad de la onda en el medio.

La tercera ecuación de Maxwell Ec. (5.3) , permite obtener las expresiones para el campo magnético \mathbf{h} en el medio -nuevamente se omite la parte armónica en la expresión de los campos.

$$\frac{\partial h_y^t}{\partial t} = c \frac{\partial e_z^t}{\partial x}, \quad \frac{\partial h_z^t}{\partial t} = -c \frac{\partial e_y^t}{\partial x}. \quad (5.102)$$

Las amplitudes correspondientes a los campos, justo en la frontera del CLC ($x = 0$), se obtiene al girar por un ángulo q_0x los campos de las expresiones Ec. (5.100) y evaluarlos en $x = 0$,

$$\frac{\partial h_y^m}{\partial t} \Big|_{x=0} = c \frac{\partial e_z^m}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad \frac{\partial h_z^m}{\partial t} \Big|_{x=0} = -c \frac{\partial e_y^m}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (5.103)$$

en donde

$$\begin{pmatrix} e_y^m \\ e_z^m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos q_0x & -\sin q_0x \\ \sin q_0x & \cos q_0x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_y^t \\ e_z^t \end{pmatrix}, \quad (5.104)$$

y las componentes e_y^t y e_z^t están dadas por las expresiones Ec. (5.100) . Así, y después de substituir la Ec. (5.104) en la Ec. (5.103) se obtiene en la frontera

$$\omega h_y^m = ic(q_0 e_y^t + iQ_t e_z^t)_{x=0}, \quad \omega h_z^m = ic(q_0 e_z^t - iQ_t e_y^t)_{x=0}. \quad (5.105)$$

Ahora se exige que las componentes tangenciales de los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} mantengan la continuidad en la frontera, esto es,

$$e_y + e_y^r = e_y^m, \quad (5.106)$$

$$e_z + e_z^r = e_z^m, \quad (5.107)$$

$$h_y + h_y^r = h_y^m, \quad (5.108)$$

$$h_z + e_z^r = h_z^m. \quad (5.109)$$

Lo cual lleva, respectivamente, a las siguientes expresiones

$$f_y + f_y^r = A, \quad (5.110)$$

$$f_z + f_z^r = Af, \quad (5.111)$$

$$f_x - f_x^r = -\frac{icA}{\omega} (q_0 + iQ_t f), \quad (5.112)$$

$$f_z - f_z^r = -\frac{icA}{\omega} (q_0 f - iQ_t). \quad (5.113)$$

Así, resolviendo este sistema de ecuaciones, se puede encontrar directamente el valor del coeficiente de reflexión en cada una de las componentes cartesianas.

En la componente y ,

$$R_y = \frac{f_y^r}{f_y} = \frac{1 - c(ifq_0 + Q_t)/\omega}{1 + c(ifq_0 + Q_t)/\omega}, \quad (5.114a)$$

y en la componente z ,

$$R_z = \frac{f_z^r}{f_z} = \frac{f - c(-iq_0 + fQ_t)/\omega}{f + c(iq_0 + fQ_t)/\omega}. \quad (5.115)$$

Las ecuaciones (5.114a) y (5.115) resuelven el problema, sólo es necesario determinar la elipticidad de la onda a través de f , y el vector de onda en el medio a través de Q_t .

Finalmente, enfatizamos que las propiedades ópticas observadas en una muestra de elastómero colestérico sin distorsión a incidencia normal son las mismas propiedades observadas para un cristal líquido colestérico convencional en la misma incidencia.

5.5 Matriz de Transferencia y de Dispersión

En esta sección nos apoyaremos en las ecuaciones resultantes obtenidas en las secciones anteriores para obtener las expresiones de las matrices de transfer-

encia y de dispersión.

La ecuación resultante de la sección 3.3 es la solución general del problema de una onda circularmente polarizada que incide y se propaga en un elastómero colestérico distorsionado de espesor finito L , representada por los vectores propios Ec. (5.53),

$$\Psi'_{n_j}(x) = \sum_{j=1}^4 \exp(ix \int_0^L \mathbf{C}_j(x, \alpha, \theta) dx) \Psi'_{m_j}(0). \quad (5.116)$$

Recordemos que la comilla de la función $\Psi_{n_j}(x)$ nos indica la solución en un sistema de referencia que gira con la hélice colestérica. Así que de acuerdo a la Ec. (5.39) podemos reescribir a $\Psi'_{n_j}(x)$ y $\Psi'_{m_j}(0)$ como,

$$\Psi'_{n_j}(x) = \mathbf{G} \Psi_{n_j}(x) \quad (5.117)$$

y

$$\Psi'_{m_j}(0) = \mathbf{G} \Psi_{m_j}(0). \quad (5.118)$$

en donde \mathbf{G} está dado por la Ec. (5.40). Sustituyendo estas expresiones en la solución general Ec. (5.116) obtenemos,

$$\mathbf{G} \Psi_{n_j}(x) = \sum_{j=1}^4 \exp(ix \int_0^L \mathbf{C}_j(x, \alpha, \theta) dx) \mathbf{G} \Psi'_{m_j}(0). \quad (5.119)$$

Multiplicando por \mathbf{G}^{-1} ambos lados de la Ec. (5.119) nos queda la expresión,

$$\Psi_{n_j}(x) = \mathbf{G}^{-1} \sum_{j=1}^4 \exp(ix \int_0^L \mathbf{C}_j(x, \alpha, \theta) dx) \mathbf{G} \Psi'_{m_j}(0), \quad (5.120)$$

con

$$\mathbf{U} = \mathbf{G}^{-1} \sum_{j=1}^4 \exp(ix \int_0^L \mathbf{C}_j(x, \alpha, \theta) dx) \mathbf{G}, \quad (5.121)$$

expresamos $\Psi_{n_j}(x)$,

$$\Psi_{n_j}(L) = \mathbf{U} \cdot \Psi_{m_j}(0), \quad (5.122)$$

en donde $\Psi_{n_j}(L)$ y $\Psi_{m_j}(0)$ de acuerdo a la Ec. (5.31) y Ec. (5.27) se pueden escribir en forma matricial como,

$$\Psi_{n_j}(L) = \bar{Q} \begin{pmatrix} t_R \\ t_L \\ b_R \\ b_L \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \Psi_{m_j}(0) = \bar{Q} \begin{pmatrix} a_R \\ a_L \\ r_R \\ r_L \end{pmatrix}, \quad (5.123)$$

respectivamente. Sustituyendo estas relaciones en la Ec. (5.122), obtenemos,

$$Q \begin{pmatrix} t_R \\ t_L \\ b_R \\ b_L \end{pmatrix} = \mathbf{U}Q \begin{pmatrix} a_R \\ a_L \\ r_R \\ r_L \end{pmatrix}. \quad (5.124)$$

Multiplicando ambos lados de la expresión anterior por Q^\dagger nos queda,

$$\begin{pmatrix} t_R \\ t_L \\ b_R \\ b_L \end{pmatrix} = Q^\dagger \mathbf{U}Q \begin{pmatrix} a_R \\ a_L \\ r_R \\ r_L \end{pmatrix}, \quad (5.125)$$

en donde la matriz de transferencia es,

$$\mathbf{T}(x) = \mathbf{Q}^\dagger \cdot \mathbf{U}(x) \cdot \mathbf{Q}; \quad (5.126)$$

y hemos usado la expresión de la matriz \mathbf{Q} de la Ec. (5.28) que definimos en la sección 3.2; el símbolo \dagger representa la transpuesta conjugada.

La Ec. (5.126) [51][31][58] permite relacionar las ondas incidentes y reflejadas contenidas en el vector $\Psi_{m_j}(0)$, con las ondas transmitidas implícitas en el vector $\Psi_{n_j}(L)$. Si nos restringimos al caso para el cual las ondas incidentes vienen del lado izquierdo a derecho solamente, $b_R = b_L = 0$ y la Ec. (5.126) queda como,

$$\begin{pmatrix} t_R \\ t_L \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \mathbf{T}(x) \begin{pmatrix} a_R \\ a_L \\ r_R \\ r_L \end{pmatrix}. \quad (5.127)$$

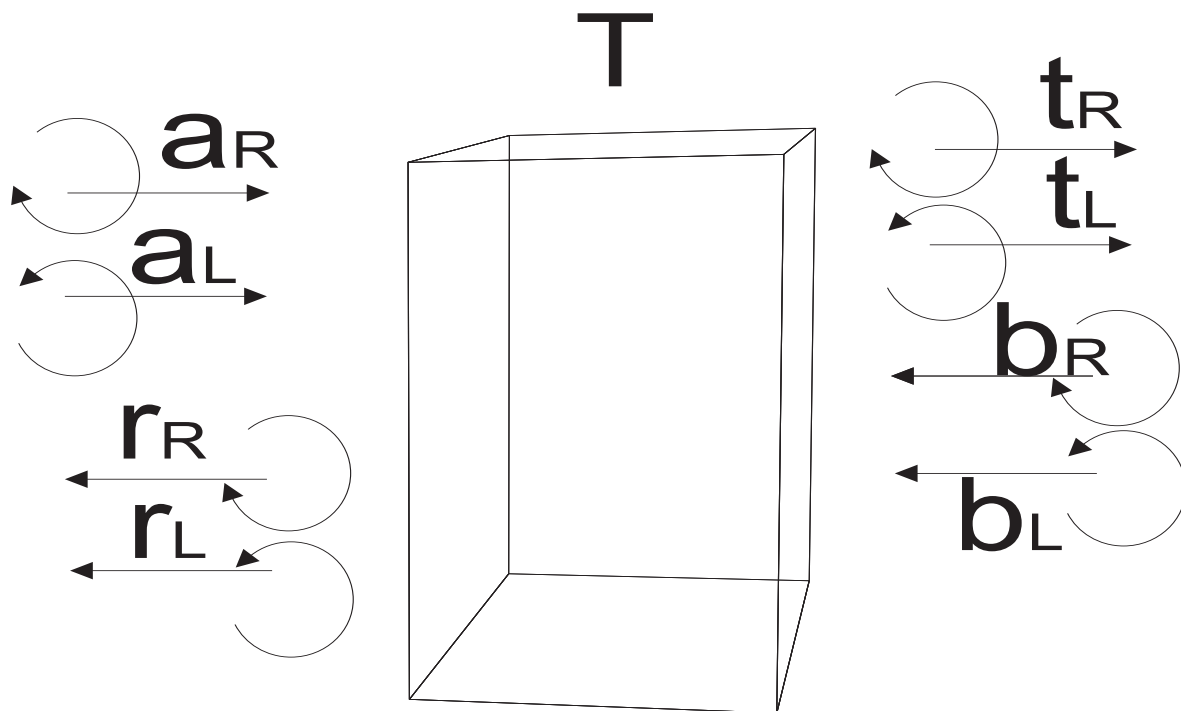


Figure 5.6: La matriz de transferencia representada como un diagrama de bloques donde los datos de entrada son las amplitudes de la onda incidente y reflejada. Mientras que los datos de salida son las amplitudes de las ondas transmitidas.

Para ejemplificar esto hemos dibujado un esquema en la Fig. 5.6, donde hemos representado a la matriz de transferencia como un diagrama de bloques donde se introducen los coeficientes de las amplitudes de la onda incidente y de la onda reflejada como datos de entrada. Y consecuentemente obtenemos los coeficientes de transmitancia como datos de salida.

Aún cuando la matriz de transferencia contiene toda la información, ésta no se encuentra ordenada convenientemente, pues los coeficientes de las amplitudes de las ondas reflejadas son desconocidos. Sin embargo, es posible resolver el sistema dado por la Ec. (5.127), es decir, obtener también los coeficientes de las amplitudes de las ondas reflejadas en términos de los coeficientes de las amplitudes de las ondas de incidencia, con lo cual, podríamos expresar los co-

eficientes desconocidos en términos de los de incidencia; esto se logra a través de la matriz de dispersión \mathbf{S} dada por,

$$\begin{pmatrix} t_R \\ t_L \\ r_R \\ r_L \end{pmatrix} = \mathbf{S} \cdot \begin{pmatrix} a_R \\ a_L \\ b_R \\ b_L \end{pmatrix} \quad (5.128)$$

con

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} t_{RRa} & t_{RLa} & t_{RRb} & t_{RLb} \\ r_{LRa} & r_{LLa} & r_{LRb} & r_{LLb} \\ t_{RRa} & t_{RLa} & t_{RRb} & t_{RLb} \\ r_{LRa} & r_{LLa} & r_{LRb} & r_{LLb} \end{pmatrix} \quad (5.129)$$

donde t_{LRa} y t_{LRb} , etc., son los coeficientes de transmitancia, r_{LRa} y r_{LRb} , etc., son los coeficientes de reflexión. Las transmitancias co-polarizadas originadas de las ondas que vienen del lado izquierdo son denotadas por $T_{LLa} = |t_{LLa}|^2$ y $T_{RRa} = |t_{RRa}|^2$, y las polarizaciones cruzadas son $T_{LRa} = |t_{LRa}|^2$ y $T_{RLa} = |t_{RLa}|^2$; y similarmente para las reflectancias $R_{RRa} = |r_{RRa}|^2$, etc. Definiciones similares son válidas para las ondas generadas por ondas viniendo del lado derecho $T_{LLb} = |t_{LLb}|^2$, $T_{RRb} = |t_{RRb}|^2$ y $T_{LRb} = |t_{LRb}|^2$. Como habíamos mencionado, \mathbf{S} es la matriz de dispersión y contiene la misma información que la matriz de transferencia pero en un forma diferente. La matriz S se puede escribir en términos de la matriz de transferencia como [47] [51] [31] [58],

$$S = (T \cdot P_f - P_b)^{-1} \cdot (P_f - T \cdot P_b), \quad (5.130)$$

donde P_f y P_b son los proyectores hacia adelante o hacia atrás aplicados a T dados por,

$$P_f = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad P_b = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

En los resultados hemos restringido nuestro cálculo al caso para el cual las ondas incidentes vienen del lado izquierdo al derecho solamente, $b_R = b_L = 0$.

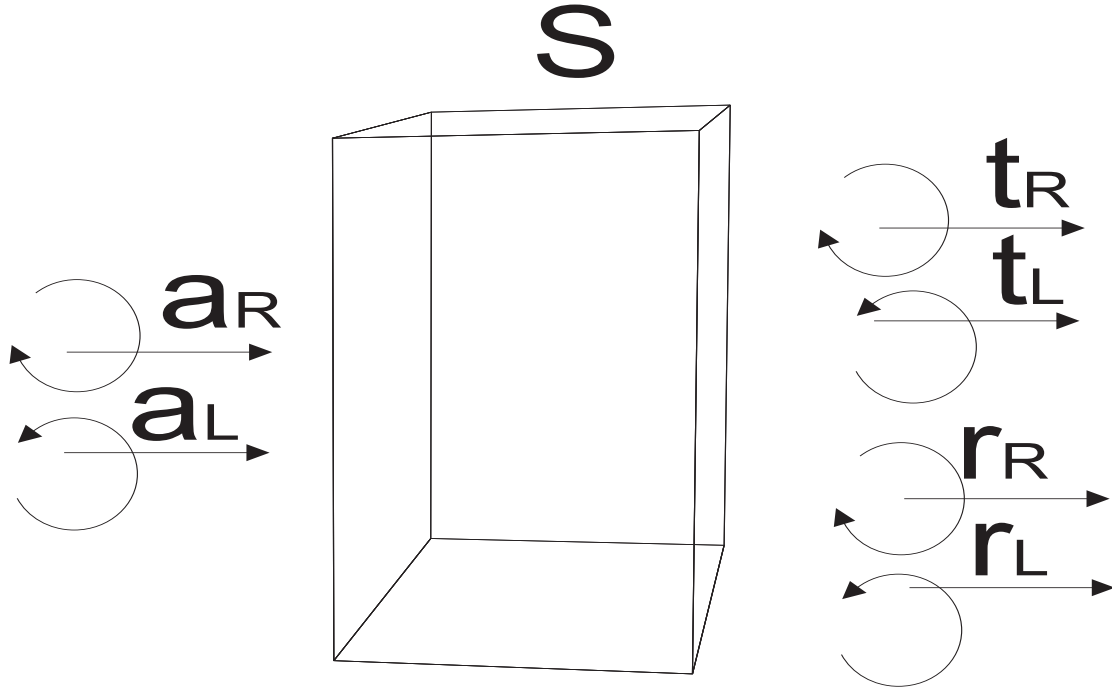


Figure 5.7: La matriz de dispersión como un diagrama de bloques, donde los datos de entrada son las amplitudes de las ondas incidentes y los datos de salida son las amplitudes de las ondas reflejadas y transmitidas.

De acuerdo a lo cual, solo las dos primeras columnas de la matriz de dispersión \mathbf{S} , Ec. (5.129) aportan información relevante,

$$\begin{pmatrix} t_R \\ t_L \\ r_R \\ r_L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{RR} & t_{RL} \\ t_{RL} & t_{LL} \\ r_{RR} & r_{RL} \\ r_{RL} & r_{LL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_R \\ a_L \end{pmatrix}. \quad (5.131)$$

Un esquema que represente a la matriz de dispersión como un diagrama de bloques está dado en la Fig. 5.7.

En resumen el problema de la propagación de una onda que incide sobre un elastómero colestérico distorsionado de espesor finito L , se reduce a resolver la Ec. (5.128) que incluye la matriz de dispersión.

Capítulo 6

Resultados

En este capítulo presentamos los resultados que hemos obtenido de la Ec. 5.128 y sugerimos que pueden ser aplicados como un método óptico para monitorear la absorción preferencial de moléculas de una lateralidad por un elastómero colestérico impreso de espesor de 60 veces el período espacial de la hélice colestérica. Además analizamos el comportamiento del espectro óptico correspondiente al elastómero colestérico cuyo espesor es menor a quince veces el tamaño del período de la hélice colestérica, que al ser distorsionado con el parámetro de orden quiral α o el parámetro de energía elástica c , aumenta la amplitud y el ancho de su banda de reflexión R_{RR} e inhibe la otra polarización, esto tiene potenciales aplicaciones en filtros y espejos. Se han considerado para los calculos espesores del elastómero colestérico menores a 15 veces el valor del período espacial de la hélice colestérica, es decir, espesores menores a $3\mu m$ que son considerados como capas delgadas que no necesitan valores de los parámetros de distorsión grandes para sintonizar el dispositivo óptico.

En la sección 6.1, mostramos a incidencia normal la reflectancia de la luz polarizada circularmente derecha e izquierda, R_{RR} y R_{LL} , respectivamente, en función de la longitud de onda λ , el parámetro de orden quiral α y el parámetro c . En la sección 6.2, presentamos a incidencia oblicua las reflectancias R_{RR} y R_{LL} , en función de la longitud de onda λ para diferentes valores del parámetro de orden quiral α y para diferentes valores del parámetro c .

Finalmente en la sección 6.3 graficamos las reflectancias R_{RR} y R_{LL} para el elastómero colestérico donde consideramos espesores menores de 15 veces el tamaño de la hélice colestérica y está bajo la presencia de un solvente con diferentes valores de α y c , para aumentar la amplitud y el ancho de la banda de reflexión R_{RR} .

6.1 Incidencia normal.

En la Fig. 6.1 graficamos R_{RR} y R_{LL} en función de la longitud de onda λ y α a incidencia normal. Para $\alpha = 0$, se reproduce el comportamiento del caso de la hélice sin distorsión con una sola banda de reflexión R_{RR} , para $\alpha = 0.2$ aparece una banda de reflexión R_{LL} extensa en su ancho de banda y con amplitud de 0.2, al aumentar α se incrementa la amplitud de la banda hasta que desaparece en $\alpha = 0.35$. Para valores de $\alpha > 0.35$ reaparece la banda de reflexión con amplitud de 0.2, la banda de reflexión R_{RR} preserva su amplitud pero su ancho de banda aumenta hasta que finalmente desaparece en $\alpha = 0.7$. Por otro lado, la banda de reflexión R_{RR} tiene amplitud de banda máxima y el mismo ancho de banda para todos los valores de α , con excepción de $\alpha = 0.5$, donde su amplitud decrece hasta 0.4.

La presencia de la banda de reflexión R_{LL} es una consecuencia directa de la distorsión. Esquemáticamente se localiza en las oscilaciones de pendiente negativa del ángulo del vector director entorno a la curva del caso ideal Fig. 3.7. Esto es, las oscilaciones del ángulo del vector director alternan pendientes positivas y negativas, las pendientes positivas dan origen a bandas de reflexión R_{RR} como el caso de la hélice colestérica ideal o sin distorsión con pendiente positiva $\phi_0 = q_0 x$. Inversamente las oscilaciones con pendientes negativas dan origen a bandas de reflexión R_{LL} . Interpretar un modelo que nos indique cuando aparece ó desaparece la banda de reflexión R_{RR} en función de las magnitudes de las pendientes y α no es tan simple, porque a medida que α aumenta la banda aparece o desaparece.

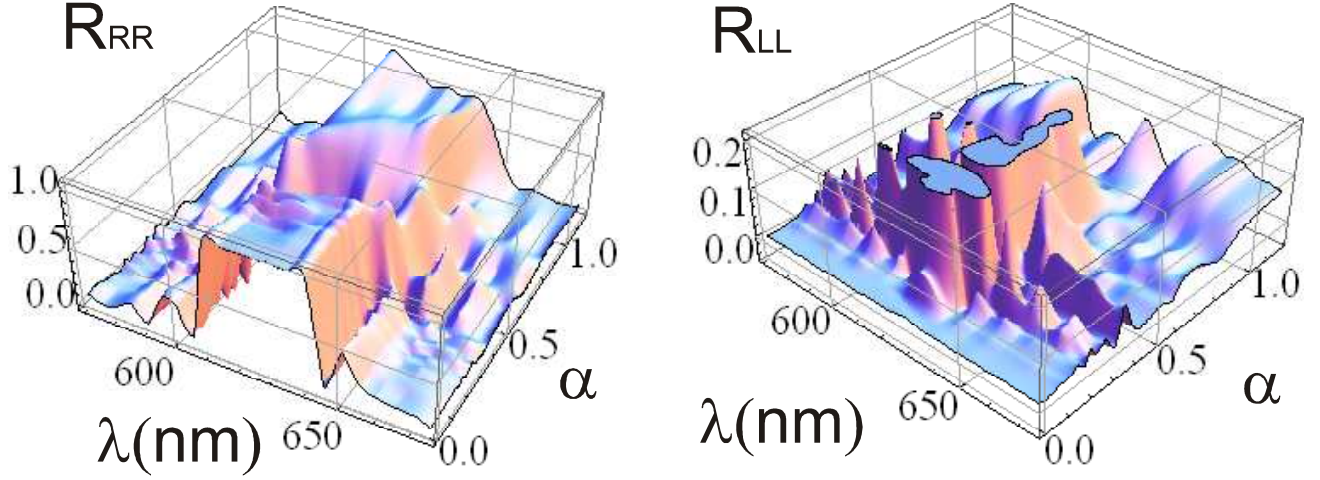


Figure 6.1: Las reflectancias R_{RR} y R_{LL} para la luz polarizada circularmente como función de la longitud de onda λ y el parámetro de orden quiral α a incidencia normal. Otros parámetros $\epsilon_{\perp} = 1.91$, $\epsilon_{\parallel} = 2.22$, $h = 1$, $p = 218nm$, $c = 0.5$ y $L = 60p$.

La banda de reflexión R_{LL} aparece cuando la hélice colestérica se desenrolla esto sucede a valores de $\alpha \geq 0.2$ como se aprecia en las Figs. 3.9b y 3.9c, esto correspondería a una curva de distorsión con pendientes negativas pronunciadas (veáse Fig. 3.7). Curiosamente la banda de reflexión R_{LL} desaparece en $\alpha = 0.35$, donde tenemos pendientes negativas más pronunciadas que en $\alpha = 0.2$ para reaparecer nuevamente a valores de $\alpha > 0.35$, donde tenemos pendientes negativas aún más pronunciadas que con $\alpha = 0.35$. Nos apoyaremos en la Fig. 3.9 para explicar este punto, en $\alpha = 0.35$ sólo sobrevive la reflexión R_{RR} como en el caso ideal o sin distorsión. Esto sucede porque la posición de la hélice desenrollada en $\alpha = 0.35$ coincide en algunos puntos con la posición de la hélice ideal como se muestra en la Fig. 3.9, reproduciendo casi cualitativamente el caso ideal.

Lo que si es un hecho es que las oscilaciones del ángulo del vector director con pendiente positiva y negativa dan origen a bandas de reflexión de luz polarizada circularmente derecha e izquierda, como si se alternarían filtros derechos e izquierdos.

Por otro lado, de la Fig. 4.3 se observa que el elastómero colestérico ha absorbido 54% de moléculas quirales derechas en $\alpha = 0.35$, porque se ha supuesto que el elastómero colestérico es de lateralidad derecha. Así mismo se puede observar la concentración de moléculas de quiralidad derecha absorbidas a otros valores α . Experimentalmente equivale a cambiar la densidad de entrecruzamientos químicos entre las moléculas nemáticas y la goma elástica afectando el valor de D_1 de la ecuación (3.15).

En la Fig. 6.2 mostramos las reflectancias R_{RR} y R_{LL} de luz polarizada circularmente contra la longitud de onda λ y el parámetro c a incidencia normal. Para $c = 0$ tenemos el caso ideal o sin distorsión donde hay solamente una banda para la reflexión R_{RR} . El ancho de banda y la amplitud de la banda de reflexión R_{RR} permanecen casi constantes para valores de $c \leq 0.4$ al aumentar c estas cantidades disminuyen hasta un 70% en $c = 0.9$. Para este valor la banda de reflexión pierde definición y muestra un mínimo en su centro. Al aumentar c a valores de $c > 0.9$ la banda aumenta su ancho y su amplitud en $c = 1$. Para valores de $c > 1$ el ancho de banda se reduce rápidamente mientras que la amplitud de la banda disminuye lentamente. Complementariamente, la banda de reflexión R_{LL} es prácticamente zero para $c < 0.4$, pero fuera de este intervalo la amplitud crece hasta el valor de 1 para $c > 0.4$. Las transmitancias se muestran consistentes con la parte complementaria del ancho de banda prohibida .

A diferencia del caso anterior, cuando variamos c con α constante podemos interpretar un modelo que nos indique cuando aparece ó desaparece la banda de reflexión R_{RR} en función de las magnitudes de las pendientes de las oscilaciones del ángulo del vector director entorno al caso ideal, porque a medida que c aumenta las pendientes son más grandes y aparece la banda de reflexión R_{LL} que se mantiene con amplitud cualitativamente constante y su ancho de banda disminuye a medida que c aumenta. La banda de reflexión R_{LL} aparece a valores de distorsión $c > 0.4$ cuando la hélice colestérica da vuelta abruptamente después de haber permanecido casi en la misma posición comparado con

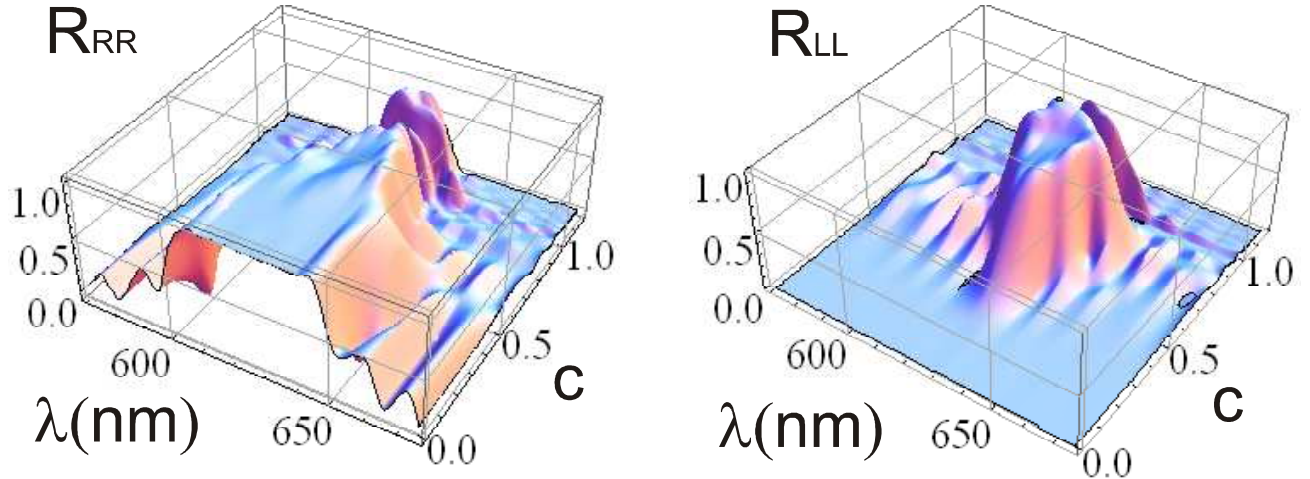


Figure 6.2: Las reflectancias R_{RR} y R_{LL} para la luz polarizada circularmente como función de la longitud de onda λ y el parámetro c a incidencia normal.

el caso sin distorsión, en el cual la hélice colestérica da vueltas uniformemente en el mismo intervalo de posiciones como se aprecia en las Figs. 3.8b y 3.8c.

Las bandas de reflexión R_{RR} y R_{LL} van a disminuir su amplitud inclusive desaparecer para los valores de c donde la densidad de energía disminuye de acuerdo a la gráfica 3.5, cabe mencionar que estos resultados teóricos son reportados en $\alpha = 0.2$ cuando el elastómero colestérico ha absorbido aproximadamente el 20 % de moléculas quirales derechas (veáse Fig. 4.3) y mantiene esta concentración constante a medida que se varía el parámetro de energía elástica c , que experimentalmente significaría cambiar la constante elástica del cristal líquido K_2 y la constante elástica de la goma afectando D_1 , de la Ec. (3.15).

6.2 Incidencia oblicua.

En la Fig. 6.3 se grafican las reflectancias R_{LL} y R_{RR} en función de λ y θ para diferentes valores de α y c constante ($c = 0.5$). El caso sin distorsión se muestra en la Fig. 6.3a y 6.3c para el cual la banda de reflexión R_{LL} desaparece completamente mientras que la reflexión R_{RR} exhibe una usual banda de reflexión la cual cambia para longitudes de onda cercanas a la longitud de onda del azul cuando el ángulo de incidencia θ aumenta y cuyo ancho de banda de $\approx 50\text{nm}$. Las Figs. 6.3b y 6.3d muestran las reflexiones R_{LL} y R_{RR} contra λ y θ para $c = 0.5$ y $\alpha = 0.15$. La reflexión R_{LL} presenta una banda delgada ($\simeq 15\text{nm}$) para ángulos de incidencia mayores 20° . El ancho de banda incrementa a medida que el ángulo de incidencia θ aumenta hasta alcanzar el valor máximo de $\simeq 130\text{nm}$. Este es el máximo ancho de banda conseguido en este dispositivo óptico. Por otro lado, la banda de reflexión para la luz co-polarizada circularmente derecha R_{RR} permanece con la misma amplitud como en el caso sin distorsión, pero el ancho de banda disminuye $\simeq 10\text{nm}$ conforme el ángulo de incidencia θ aumenta.

La Fig. 6.4 presenta las mismas reflectancias que la Fig. 6.3 pero para $c = 0.5$ con $\alpha = 0.2$ y $\alpha = 0.3$. Se observan bandas de reflexión para todos los ángulos en ambas polarizaciones. En la Fig. 6.4a. la banda de reflexión R_{LL} preserva su amplitud para ángulos de incidencia θ mayores a 20° , pero se encuentra una reducción de $\simeq 25\%$ en su amplitud para ángulos de incidencia pequeños. Su ancho de banda tiene un incremento de $\approx 15\text{nm}$ a 35nm en 0° y 80° , respectivamente. En la Fig. 6.4c, la amplitud de la banda de reflexión R_{RR} se mantiene constante a medida que el ángulo de incidencia θ aumenta, pero el ancho de banda decrece $\simeq 10\text{nm}$, respecto al caso sin distorsión. En la Fig. 6.4b, la banda de reflexión R_{LL} desaparece para ángulos de incidencia pequeños $\theta < 15^\circ$, su amplitud de banda incrementa cuando el ángulo de incidencia incrementa. En la Fig. 6.4d, la amplitud de la banda R_{RR} continúa sin alteración en la misma forma que el caso sin distorsión, pero el ancho de

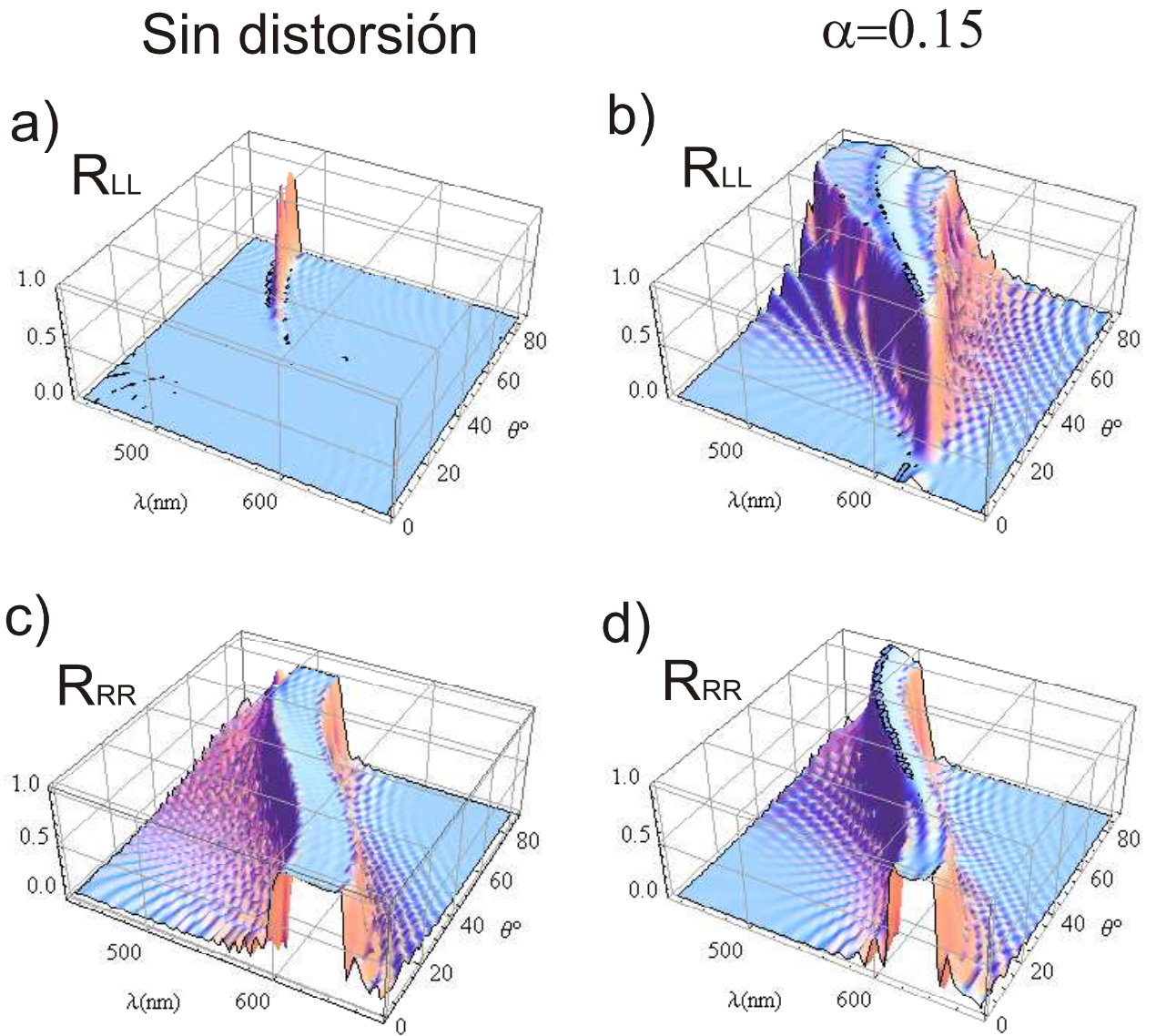


Figure 6.3: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} para la luz polarizada circularmente como función de λ y el ángulo de incidencia θ para el caso sin distorsión con $c=0$, a) y c) y el caso con distorsionado con $\alpha = 0.15$, $c = 0.5$, b) y d).

banda se reduce drásticamente, respecto al caso sin distorsión.

La Fig. 6.5 muestra las bandas de reflexión R_{RR} y R_{LL} para $c = 0.5$ en $\alpha = 0.4$ y $\alpha = 2/\pi$ como función de λ y θ . En la Fig. 6.5a, la banda de reflexión R_{LL} deja de ser parcial y aparece completa para todos los ángulos de incidencia como en el caso de $\alpha = 0.2$ para desaparecer una vez más para ángulos pequeños en $\alpha = 0.5$. No hay cambios significativos en el ancho de banda para $\alpha = 0.5$, este valor no se muestra en la Fig. 6.5 pero se menciona por ser un valor intermedio entre $\alpha = 0.4$ y $\alpha = 2/\pi$. Finalmente, en la Fig. 6.5b, la banda de reflexión R_{LL} desaparece para $\alpha > 2/\pi$.

Por otro lado, en la Fig. 6.5c, para $\alpha = 0.4$ la banda de reflexión para la luz co-polarizada circularmente dextrógira (derecha-derecha) (R_{RR}) se divide en tres picos para ángulos pequeños y disminuye su amplitud en 40%,30% y 10%, respectivamente. Cada pico tiene un ancho de banda $\simeq 15\text{nm}$ e incrementa su amplitud a medida que el ángulo de incidencia incrementa, hasta que los picos se juntan en un ángulo de incidencia de $\approx 60^\circ$; después del cuál permanecen juntos. Cuando el ángulo de incidencia θ se encuentra en el intervalo de 60° a 90° hemos encontrado el máximo ancho de banda alcanzado para esta polarización ($\simeq 100\text{nm}$). Para $\alpha = 0.5$, no se muestra en la Fig. 6.5 pero se menciona por ser un valor intermedio entre $\alpha = 0.4$ y $\alpha = 2/\pi$. Entonces para dicho valor de α hay solamente dos picos a incidencia normal en la banda de reflexión R_{RR} con una reducción en su amplitud del 35% y 40%, respectivamente. El ancho de banda de cada pico es de $\simeq 15\text{nm}$ y la amplitud de la banda disminuye conforme θ incrementa hasta desaparecer completamente de 10° - 20° , después de este intervalo el ancho de banda y la amplitud de banda incrementan hasta alcanzar el máximo valor de $\simeq 90\text{nm}$. Para valores de $\alpha = 2/\pi$, en la Fig. 6.5d, los picos desaparecen y encontramos la banda de reflexión R_{RR} para todos los ángulos de incidencia con variaciones en su amplitud, pero con ancho de banda de $\simeq 50\text{nm}$ hasta que en $\alpha = 3$ el ancho de banda incrementa a $\approx 70\text{nm}$, $\approx 20\text{nm}$ mayor que el ancho de banda del caso sin distorsión.

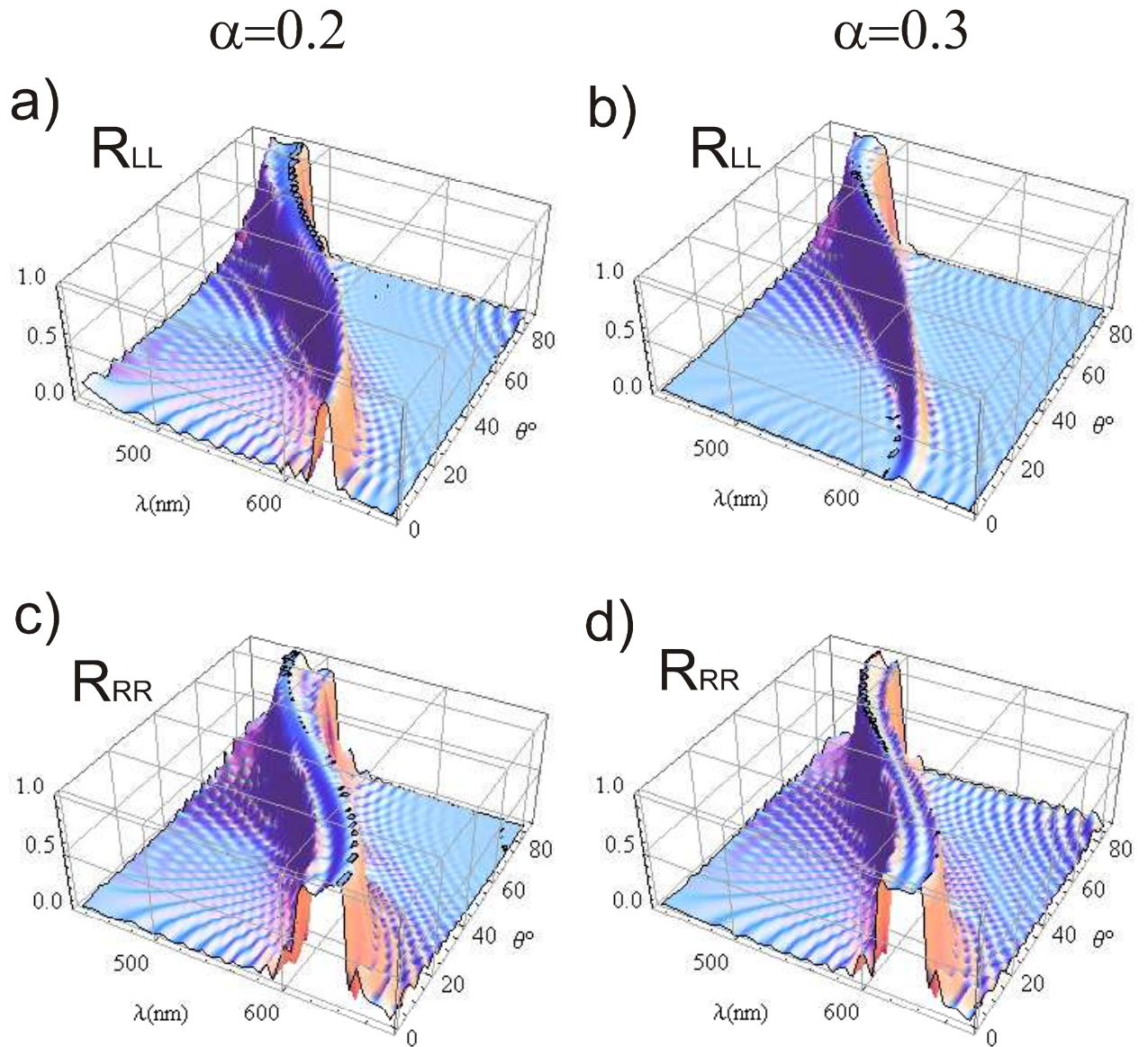


Figure 6.4: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} para la luz polarizada circularmente como función de la longitud de onda λ y el ángulo de incidencia θ para el caso distorsionado con $\alpha = 0.2$ y con $\alpha = 0.3$, mostrados en la primera y segunda columna, respectivamente. Con el valor de $c = 0.5$ en ambos casos.

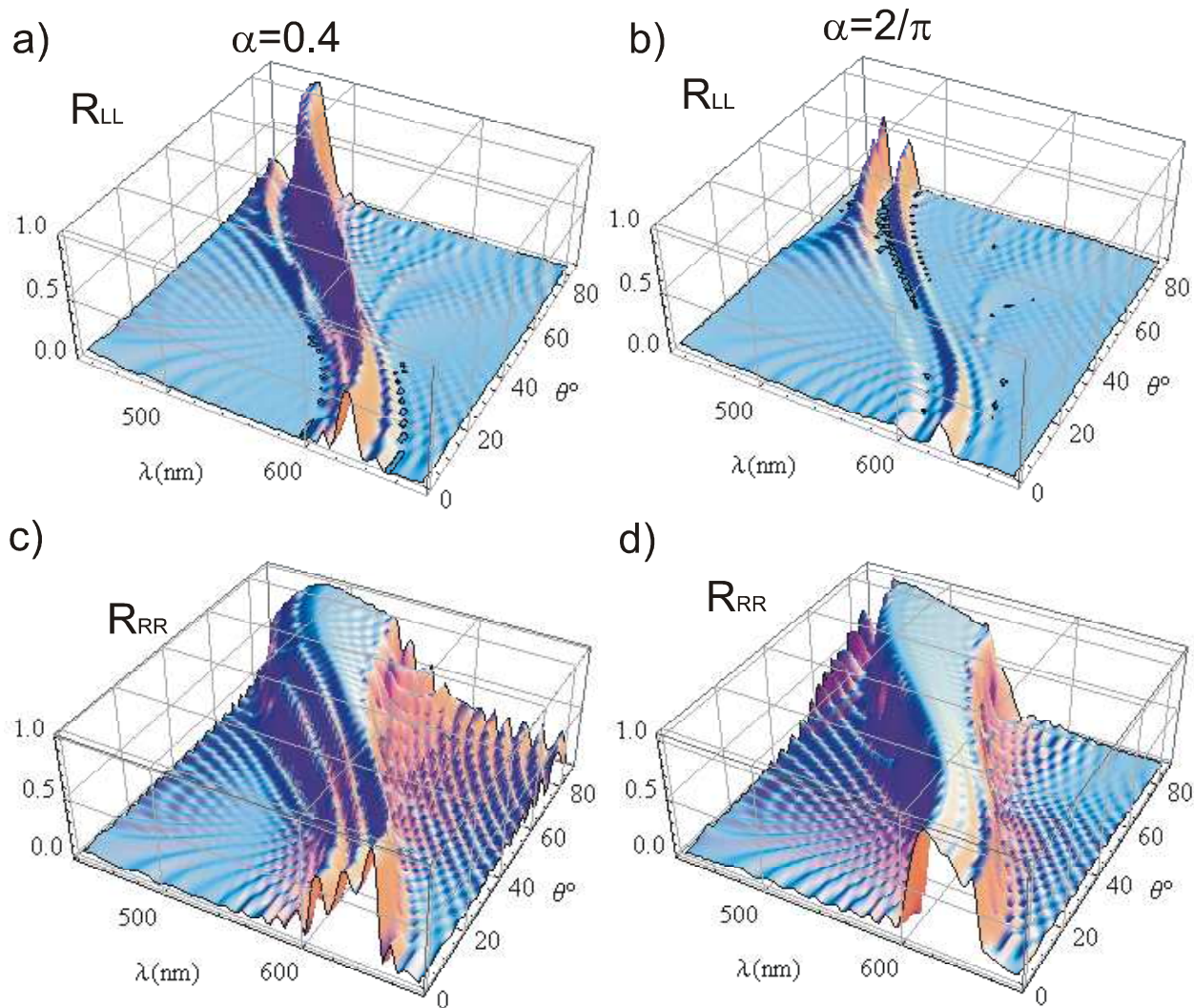


Figure 6.5: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} para la luz polarizada circularmente como función de la longitud de onda λ y el ángulo de incidencia θ para el caso distorsionado con $\alpha = 0.4$ y $\alpha = 2/\pi$., en la primera y segunda columna, respectivamente. En ambos casos el valor de $c = 0.5$.

Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} para la luz polarizada circularmente como función de la longitud de onda λ y el ángulo de incidencia θ para el caso distorsionado con $\alpha = 0.4$ y $\alpha = 2/\pi$, en la primera y segunda columna, respectivamente. En ambos casos el valor de $c = 0.5$.

Para todos los valores de α el centro de la banda de reflexión se desplaza hacia a longitudes de onda cortas a medida que el ángulo de incidencia θ aumenta. Las transmitancias muestran consistentemente la parte complementaria de la banda prohibida.

A incidencia oblicua obtenemos una mejor caracterización de la hélice colestérica cuando ha absorbido moléculas de quiralidad derecha representadas por el parámetro de orden quiral α . La aparición de la banda de reflexión R_{LL} en ciertos intervalos de ángulo es un indicador de la anisotropía del medio en esa dirección. En valores donde desaparecen ambas bandas de reflexión es porque la hélice se ha desenrollado completamente y consecuentemente se ha perdido la impresión de la hélice colestérica original, lo cual corresponde a la función conocida como separatriz de la Ec. (3.45). En algunas ocasiones prevalece otra hélice con un paso o período espacial diferente como se explico al final del capítulo 4 y lo cual justifica la banda de reflexión R_{RR} en valores de $\alpha = 4$, usados en la sección 6.3 de este capítulo.

Contrariamente a las figuras anteriores, la Fig. 6.6 muestra las reflexiones R_{RR} y R_{LL} , pero con α constante a 0.2 y c variable en $c = 0.3$ y $c = 1$. En la Fig. 6.6a también aparece una banda de reflexión R_{LL} delgada ($\simeq 15\text{nm}$) y parcial para ángulos de incidencia $\theta > 45^\circ$. Esta banda de reflexión deja de ser parcial en $c = 0.5$ como se muestra en la Fig. 6.4a. Aunque en la Fig. 6.6 no mostramos todos los valores de c , confirmamos los resultados para todos los valores de c : El ancho de banda de la polarización R_{LL} incrementa como c incrementa para valores de $c < 0.65$. Inversamente, en la Fig. 6.6c al aumentar c el ancho de banda de la reflexión R_{RR} disminuye en el mismo intervalo en el que el ancho de banda de la reflexión R_{LL} aumenta en $c < 0.65$. Ambas polarizaciones incrementan o disminuyen su ancho de banda en

todos los ángulos sin seguir algún orden aparente en valores de $c \geq 0.65$. No hemos observado reducciones mayores de 30% en la amplitud de las bandas de reflexión de ambas polarizaciones a medida que c incrementa, con excepción de $c = 0.9$ donde la banda de reflexión R_{LL} desaparece en $\theta = 30^\circ$, mientras que la banda de reflexión R_{RR} reduce a $\simeq 50\%$ su amplitud. Esta reducción se debe a que la energía reducida disminuye en ese valor de c véase Fig. 3.5.

En la Fig. 6.6b encontramos el mínimo ancho de banda conseguido por la polarización R_{LL} con distorsión en $c = 1$. Contrariamente en la Fig. 6.6c para este valor de c encontramos los máximos anchos de banda para la reflectancia R_{RR} , son aproximadamente 10nm a 20nm mayores que el reportado para el caso sin distorsión.

Finalmente las bandas de reflexión para ambas polarizaciones desaparecen para valores de $c > 1.001$.

En las Fig. 6.7a y Fig. 6.7b mostramos las reflectancias R_{LL} and R_{RR} en función de λ y α a incidencia oblicua de $\theta = 45^\circ$ y para $c = 0.5$. En la Fig. 6.7a observamos la banda de reflexión R_{LL} parcial para valores pequeños de α comprendidos en el intervalo de $0.15 \leq \alpha \leq 0.5$. El ancho de banda es de 50 nm en $\alpha = 0.15$ y después disminuye a medida que α aumenta hasta llegar a 15 nm en $\alpha = 0.5$. Para $\alpha > 0.5$ la banda de reflexión R_{LL} desaparece. En la Fig. 6.7b observamos el comportamiento del caso ideal para $\alpha = 0$ en la reflexión R_{RR} y se mantiene para valores pequeños de α . En $\alpha = 0.15$ el ancho de la banda de reflexión R_{RR} es del orden de 10 a 15nm menor que la observada en el caso ideal y continúa disminuyendo a medida que α aumenta hasta que alcanza el valor de $\alpha = 0.35$ cuando abruptamente cambia a $\approx 60nm$ y preserva ese ancho de banda hasta alcanzar el valor de $\alpha = 2/\pi$, donde aumenta 10 nm más. Es decir, en $\alpha = 2/\pi$ observamos un ancho de banda del orden de $\approx 70nm$. Después para $\alpha = 1$ observamos que la amplitud y el ancho de banda disminuyen, 40% y 30nm, respectivamente. Para aumentar nuevamente su ancho de banda a 60nm en $\alpha = 2$ y alcanzar su máximo para $\alpha = 3$. En esta gráfica no hay variaciones considerables en la amplitud de la

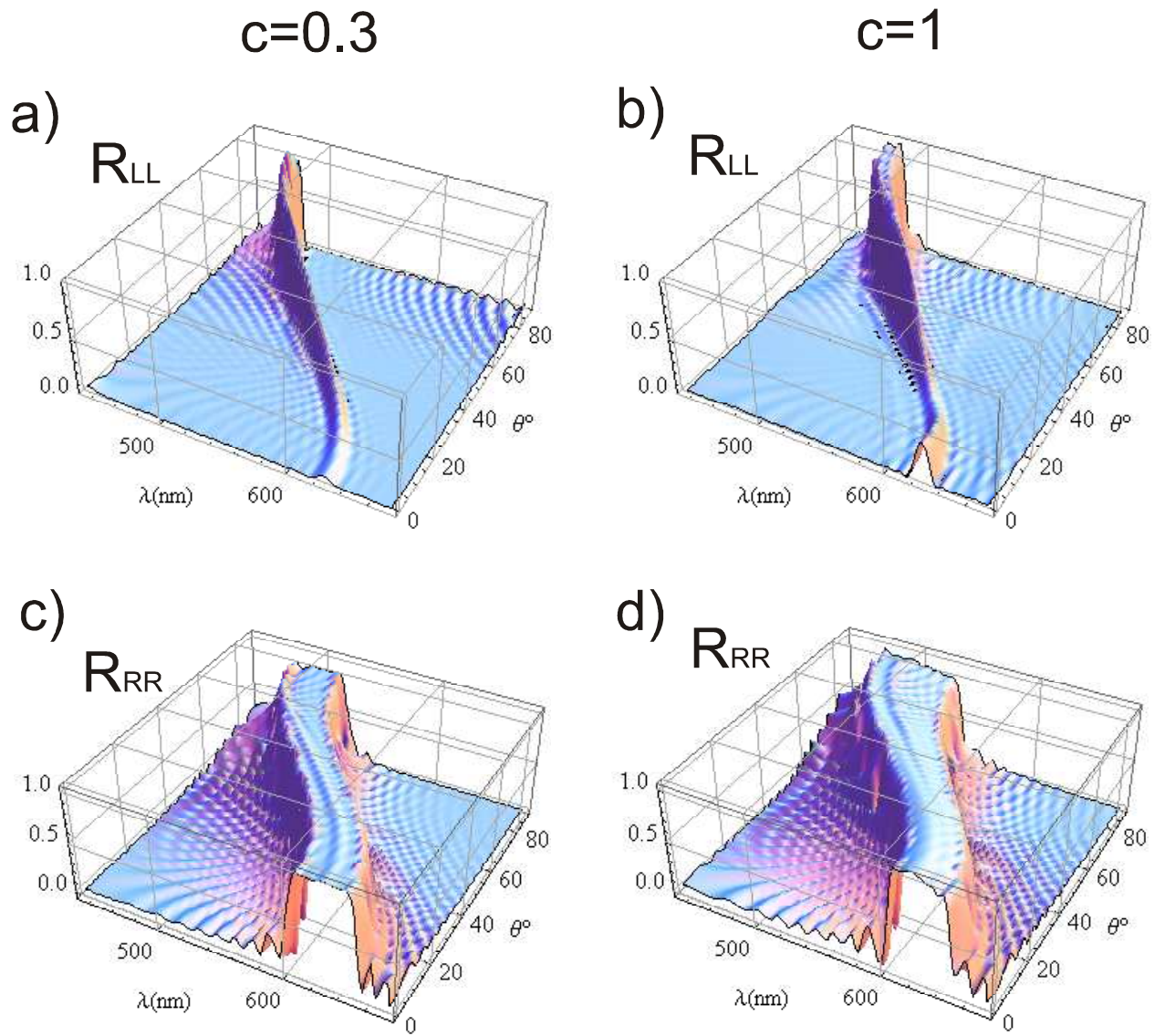


Figure 6.6: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} para la luz polarizada circularmente como función de la longitud de onda λ y el ángulo de incidencia θ para el caso distorsionado en $c = 0.3$ y $c = 1$ con el valor de α constante en 0.2, mostrados en la primera y segunda columna, respectivamente.

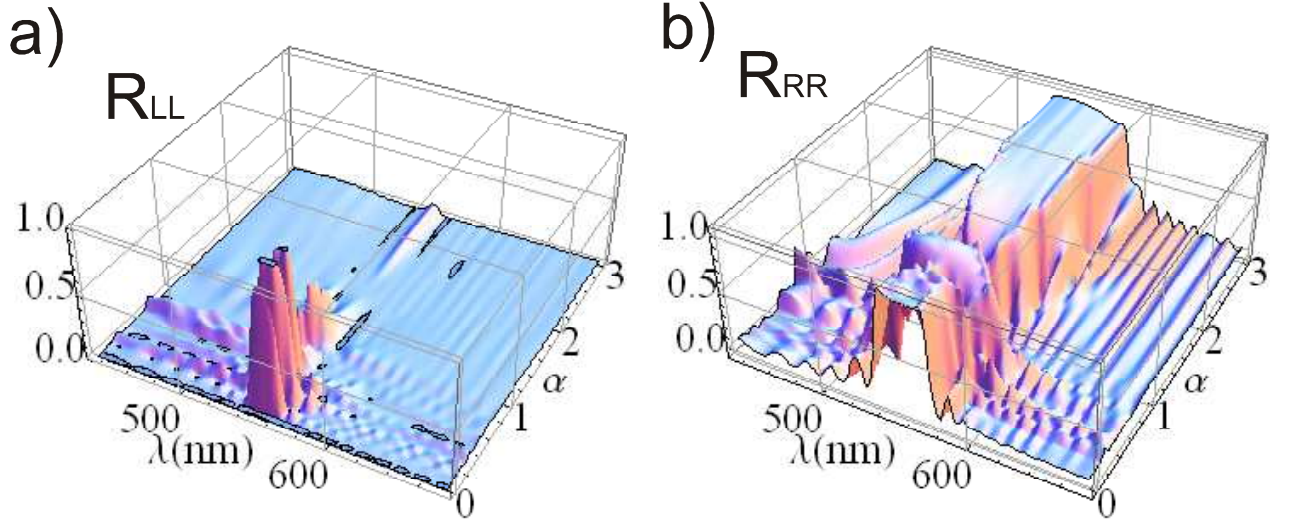


Figure 6.7: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} para la luz polarizada circularmente como función de la longitud de onda λ y el parámetro de orden quiral α a incidencia oblicua de $\theta = 45^\circ$ y $c = 0.5$.

banda R_{RR} .

En las Fig 6.8a y 6.8b mostramos lo mismo que en las Figuras 6.7a y 6.7b, pero a incidencia oblicua de 60° . Cuando $\alpha = 0.15$ en la Fig. 6.8a, aparece una ancha banda de reflexión R_{LL} de amplitud máxima. La cual reduce en 20% su amplitud y abruptamente su ancho de banda en $35nm$ para $\alpha = 0.2$. Su ancho y su amplitud de banda continúan disminuyendo a medida que α aumenta, hasta que en $\alpha = 0.5$ alcanza su mínimo en ancho y amplitud de banda, los cuales son 10 nm y 0.4 , respectivamente. Finalmente la banda de reflexión R_{LL} desaparece para valores de $\alpha \geq 2/\pi$ para aparecer nuevamente en $\alpha = 3$, con amplitud de 0.6 y ancho aproximado de $20nm$.

En la Fig 6.8b el ancho de la banda de reflexión R_{RR} disminuye aproximadamente en $10nm$ respecto al caso ideal en $\alpha = 0.15$ después aumenta y disminuye hasta que en $\alpha = 0.4$ alcanza un máximo ancho de banda de $\approx 80nm$ para disminuir y aumentar nuevamente a $70nm$ en $\alpha = 3$. No se observan variaciones considerables en la amplitud de la banda de reflexión R_{RR} .

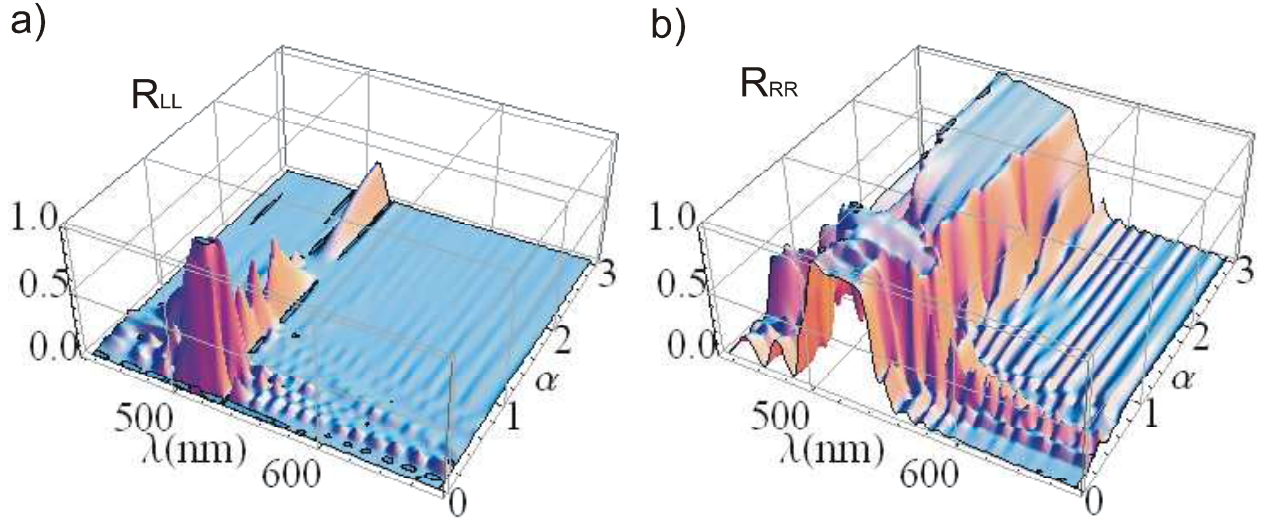


Figure 6.8: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} para la luz polarizada circularmente como función de la longitud de onda λ y el parámetro de orden quiral α a incidencia oblicua de $\theta = 60^\circ$ y $c = 0.5$.

En las Fig 6.9a y 6.9b mostramos las reflectancias R_{LL} y R_{RR} en función de λ y c para $\alpha = 0.2$ y $\theta = 45^\circ$ de incidencia oblicua. Cuando $c = 0.3$, en la Fig 6.9a, aparece una banda de reflexión R_{LL} delgada de ancho de $15nm$ y con amplitud máxima. El ancho de banda aumenta a medida que c aumenta hasta alcanzar su máximo valor de $30nm$ en $c = 0.75$, después disminuye $5nm$ en $\alpha = 0.8$ hasta desaparecer completamente en $c = 0.9$. No se observan reducciones mayores al 30% en la amplitud de la banda R_{LL} a medida que c aumenta. En la Fig 6.10b, el ancho de la banda de reflexión R_{RR} disminuye a medida que c aumenta para valores de $c < 0.65$, después de este valor el ancho de banda disminuye o aumenta en forma oscilatoria a medida que c aumenta, hasta que en $c = 1$ alcanza su máximo ancho de banda de $\approx 80nm$. Al igual que en la reflexión R_{LL} de las Figuras 6.9 no se observan reducciones mayores al 30% en la amplitud de la banda de reflexión R_{LL} a medida que c aumenta.

En las Fig 6.10a y 6.10b mostramos lo mismo que en la Fig 6.9a y 6.9b pero a incidencia oblicua de 60° . Al igual que en las Figuras 6.9a y 6.9b,

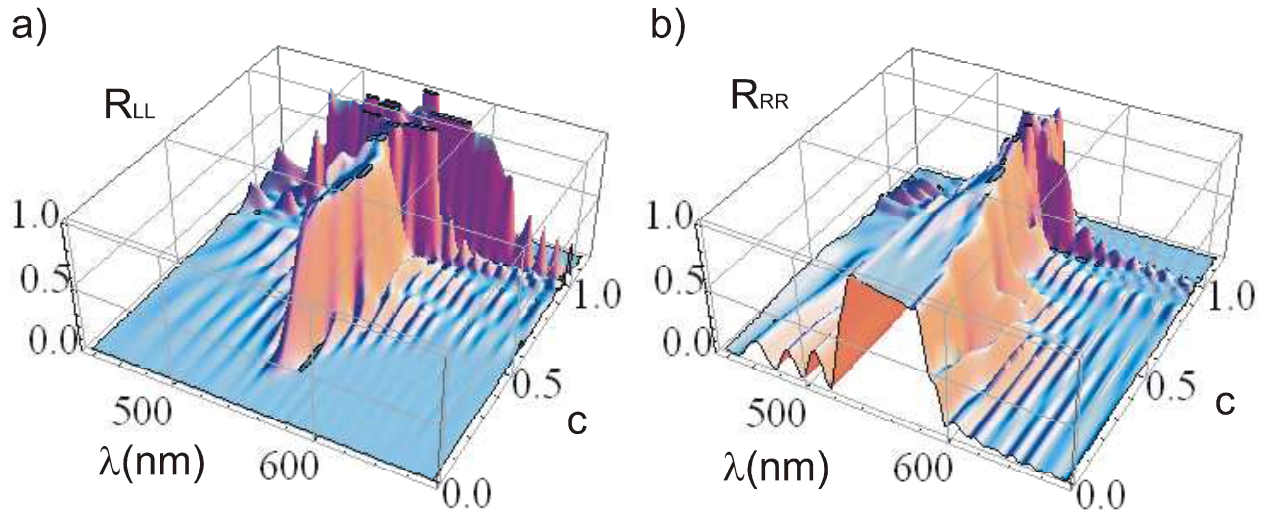


Figure 6.9: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} para la luz polarizada circularmente como función de la longitud de onda λ y el parámetro c a incidencia oblicua de $\theta = 45^\circ$ y $\alpha = 0.2$.

no observamos reducciones mayores al 30% en la amplitud de la bandas de reflexión, en ambas polarizaciones, a medida que c aumenta. En la Fig. 6.10a aparece una banda delgada de reflexión de $15nm$ de ancho que aumenta a medida que c aumenta hasta alcanzar un ancho de banda de $40nm$ para $c = 0.7$, después disminuye $10nm$ para $c = 0.8$ y continúa disminuyendo hasta desaparecer completamente para $c > 1.001$. En la Fig. 6.10b el ancho de banda de reflexión R_{RR} disminuye a medida que c aumenta hasta que $c = 0.65$ se observa que el ancho de banda máximo es de $70nm$, que es $20nm$ mayor que el ancho de banda sin distorsión.

6.3 Reflectancias de capas delgadas de elastómeros colestéricos en presencia del solvente.

Se ha calculado la reflectancia y la transmitancia de un elastómero colestérico a diferente espesor, es decir, 8, 10 y 15 veces el período de la hélice colestérica, $1.744\mu m$, $2.18\mu m$ y $3.27\mu m$, respectivamente. Estos valores de espesor son

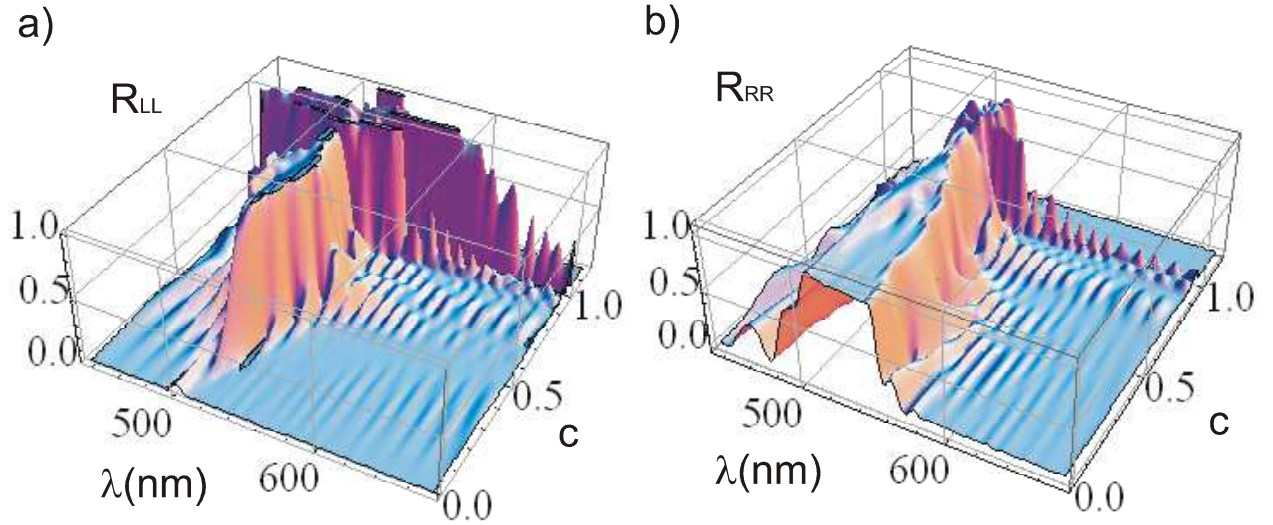


Figure 6.10: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} para la luz polarizada circularmente como función de la longitud de onda λ y el parámetro c a incidencia oblicua de $\theta = 60^\circ$ y $\alpha = 0.2$.

considerados experimentalmente como películas delgadas. Hemos usado el valor experimental del paso o período espacial de $p = 218 \times 10^{-9} \text{ nm}$ [33][42].

Se han analizado los casos de incidencia normal e incidencia oblicua sobre los elastómeros colestéricos de capas delgadas sin distorsión y con distorsión. En el caso sin distorsión, se ha encontrado solo una banda de reflexión para la polarización circular derecha derecha (R_{RR}) en los tres espesores analizados. Como es bien sabido la banda de reflexión R_{RR} tiene mayor amplitud cuando el espesor de la capa delgada es mayor, en este caso, 15 veces el período de la hélice colestérica. Esta banda de reflexión disminuye abruptamente su amplitud hasta el 42% cuando el espesor disminuye a 8 veces el valor de la hélice colestérica a incidencia normal. En el caso de incidencia oblicua se aprecian reducciones de 40% a 45 % en la amplitud de banda de reflexión R_{RR} .

En el caso con distorsión para $\alpha = 0.15$ para el espesor de 15 veces el valor de la hélice colestérica, observamos el comportamiento de un filtro universal para ambas polarizaciones, dicho de otra manera, las bandas de reflexión son

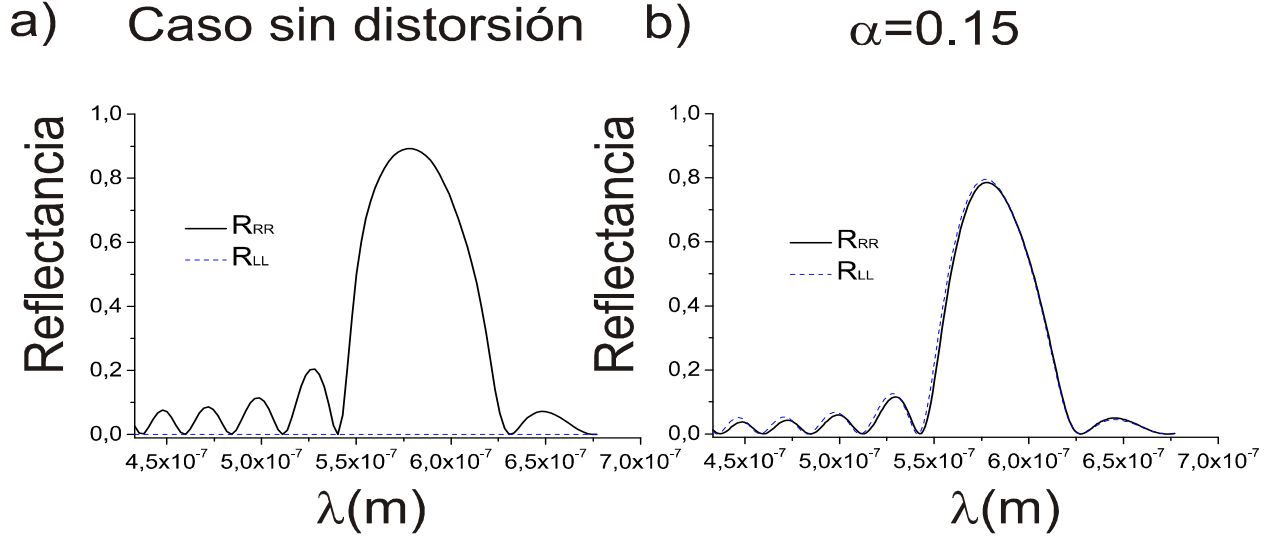


Figure 6.11: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} de la luz polarizada circularmente como función de λ para incidencia oblicua de $\theta = 33^\circ$, con espesor de $15p$. a) En ausencia del solvente $\alpha = 0$ y b) para $\alpha = 0.15, c = 0.5$.

iguales para las polarizaciones circulares R_{RR} y R_{LL} , misma amplitud y mismo ancho a incidencia oblicua de 32° y 33° como se muestra en la Fig. 6.11. A medida que el espesor disminuye a 10 y 8 veces el tamaño de la hélice colésterica estas bandas de reflexión permanecen juntas a incidencia oblicua de 33° con una reducción del 20% y 40 % en las amplitudes, respectivamente.

En la Fig. 6.12 se comparan las bandas de reflexión R_{RR} y R_{LL} con el caso sin distorsión a incidencia oblicua de $\theta = 45^\circ$ en a) y b) al igual que en $\theta = 60^\circ$ en c) y d) para un elastómero colésterico distorsionado en $\alpha = 4$ y $c = 1$, cuyo espesor es de 15 veces el valor del período de la hélice colésterica, el cual al ser distorsionado en $\alpha = 4$ aumenta en 5% su amplitud de la banda de reflexión R_{RR} y 10nm más en su ancho de banda, comparado con el caso sin distorsión a incidencia oblicua de 45° y 60° , en las Figs. 6.12a y 6.12c, respectivamente. Las amplitudes de las bandas R_{LL} son inhibidas completamente como se observa en la Fig. 6.12b y 6.12d. Los mismos valores de distorsión pueden ser conseguidos al cambiar el valor a $c = 1$, en incidencia oblicua de $\theta = 45^\circ$ y $\theta = 60^\circ$, Figs.

6.12a y 6.12c, respectivamente. Sin embargo aparece una banda delgada de reflexión R_{LL} de pequeña amplitud como se observa en las Fig. 6.12b y 6.12d.

En la Figs. 6.13 se muestra lo mismo que en las Figs. 6.12, pero para un filtro pasabandas delgado de espesor $10p$, el cual al ser distorsionado en $\alpha = 4$ aumenta 7.5% su amplitud de la banda de reflexión R_{RR} y 20 nm más en su ancho de banda a incidencia oblicua de 45° comparada con la curva sin distorsión en el mismo ángulo de incidencia oblicua como se muestra en la Fig. 6.13a. La banda de reflexión R_{LL} es inhibida completamente como se muestra en la Fig. 6.13b.

En la Fig. 6.13c el filtro pasa-bandas es distorsionado en $\alpha = 4$ para incidencia oblicua de 60° , el cual aumenta 10% su amplitud en la banda de reflexión R_{RR} y 20nm más en su ancho de banda comparado con el caso sin distorsión para el mismo ángulo de incidencia oblicua. La banda de reflexión R_{LL} es inhibida completamente como se muestra en la Fig. 6.13d. Al igual que en el caso de capa delgada de 15 veces el valor del período de la hélice colestérica, en este caso se alcanzan los mismos valores de distorsión al cambiar el valor de distorsión a $c = 1$, pero con la diferencia que la amplitud de la banda de reflexión R_{LL} decrece aún más.

En la Fig. 6.14a se muestra un filtro pasabandas de capa delgada de 8 veces el tamaño del período de la hélice colestérica a incidencia oblicua de 45° y en presencia de un solvente tal que $\alpha = 4$. La amplitud de la banda de reflexión R_{RR} aumenta 10% y 10nm más en su ancho de banda, comparado con el caso sin distorsión para el mismo ángulo de incidencia oblicua. La banda de reflexión R_{LL} es inhibida completamente como se observa en la Fig. 6.14b. Si la distorsión se realiza al cambiar el valor a $c = 1$, se mantiene el mismo ancho de banda que en el caso distorsionado en $\alpha = 4$, pero con 2.5 % más en su amplitud. Además que para $c = 1$ aparece una banda de reflexión R_{LL} de amplitud insignificante como se puede ver en la Fig. 6.14b.

En la Fig. 6.14c se muestra los mismo que en la Fig. 6.14a, pero a incidencia oblicua de 60° , en $\alpha = 4$ la amplitud de la banda de reflexión R_{RR}

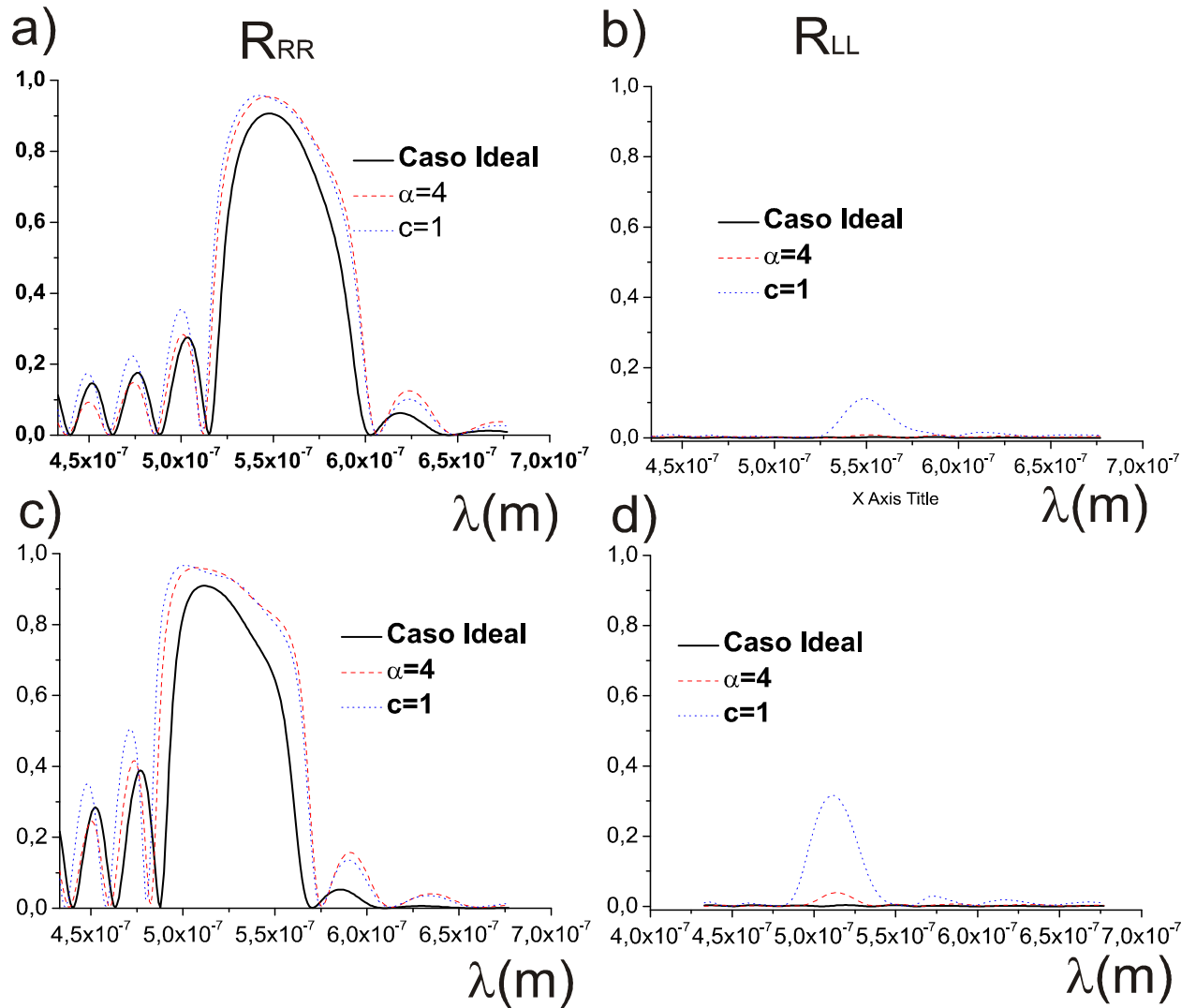


Figure 6.12: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} de la luz polarizada circularmente en función de la longitud de onda λ para un elastómero colestérico de espesor de $15p$ a incidencia oblicua en dos ángulos $\theta = 45^\circ$ en a) y b). Y $\theta = 60^\circ$ en c) y d). En todas las curvas, el caso sin distorsión ($\alpha = 0, c = 0$) se representa por la línea continua. El caso con distorsión para $\alpha = 0.4$ se muestra con la línea discontinua de color rojo y el caso con $c = 1$ con una línea puntuada de color azul.

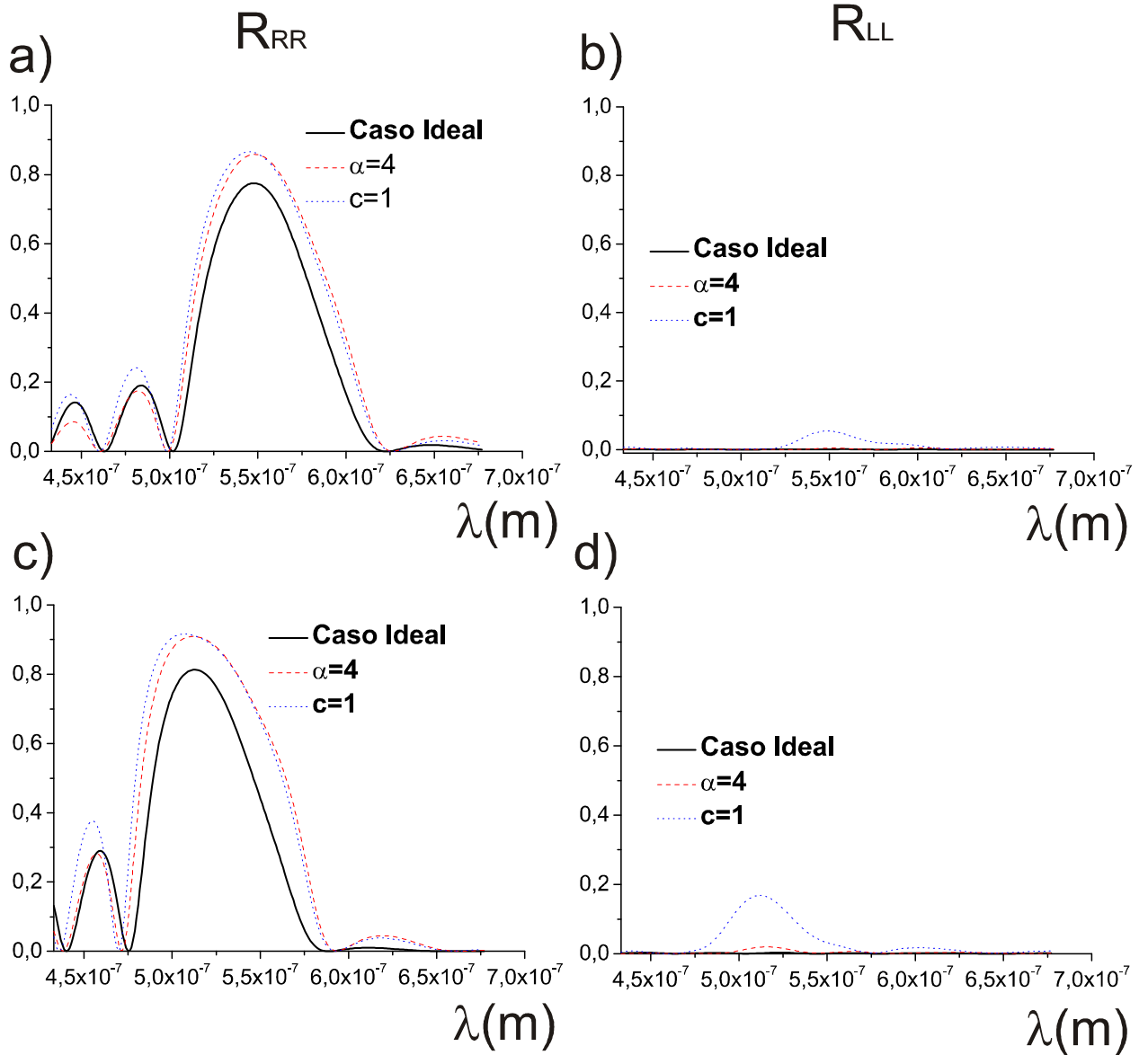


Figure 6.13: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} de la luz polarizada circularmente en función de la longitud de onda λ para un elastómero colestérico de espesor de $10p$ a incidencia oblicua en dos ángulos $\theta = 45^\circ$ en a) y b). Y $\theta = 60^\circ$ en c) y d). En todas las curvas, el caso sin distorsión ($\alpha = 0, c = 0$) se representa por la línea continua. El caso con distorsión para $\alpha = 0.4$ se muestra con la línea discontinua de color rojo y el caso con $c = 1$ con una línea puntuada de color azul.

aumenta 12.5 % y 20 nm más en su ancho de banda comparado con el caso sin distorsión en el mismo ángulo de incidencia oblicua. La banda de reflexión R_{LL} es inhibida completamente como se observa en la Fig. 6.14d. Al ser distorsionado en $c = 1$ mantiene el mismo ancho de banda que el reportado para $\alpha = 4$, pero aumenta 2.5% más en su amplitud, ver Fig 6.14c. Además la banda de reflexión R_{LL} en $c=1$ tiene amplitud insignificante como se muestra en la Fig. 6.14d.

Otros casos de filtros que al ser distorsionados aumentan su amplitud y su ancho de su banda de reflexión R_{RR} pueden ser observados en las Figs 6.15 y 6.16, para espesor de 10p y 8p, respectivamente. Excepto en la Fig. 6.15a que al ser distorsionado en $\alpha = 0.4$ a incidencia oblicua de 45° la banda de reflexión R_{RR} disminuye su amplitud y su ancho. Por el contrario, (en la Fig. 6.15c) a incidencia oblicua de 60° en el mismo valor de distorsión, la banda de reflexión R_{RR} aumenta 10% su amplitud y 20 nm más en su ancho de banda comparado con el caso sin distorsión en ese mismo ángulo de incidencia. La reflexión R_{LL} oscila a amplitudes menores o iguales al 1.5% como se muestra en la Fig. 6.15d.

En la Fig 6.15a también observamos a incidencia oblicua de 45° la banda de reflexión R_{RR} para un filtro pasabandas de un elastómero colestérico distorsionado en $\alpha = 0.7$. El cual aumenta 15% en su ancho de banda comparado con el caso sin distorsión en el mismo ángulo de incidencia oblicua. La reflexión R_{LL} oscila a amplitudes menores o iguales al 1.5% como se observa en la Fig. 6.15b.

En la Fig. 6.15c observamos lo mismo que en la Fig 6.15a en $\alpha = 0.7$ pero a incidencia oblicua de 60° . La amplitud de la banda de reflexión R_{RR} aumenta 15% y 20 nm más en su ancho de banda comparada con el caso sin distorsion en el mismo ángulo de incidencia oblicua. La amplitud de la reflexión R_{LL} es insignificante como se muestra en la Fig. 6.15d.

En la Fig. 6.16a se muestra a incidencia oblicua de 45° el filtro pasabandas de capa delgada de 8 veces el tamaño del período de la hélice colestérica

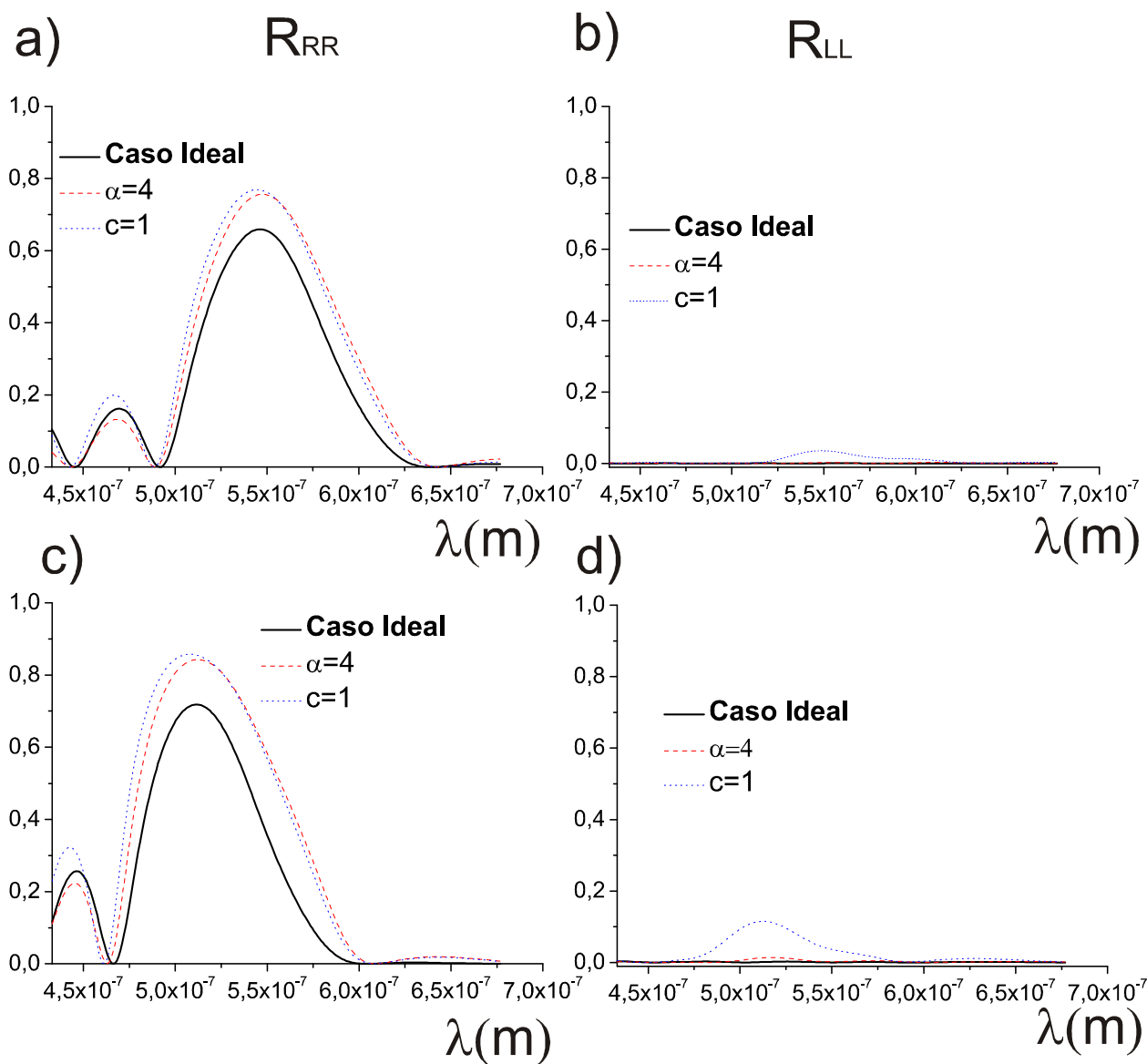


Figure 6.14: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} de la luz polarizada circularmente en función de la longitud de onda λ para un elastómero colestérico de espesor de $8p$ a incidencia oblicua en dos ángulos $\theta = 45^\circ$ en a) y b). Y $\theta = 60^\circ$ en c) y d). En todas las curvas, el caso sin distorsión ($\alpha = 0, c = 0$) se representa por la línea continua. El caso con distorsión para $\alpha = 0.4$ se muestra con la línea discontinua de color rojo y el caso con $c = 1$ con una línea puntuada de color azul.

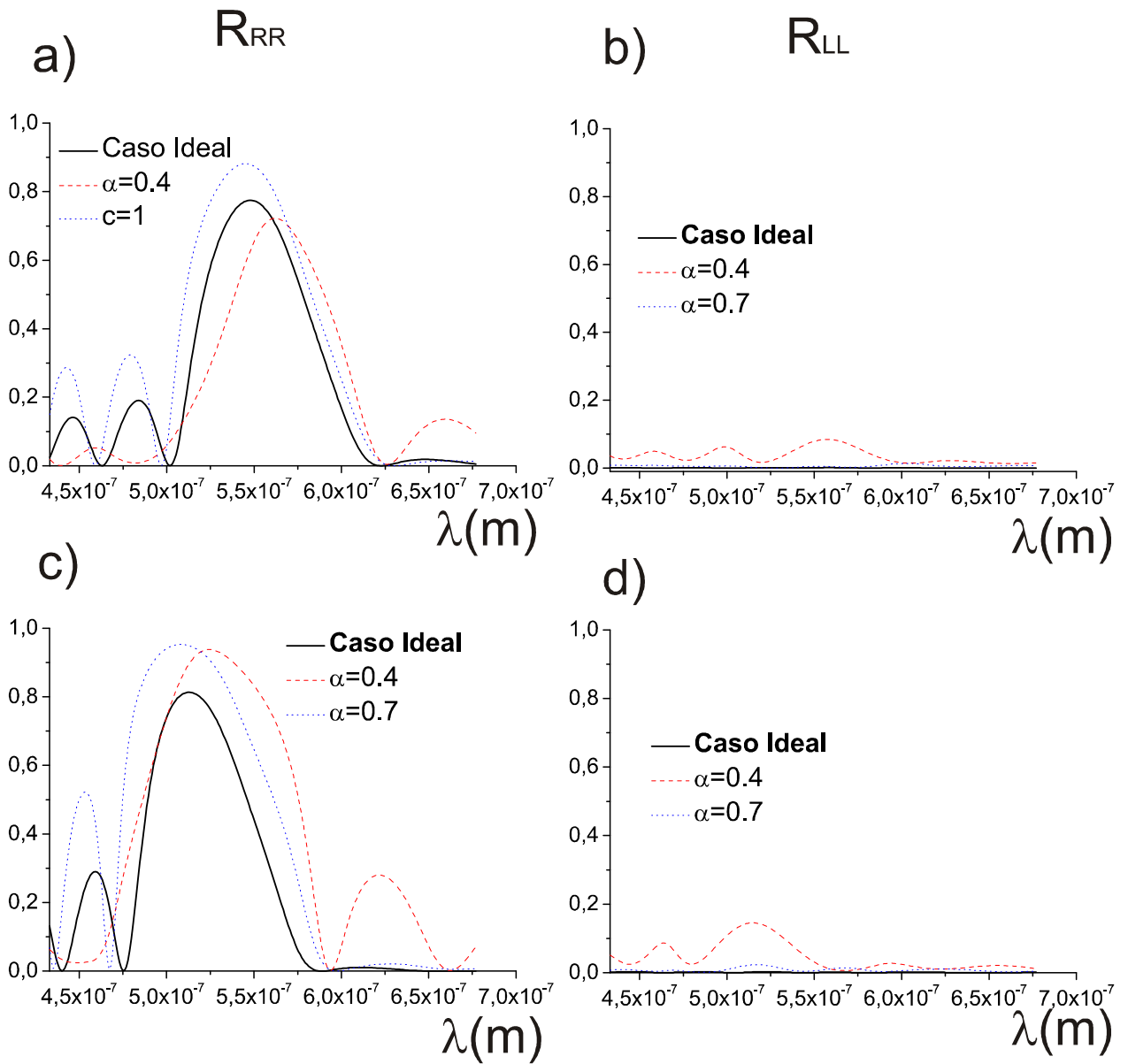


Figure 6.15: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} de la luz polarizada circularmente en función de la longitud de onda λ para un elastómero colestérico de espesor de $10p$ a incidencia oblicua en dos ángulos $\theta = 45^\circ$ en a) y b). Y $\theta = 60^\circ$ en c) y d). En todas las curvas, el caso sin distorsión ($\alpha = 0, c = 0$) se representa por la línea continua. El caso con distorsión para $\alpha = 0.4$ se muestra con la línea discontinua de color rojo y el caso con $\alpha = 0.7$ con una línea puntuada de color azul.

distorsionada en $\alpha = 0.7$, donde la amplitud de la banda de reflexión R_{RR} aumenta 15% y el ancho de banda se mantiene casi igual que en el caso sin distorsión en el mismo ángulo de incidencia. La banda de reflexión R_{LL} es inhibida completamente como se muestra en la Fig 6.16b.

En la Fig 6.16c se muestra lo mismo que en la figura 6.16b pero a incidencia oblicua de 60° , la amplitud de la banda de reflexión R_{RR} aumenta 30% y 20 nm más en su ancho de banda, respecto al caso sin distorsión en el mismo ángulo de incidencia. El espectro de R_{LL} no presenta banda como se muestra en la Fig. 6.16d.

Por último, no se observaron bandas de reflexión de ninguna polarización para el caso sin distorsión y con distorsión para espesores de capa delgada menores a 8 veces el período de la hélice colestérica.

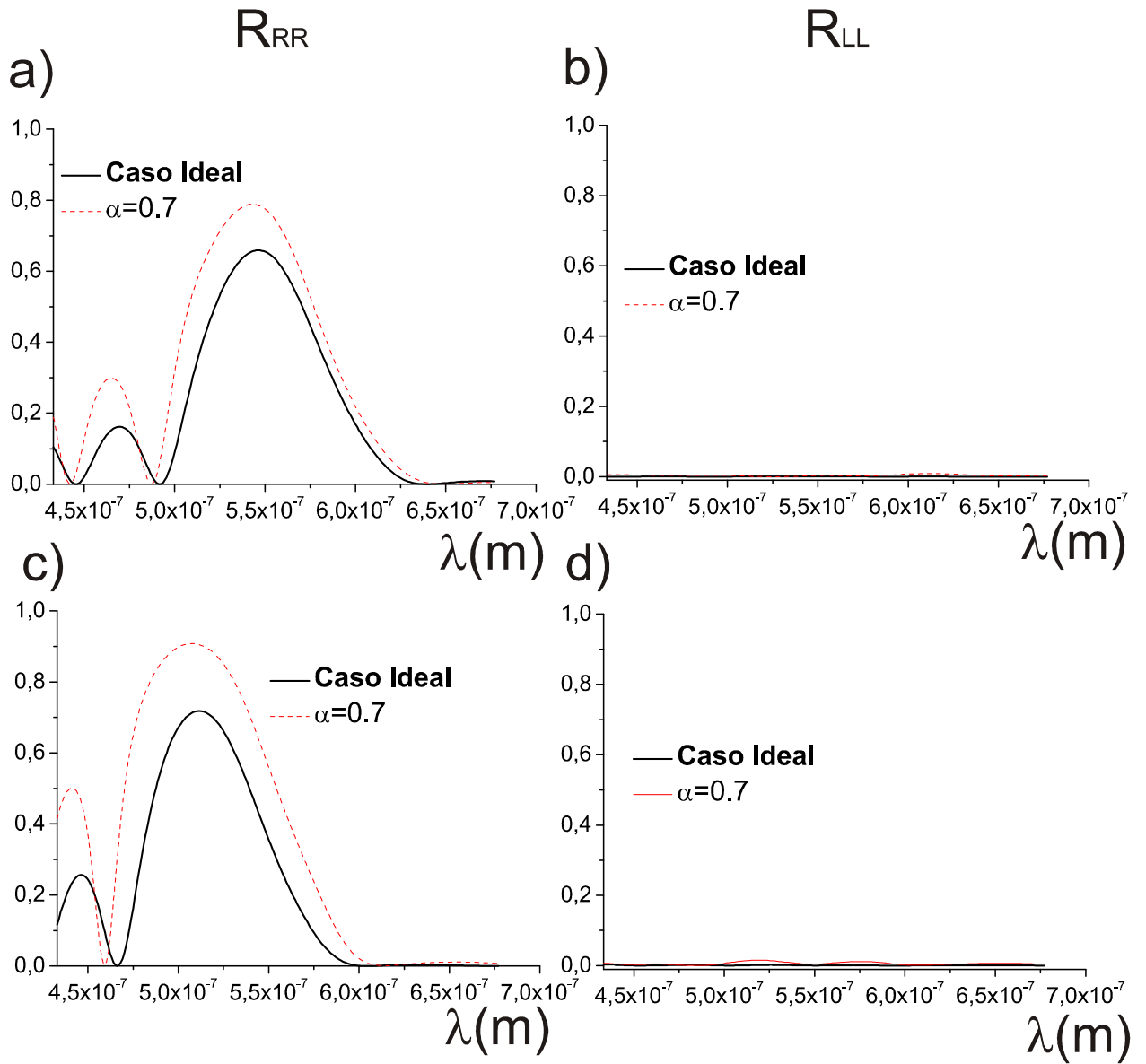


Figure 6.16: Las reflectancias R_{LL} y R_{RR} de la luz polarizada circularmente en función de la longitud de onda λ para un elastómero colestérico de espesor de $8p$ a incidencia oblicua en dos ángulos $\theta = 45^\circ$ en a) y b). Y $\theta = 60^\circ$ en c) y d). En las curvas, el caso sin distorsión ($\alpha = 0, c = 0$) se representa por la línea continua. El caso con distorsión para $\alpha = 0.7$ se muestra con la línea discontinua de color rojo.

Capítulo 7

Conclusiones

Motivados por la importancia que tiene la separación de moléculas de distinta quiralidad para la vida, en la industria bioquímica y farmacéutica hemos propuesto teóricamente un método óptico para determinar la concentración de una de ambas quiralidades que han sido absorbidas por un cristal líquido elastómero colésterico al ser sumergido en un solvente racémico (que contiene moléculas de ambas lateralidades en la misma proporción). Además de analizar el comportamiento del espectro óptico correspondiente al elastómero colestérico cuyo espesor es menor a quince veces el período de la hélice colestérica inmerso en un solvente químico caracterizado por el parámetro de orden quiral α , que tiene una amplia aplicación en sensores ópticos y filtros.

Hemos estudiado un elastómero colestérico que se forma al inducir una textura colestérica por medio de un solvente quiral en un monodominio nemático. Al cual hacemos incidir luz circularmente polarizada justo donde inicia la hélice colestérica del elastómero a diferentes valores del parámetro de orden quiral α , puesto que este parámetro relaciona la eficiencia con la que se imprime la hélice colestérica de una quiralidad preferencial.

Por otro lado, también hemos estudiamos el espectro óptico de capas delgadas del elastómero colestérico a diferentes valores del parámetro de orden quiral α y del parámetro c relacionado con la energía elástica.

Hemos resuelto la ecuación de equilibrio para encontrar la configuración

adoptada por un elastómero colestérico impreso suponiendo diferentes valores del parámetro de orden quiral α y del parámetro c . Y con ello hemos encontrado el tensor dieléctrico, el cual sustituimos en la matriz de dispersión para encontrar los coeficientes de transmitancia y reflectancia a incidencia normal y oblicua. La matriz de dispersión contiene las ecuaciones de Maxwell sin fuentes en la representación de Marcuvitz y en la cual hemos usado la transformación de Oseen para expresar las componentes transversales de la luz polarizada circularmente en el sistema de referencia que gira con la hélice colestérica.

Al graficar las reflectancias y transmitancias hemos encontrado que el caso de la hélice colestérica sin distorsión se reproduce a valores pequeños de α y c , el rango de operación al cual el elastómero colestérico es sensible a la distorsión es: *i*) para valores del parámetro de orden quiral α , $0.15 \leq \alpha \leq 3$, *ii*) para el parámetro c , $0.3 \leq c \leq 1.001$.

Al variar el parámetro de orden quiral α causa variaciones grandes en la amplitud de las bandas de reflexión y muy pocos cambios en el ancho de banda, por el contrario al variar el parámetro c la amplitud de las bandas de reflexión se mantiene constante y lo que se modifica es su ancho de banda. Con excepción de los valores de $c = 0.75$ a incidencia normal y $c = 0.9$ a incidencia oblicua, donde la amplitud de las bandas de reflexión desaparece o disminuye drásticamente.

En el rango de operación en el cual el elastómero colestérico es sensible a la distorsión, siempre es posible encontrar al menos una banda de la reflexión R_{LL} o la de reflexión R_{RR} a ángulos de incidencia mayores o iguales a $\theta = 45^\circ$.

En el caso del elastómero colestérico distorsionado hemos encontrado anchos de banda mayores a los encontrados en el caso ideal, es decir, existen anchos de banda mayores cuando el material esta bajo la influencia de un solvente caracterizado por el valor del parametro de orden quiral α , que cuando no lo está.

Es posible monitorear las reflexiones R_{RR} y R_{LL} de un elastómero colestérico el cual ha absorbido preferencialmente cierta fracción de volumen de moléculas

de una quiralidad de un solvente racémico, relacionado con el parámetro de orden quiral α . Si α aumenta la quiralidad aumenta también y habrá torsiones de la hélice colestérica que causan variaciones en los coeficientes de reflexión de la luz circularmente polarizada. Si α es muy grande se puede perder la torsión al cambiar el período de la hélice colestérica.

La distorsión en un elastómero colestérico, no en todos los casos, aumenta la amplitud y el ancho de la banda de reflexión R_{RR} al mismo tiempo que inhibe la reflexión R_{LL} . Esto sólo sucede a incidencia oblicua de ángulos mayores ó iguales a 45° combinados con casos específicos de distorsión, es decir, $\alpha = 4$ y $c = 1$, donde en el primer caso la hélice colestérica se desenrolla pero mantiene su período espacial constante y en el segundo caso la hélice se ha desenrollado más y consecuentemente ha cambiado su período espacial. Esto ocurre para las tres capas delgadas analizadas en este trabajo, $15p$, $10p$ y $8p$.

Otras combinaciones que aumentan la amplitud y el ancho de la banda de reflexión R_{RR} al mismo tiempo que inhiben la amplitud de la banda R_{LL} , son combinaciones de espesores delgados con la distorsión y el ángulo de incidencia. Ejemplos de ellos, son muestras delgadas de 10 y 8 veces el valor del período de la hélice colestérica a incidencia oblicua de 45° y 60° para el caso con distorsión en $\alpha = 0.7$. En este caso, la hélice colestérica está más torcida que en el caso ideal pero menos torcida que con $\alpha = 4$. Y hay un caso excepcional para capas de $10p$ con $\alpha = 0.4$ en donde la hélice está más torcida que en el caso ideal pero menos torcida que en $\alpha = 0.7$ para incidencia oblicua de 60° .

No es posible construir un modelo que nos explique cuando aparece ó desaparece la banda de reflexión de la luz polarizada circularmente izquierda R_{RR} en función de las magnitudes de las pendientes negativas de las oscilaciones del ángulo del vector director entorno al caso ideal, porque a medida que α aumenta la pendiente negativa sería cada vez más pronunciada y la banda de reflexión de la luz polarizada circularmente izquierda-izquierda R_{LL} aparece o desaparece. Sin embargo, un modelo sobre cómo se desenrolla la hélice es posible. Es decir, es un hecho que la banda de reflexión R_{LL} aparece cuando

la hélice colestérica presenta regiones alternadas en las que $d\phi/dx < 0$, pero no podemos decir que se mantenga la banda de reflexión a pendientes más negativas. Esto sucede a valores de $\alpha \neq 0$ como se aprecia en las Figs. 3.9b y 3.9c. Y desaparece cuando la posición de la hélice desenrollada en α coincide en algunos puntos con la posición de la hélice ideal como se muestra en la Fig. 3.9, reproduciendo casi cualitativamente el caso ideal con solamente una banda de reflexión R_{RR} .

Por otro lado, de la Fig. 4.3 se puede observar la concentración de moléculas de quiralidad derecha absorbidas a valores diferentes de α . Experimentalmente equivale a cambiar la densidad de entrecruzamientos químicos entre las moléculas nemáticas y la goma elástica afectando el valor de D_1 de la ecuación (3.15).

A diferencia del caso anterior, cuando variamos c con α constante podemos interpretar un modelo que nos indique cuando aparece ó desaparece la banda de reflexión R_{LL} en función de las magnitudes de las pendientes negativas de las oscilaciones del ángulo del vector director entorno al caso ideal, porque a medida que c aumenta las pendientes negativas son más pronunciadas y aparece la banda de reflexión R_{LL} que se mantiene a amplitud casi constante modificando su ancho de banda a medida que c aumenta. No sólo el ancho de la banda de reflexión R_{LL} es sensible a las magnitudes de las pendientes negativas de las oscilaciones que realiza el ángulo del vector director entorno a la curva que representa la hélice ideal, también la banda de reflexión R_{RR} modifica su ancho de banda.

Las regiones alternadas en $d\phi/dx < 0$ que presenta la banda reflexión R_{LL} para valores de c distintos de cero dan lugar a un filtro levógiro superpuesto al filtro desxtrógiro formado por las regiones de pendiente positiva $d\phi/dx > 0$.

Las bandas de reflexión R_{RR} y R_{LL} van a disminuir su amplitud inclusive desaparecer para los valores de c donde la densidad de energía disminuye de acuerdo a la Fig. 3.5, que experimentalmente significaría cambiar la constante elástica del cristal líquido K_2 y la constante elástica de la goma afectando D_1

de la Ec. (3.15).

A incidencia oblicua obtenemos una mejor caracterización de la hélice colestérica cuando ha absorbido moléculas de quiralidad derecha representadas por el parámetro de orden quiral α . La aparición de la banda de reflexión R_{LL} en ciertos intervalos de ángulo es un indicador de la anisotropía del medio en esa dirección. En valores donde desaparecen ambas bandas de reflexión es porque la hélice se ha desenrollado completamente y consecuentemente se ha perdido la impresión de la hélice colestérica original, lo cual corresponde a la solución conocida como la función separatriz de la ec. (5.128) en algunas ocasiones prevalece otra hélice con un paso o período espacial diferente.

Con estos resultados teóricos hemos demostrado que es posible construir filtros pasabandas de elastómeros colestericos de capa delgada que al ser distorsionados ya sea modificando la concentración de moléculas quirales al cambiar su energía elástica mejoran la amplitud y el ancho de banda de la polarización que es reflejada a incidencia oblicua al mismo tiempo que la polarización opuesta es inhibida. Más aun filtros universales para ambas polarizaciones a incidencia oblicua.

El método óptico propuesto para separar moléculas de distinta quiralidad consiste en hacer incidir luz polarizada circularmente sobre un elastómero colestérico impreso distorsionado a diferentes valores del parámetro de orden quiral α . Aplicaciones potenciales en filtros, espejos y otros dispositivos ópticos se obtienen al incidir luz polarizada circularmente en un elastómero colesterico impreso a diferentes valores del parámetro c relacionado con la energía elástica.

Finalmente no se observaron bandas de reflexión de ninguna polarización para el caso sin distorsión y con distorsión para muestras delgadas menores a 8 veces el periodo de la hélice colestérica.

Una de las perspectivas de este trabajo es expresar explícitamente los cambios en las bandas de reflexión en función de la concentración de moléculas quirales de lateralidad derecha absorbidas de un solvente racémico, tomando como un hecho que en el solvente quedarán solo las moléculas de lateridad

inversa.

Otra de las perspectivas es expresar explícitamente las bandas de reflexión en función de la concentración de moléculas quirales al sumergir el elastómero colestérico en un solvente no racémico sino quiral. Eventualmente también se pueden introducir defectos quirales, lo cual podría caracterizar un láser que tiene como medio activo una goma elástica, como el elastómero colestérico impreso.

Apéndice A

En este apéndice discutimos cómo calcular la exponencial de una matriz \mathbf{C} lo cual es necesario para resolver numéricamente la Ec. (5.53) según se discutió en la sección 5.3. Hacemos un desarrollo en series de Taylor de la función exponencial,

$$\exp(\mathbf{C}) = \mathbf{I} + \mathbf{C} + \frac{\mathbf{C}^2}{2!} + \frac{\mathbf{C}^3}{3!} + \dots = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\mathbf{C}^m}{m!}, \quad (\text{A-1})$$

en donde \mathbf{I} es la matriz identidad y m un subíndice que corre de cero a infinito. Aquí las potencias de la matriz \mathbf{C} se calculan como productos de matrices. Suponemos que \mathbf{C} es una matriz simétrica por lo que se puede diagonalizar usando una transformación de similaridad de la forma,

$$\mathbf{C} = \mathbf{P}^t \mathbf{D} (\mathbf{P}^t)^{-1}. \quad (\text{A-2})$$

en donde \mathbf{D} es una matriz que en la diagonal contiene los valores propios de \mathbf{C} , \mathbf{P} es la matriz que contiene a los vectores propios de \mathbf{C} , \mathbf{P}^t y $(\mathbf{P}^t)^{-1}$ su matriz transpuesta e inversa de la transpuesta, respectivamente. Sustituyendo la Ec. (A-2) en la Ec. (A-1) obtenemos,

$$\exp(\mathbf{C}) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\mathbf{C}^m}{m!} = \mathbf{P}^t \left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\mathbf{D}^m}{m!} \right) (\mathbf{P}^t)^{-1} = \mathbf{P}^t \text{diag}(e^{v_1}, \dots, e^{v_m}) (\mathbf{P}^t)^{-1}, \quad (\text{A-3})$$

en donde v_1, v_2, \dots, v_m son los valores propios de \mathbf{C} . Nótese que las matrices \mathbf{P}^t y $(\mathbf{P}^t)^{-1}$ se cancelan en todos los productos excepto aquellas que se encuentran en los extremos y que por tanto se pueden factorizar de todos los sumandos. A continuación ilustraremos estas ecuaciones con un sencillo ejemplo: Consideremos la matriz \mathbf{C} de dimensión 2×2 de la siguiente forma,

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} a & 0 \\ c & b \end{pmatrix}. \quad (\text{A-4})$$

La expresión de la $\exp(\mathbf{C})$ en serie de potencias queda como,

$$\exp(\mathbf{C}) = \begin{pmatrix} \exp(a) & \exp(0) \\ \frac{c(\exp(a)-\exp(b))}{a-b} & \exp(b) \end{pmatrix}. \quad (\text{A-5})$$

Por otro lado, los valores propios de \mathbf{C} son, $v_1 = a$ y $v_2 = b$. Y la matriz \mathbf{P} que contiene en cada renglón los vectores propios de \mathbf{C} se puede expresar como,

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \frac{a-b}{c} & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

y la transpuesta de \mathbf{P} es,

$$\mathbf{P}^t = \begin{pmatrix} \frac{a-b}{c} & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A-6})$$

Así como la inversa de la transpuesta $(\mathbf{P}^t)^{-1}$,

$$(\mathbf{P}^t)^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{c}{a-b} & 0 \\ -\frac{c}{a-b} & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A-7})$$

Así que sustituyendo los valores propios de \mathbf{C} y las Ecs. (A-6) y (A-7) en la siguiente expresión,

$$\exp(\mathbf{C}) = \mathbf{P}^t \begin{pmatrix} \exp(v_1) & 0 \\ 0 & \exp(v_2) \end{pmatrix} (\mathbf{P}^t)^{-1}, \quad (\text{A-8})$$

obtenemos,

$$\exp(\mathbf{C}) = \begin{pmatrix} \frac{a-b}{c} & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp(a) & 0 \\ 0 & \exp(b) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{c}{a-b} & 0 \\ -\frac{c}{a-b} & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A-9})$$

$$= \begin{pmatrix} \exp(a) & 0 \\ \frac{c(\exp(a)-\exp(b))}{a-b} & \exp(b) \end{pmatrix}. \quad (\text{A-10})$$

Esta expresión es igual a la que obtuvimos al desorrollar la función exponencial de la matriz en serie de potencias, Ec. (A-5).

Bibliografía

- [1] P.G de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*,(Clarendon Press, Oxford, UK, 1993).
- [2] A. Lakhtakia, R. Messier, *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics*, SPIE Press, Bellingham, WA, USA, 2005 (Chap. 9).
- [3] A. Lakhtakia and W.S. Weiglhofer, *Proc. R. Soc. Lond. A* **453**, 93 (1997); correction: **454**, 3275 (1998).
- [4] Warner M. y Terentjev E. M., "Liquid Crystal Elastomers", Oxford, E.U., (2007).
- [5] Courty S., Tajbakhsh A. R. and Terentjev E. M., *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 085503, (2003).
- [6] Courty S., Tajbakhsh A. R. y Terentjev E. M., *Phys. Rev. E*, **73**, 011803 (2006).
- [7] H. de Vries, *Acta Crystallogr.* **4**, 219 (1951).
- [8] E. I. Kats, *Soviet Physics JETP*, **32** 5, 1004, (1971).
- [9] H. A. Macleod, "Thin -Film Optical Filters, 3rd ed. (Institute of Physics, Bristol, 2001).
- [10] J.J. Hodgkinson, Q. H. Wu, K. E. Thorn, A. Lakhatakia y M. W. Mc. Call, *Opt. Commun.*, **184**, 57 (2000).

- [11] M. Becchi, S. Ponti, J. A. Reyes y C. Oldano, Phys. Rev. B., **70**, 033103, (2004).
- [12] V. I. Kopp y A. Z. Genack, Phys. Rev. Lett., **89**, 33901, (2002).
- [13] V. I. Kopp, P. V. Shibaev, R. Bose y A. Z. Genack, Proceedings of SPIE, **4655**, 141 (2002).
- [14] F. Wang y A. Lakhtakia, Opt. Commun., **215**, 79 (2003).
- [15] J. Schmidtke y W. Stille, Eur. Phys. J. E, **12**, 553 (2003).
- [16] C. Oldano, Phys. Rev. Lett., **91**, 259401, (2003).
- [17] V. I. Kopp y A. Z. Genack, Phys. Rev. Lett., **91**, 259402, (2003).
- [18] A. Lakhtakia, Sensors and Actuators, A **80**, 216, (2000).
- [19] J. Schmidtke, W. Stille y H. Finkelmann, Phys. Rev. Lett., **90**, 83902, (2003).
- [20] M. Ozaki, R. Ozaki, T. Matsui y K. Yoshino, Jpn J. Appl. Phys., Part 2, **42** L472 (2003).
- [21] M. H. Song, K. C. Shin, B. Park, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, S. Nishimura, T. Toyooka, Z. G. Zhu, T. M. Swager y H. Takezoe, Science and technology of Advanced Materials, **5** (4), 437 (2004).
- [22] S. F. Nagle, A. Lakhtakia y W. J. Thompson, J. Acoust. Soc. Am., **97**, 42 (1995).
- [23] C. Oldano y S. Ponti, Phys. Rev. E., **63**, 011703, (2000).
- [24] C. Oldano, J. A. Reyes y S. Ponti, Phys. Rev. E., **67**, 056624, (2003).
- [25] C. G. Avendaño y J. A. Reyes, Phys. Rev. E., **70**, 061701, (2004).

- [26] A. C. Newell, "Nonlinear Optics" (Addison-Wesley Publishing Company, California USA, (1992)).
- [27] I. C. Khoo y S. T. Wu, "Optics and Nonlinear Wave Equations" (Addison-Wesley Publishing Company, California USA, 1992).
- [28] R. K. Dodd, "Solitons and Nonlinear Wave equations" (Academic Press, Gran Bretaña, 1988).
- [29] J. Fujioka, "NLS una introducción a la ecuación no lineal de Schrödinger" (FENOMECA, México D. F., 2003).
- [30] L. Lam y J. Prost, "Solitons in Liquid Crystals" (Springer-Verlag, New York, 1992).
- [31] J. Adrian Reyes, Akhlesh Lakhtakia, Optics Communications, **266** (2006) 565-573.
- [32] H. Sarkissian, B. Ya Zeldovich, and N. V. Tabiryan, Opt. Lett., **31**, 1678, 2006.
- [33] Reyes-Cervantes J. A. and Rivera M., Appl. Phys. Lett., **90**, 023513, (2007).
- [34] Mao Y. and Warner M., Phys. Rev. Lett., **86**, 5309, (2001).
- [35] M. Warner, E. M. Terentjev, R. B. Meyer y Y. Mao, Phys. Rev. Lett., **85**, 2320, (2000).
- [36] Singh B., J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 584 (2007).
- [37] Jakli A. and Saupe A., " One and two dimensional fluids: Properties of smectics, lamellar and columnar liquid crystals (Condensed Matter Physics)", Taylor and Francis, E.U., (2006).
- [38] Espinosa Ortega Tania, "Brecha óptica de elastómeros quirales sometidos a esfuerzos", tesis de licenciatura, (Facultad de Ciencias, UNAM, 2007).

- [39] Chandrasekhar, Liquid Crystals, (Cambridge University Press, Cambridge USA,1997).
- [40] Marc Kac, G.E Uhlenbeck, A. R. Hibbs, Balth, *Probability and Related Topics in Physical Sciences*, (Lectures in Applied Mathematics, 1976).
- [41] Terrell L.Hill, Statistical Mechanics, (Dover Publications, 1987).
- [42] P. Cicutta, A. R. Tajbakhsh and E. M. Terentjev Phys Rev E **65** 051704 (2002).
- [43] Cicutta P., Tajbakhsh A. R. and Terentjev E. M., Phys. Rev. E, **70**, 011703 (2004).
- [44] Y. Mao and M. Warner , Phys. Rev. Lett., **84**, 5335, (2000).
- [45] Abramowitz M. y Stegun I, "Handbook of Mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables", ed. Dover, E.U., 1965.
- [46] Arfken G. y H. Weber, "Mathematical methods for physicist", ed. Academic press, E.U., 2001.
- [47] Castro-Garay P. , J. A. Reyes y Ramos-García R., Appl. Phys. Lett., 91, 113519 (2007).
- [48] R. McKendry, M.E Theoclitou, T. Rayment y C. Abell, Nature, **391**, 566, (1998).
- [49] Bobrovsky A. Y., et al, Liquid Crystals, **27**,1381(2000).
- [50] F. I. Stapf, et al, Electrophoresis, **28**, 3625 (2007).
- [51] Carlos Gabriel Avendaño, "Fenómenos Ópticos no Lineales en Cristales Líquidos Quirales", tesis de Doctorado en Ciencias Físicas (Posgrado en Ciencias Físicas,UNAM, México, 2006).
- [52] N. Marcuvitz and J. Schwinger, J. Appl. Phys. **22**, 806 (1951).

- [53] C. W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933).
- [54] Mackelvey A., "Introducción to Solid State Physics, ed. Wiley, New York, E.U., 1986.
- [55] J. Billard, *Mol. Cryst.*, **3**, 227 (1968).
- [56] C. Mauguin, *Bull. Soc. Fr. Miner Cristallogr*, **34**, 3 (1911).
- [57] C. Mauguin, *Bull. Soc. Fr. Miner Cristallogr*, **62**, 172 (1939).
- [58] J. Adrian Reyes, Akhlesh Lakhtakia, *Optics Communications*, **259**, 164-163, (2006).