



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**Posgrado en Ciencias Físicas**

Espectros ópticos de Elastómeros Colestéricos Híbridos

Tesis

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
Doctor En Ciencias (Física)

PRESENTA:

Guillermo Reyes Valencia

TUTOR O TUTORES PRINCIPALES

Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes IF-UNAM

EN SU CASO, MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz IIM-UNAM

Dra. Karen Patricia Volke Sepúlveda IF-UNAM

MÉXICO D.F, Abril 2021

**Ciudad de México, Abril, 2021**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Índice general

<b>1</b>	<b>Propiedades generales de los Cristales Líquidos</b>	<b>9</b>
1.1	Cristales líquidos . . . . .	9
1.1.1	Orden nemático . . . . .	9
1.2	Teoría fenomenológica de Landau . . . . .	11
1.2.1	Energía libre de un nemático . . . . .	11
1.3	Cristales líquidos esmécticos . . . . .	12
1.3.1	Fase Esméctica A . . . . .	12
1.3.2	Fase Esméctica C . . . . .	13
1.4	Cristales líquidos colestéricos . . . . .	14
1.4.1	Propiedades ópticas de colestéricos . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Propiedades ópticas de cristales líquidos colestéricos</b>	<b>16</b>
2.1	Cristales líquidos colestéricos . . . . .	16
2.2	Reflexión y transmisión selectiva de ondas electromagnéticas . . . . .	18
2.2.1	Fenómeno de Bragg . . . . .	19
2.2.2	Dicroísmo circular . . . . .	23
2.3	Propiedades de textura de cristales líquidos colestéricos . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Modelos de polímeros</b>	<b>25</b>
3.1	Polímeros . . . . .	25
3.2	Modelo unidimensional de polímeros elásticos . . . . .	26
3.3	Modelo tridimensional de una cadena de polímero. . . . .	27
3.4	Teoría clásica de elastómeros . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Propiedades dieléctricas de un medio compuesto.</b>	<b>31</b>
4.1	Modelo de Drude . . . . .	31
4.1.1	Conductividad de un metal . . . . .	31
4.1.2	Respuesta dieléctrica de un metal . . . . .	33
4.2	Fórmulas de mezclado para de medios compuestos . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Teoría neoclásica de elastómeros</b>	<b>41</b>
5.1	Polímeros líquidos cristalinos . . . . .	41
5.2	Teoría neoclásica de elastómeros nemáticos . . . . .	42
5.3	Elasticidad suave . . . . .	44
5.3.1	Rotación sin deformación . . . . .	44
5.3.2	Rotaciones acopladas con cortes puros . . . . .	45
5.3.3	Elasticidad suave . . . . .	46
5.4	Redes colestéricas . . . . .	47
5.4.1	Redes intrínsecamente quirales . . . . .	48
5.4.2	Redes quirales impresas . . . . .	48

5.5	Deformaciones de redes colestéricas inducidas mecánicamente . . . . .	48
5.6	Elongación transversal al eje quiral. . . . .	49
5.7	Deformación a lo largo de la hélice . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Matriz de Transferencia</b>	<b>54</b>
6.1	Ecuaciones de Maxwell en medios quirales . . . . .	54
6.2	Transformación de Oseen . . . . .	55
6.3	Matriz de transferencia . . . . .	55
6.3.1	Matriz de transferencia en medios quirales . . . . .	57
<b>7</b>	<b>Transmitancias y reflectancias de ondas electromagnéticas en LCE</b>	<b>59</b>
7.1	Objetivos . . . . .	59
7.2	Modelo de acoplamiento mecánico óptico en LCE colestéricos . . . . .	60
7.2.1	Deformaciones transversales al eje de la hélice . . . . .	60
7.2.2	Deformaciones en la dirección del eje de la hélice . . . . .	67
7.3	Resultados esperados . . . . .	69
<b>8</b>	<b>Resultados</b>	<b>71</b>
8.1	Deformaciones longitudinales con respecto al eje de la hélice . . . . .	71
8.2	Deformación transversal al eje de la hélice . . . . .	77
<b>9</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>82</b>
<b>A</b>	<b>Determinación de el poder rotatorio de un cristal líquido colestérico</b>	<b>84</b>

## Resumen

Se ha desarrollado un estudio teórico de los espectros de transmisión y reflexión, de una muestra de material híbrido con simetría quiral, compuesto por un Elastomero Cristalino Líquido (LCE) y un dopaje de nanopartículas esféricas metálicas, debido a sus propiedades híbridas, la muestra de material puede ser sometida a deformaciones, lo cual modificará el espectro fotónico del material. Por medio del cálculo de su respuesta dieléctrica efectiva, será determinada la relación entre la reflectancia y transmitancia de la muestra y el ángulo de incidencia de luz polarizada circularmente, así como el factor de llenado del dopaje metálico y la magnitud y dirección de los esfuerzos a los que pueda ser sometida la muestra de LCE, con la finalidad de deformarla..

## Abstract

A theoretical study of the transmission and reflection spectra of a sample of hybrid material with chiral symmetry, composed of a Liquid Crystalline Elastomer (LCE) and a doping of spherical metallic nanoparticles, has been developed, due to its hybrid properties, the sample of Material can be subjected to deformations, which will modify the photon spectrum of the material. By calculating its effective dielectric response, the relationship between the reflectance and transmittance of the sample and the angle of incidence of circularly polarized light will be determined, as well as the filling factor of the metal doping and the magnitude and direction of the stresses to those that the LCE sample can be subjected to in order to deform it.

# Introducción

En años recientes ha existido un gran interés en la investigación de nuevos materiales, debido a tal interés, la física de materiales ha tenido un desarrollo sin precedentes en la historia de la humanidad. El gran desarrollo alcanzado, sin duda ha modificado nuestra vida, dotándonos de nuevos dispositivos para el entretenimiento, ha contribuido significativamente al avance de la medicina, permitiendo la existencia de nuevos tratamientos o herramientas diagnósticas, incluso ha permitido el desarrollo de métodos alternativos a la quema de combustibles fósiles para la generación de energía; por lo tanto, el desarrollo e investigación de nuevos materiales es de suma importancia para mejorar la calidad de la vida humana.

Fruto de la investigación en materiales, se han sintetizado estructuras que combinan propiedades ópticas de cristales líquidos, así como las propiedades mecánicas de polímeros, dichos materiales reciben el nombre de Polímeros Líquidos Cristalinos (LCP por las siglas en inglés de Liquid Crystalline Elastomer). Típicamente los cristales líquidos son fluidos en los que existe orden parcial, de tal manera que sus moléculas usualmente tienen orden orientacional de largo alcance, por otra parte los polímeros son materiales que forman largas cadenas que pueden conformarse como sólidos o como líquidos. Caso especial de los LCP son los Elastómeros Líquidos Cristalinos (LCE), los cuales combinan las propiedades ópticas de los cristales líquidos, con las propiedades mecánicas de los elastómeros. Debido a sus propiedades mixtas, dichos materiales tienen un gran potencial para el desarrollo de nuevos dispositivos elasto-ópticos, memorias ópticas, transductores, actuadores, incluso debido al acoplamiento mecánico-óptico de la estructura molecular, pueden facilitar el desarrollo de músculos artificiales [1, 2]. En los LCE, se pueden hallar moléculas de cristal líquido, unidas a cadenas de elastómero, dichas moléculas presentan orden colestérico, esméctico o nemático (del mismo modo que se ordenan los cristales líquidos), cada una de estas estructuras con distintas propiedades ópticas.

Debido a que las moléculas mesogénicas (moléculas con propiedades de cristal líquido) se encuentran fijas a las cadenas de polímero, los LCE pueden mantener su forma, sin embargo, poseen gran movilidad molecular combinada con orden anisotrópico, característico de la fase de cristal líquido. Tales movimientos pueden ser provocados por cambios en la temperatura, diferencias de potencial o por la incidencia de luz. Estos mecanismos causan una modificación en el orden de la estructura de cristal líquido, por lo tanto, los LCE son candidatos para ser utilizados como microactuadores, con usos potenciales en la fabricación de músculos artificiales, además, las propiedades mixtas de esta clase de sistemas, han atraído interés en estos sistemas para el desarrollo de motores de volumen reducido.

Tales sistemas fueron sintetizados por primera vez por Finkelmann et al,[3], utilizando un polímero llamado polisiloxano, que se distingue por su alta flexibilidad, y es ampliamente aprovechado en distintas ramas de la industria, (como en el sector automotriz y en la medicina). Este polímero fue unido químicamente a un grupo mesogénico, inicialmente se utilizaron partículas mesogénicas con estructura nemática, sin embargo, como se mencionó anteriormente, se pudo encontrar que podían ligarse partículas correspondientes a todas las mesofases de los cristales líquidos. Existen dos tipos principales de LCE, los de cadena lateral, donde las unidades mesogénicas están químicamente ligadas al esqueleto de polímero como unidades laterales, y los de cadena principal, donde las partículas mesogénicas forman parte del esqueleto de polímero[4]. Si el proceso de fabricación no se lleva a cabo adecuadamente, se obtendrán como resultado estructuras polidominio, es decir, los mesógenos que forman parte de la estructura forman distintos dominios con diferentes orientaciones promedio.

En general, las estructuras polidominio no muestran propiedades ópticas interesantes, ya que suelen ser opacas, sin embargo, la aplicación de un esfuerzo mecánico puede volverlas monodominio, es decir,

las moléculas; en las estructuras monodominio, los mesógenos están alineados en promedio en la misma dirección, por tal motivo son transparentes a la luz visible, pero si el sistema deja de ser sometido a los esfuerzos mecánicos que crearon el monodominio, este desaparece[5].

Los métodos utilizados para alinear cristales líquidos, como la aplicación de campos eléctricos, magnéticos y la acción de fuerzas superficiales, no son útiles para alinear LCE. Küpfer y Finkelmann desarrollaron un método de dos pasos de entrelazamiento para fabricar estructuras monodominio; en el primer paso se sintetiza una cadena débil de LCE, esta cadena es sometida a un esfuerzo mecánico hasta que se forma un monodominio, en estas condiciones el LCE se une a una cadena de polímero mas fuerte, en tales condiciones el monodominio de la estructura se mantiene[6].

Dentro de los LCE, merecen especial atención las estructuras colestéricas, las cuales poseen una geometría helicoidal; los LCE de tipo colestérico exhiben el fenómeno de Bragg circular, debido a su simetría quiral, que consiste en la reflexión casi total de la luz incidente, que posee el estado de polarización en el mismo sentido que ocurre el giro de la estructura helicoidal, por otra parte, ocurre una muy pequeña reflexión para el estado de polarización en el sentido contrario al giro de la estructura. La región del espectro electromagnético en que este fenómeno se manifiesta, depende además del ángulo de incidencia de la luz. Si las ondas electromagnéticas incidentes tienen estados de polarización circular izquierdo o derecho, se le conoce como fenómeno de Bragg circular.

Los LCE colestéricos heredan propiedades ópticas de los cristales líquidos colestéricos, suelen presentar una actividad óptica sobresaliente con respecto a otras estructuras, dichas propiedades han sido estudiadas ampliamente, mediante el análisis de la propagación de luz a lo largo de una estructura de hélice[7, 8], se ha reportado además la observación de dicroísmo circular que consiste en la observación de una diferencia en la transmisión de una onda electromagnética con polarización circular izquierda y polarización circular derecha.

Se ha observado que la forma en que el dicroísmo circular ocurre, se modifica si se añaden impurezas en el medio quiral, para poder estudiar la respuesta óptica de un medio en presencia de impurezas, se requiere de una teoría que permita describir la respuesta dieléctrica del medio de manera efectiva, es decir, que permita obtener de manera global la respuesta dieléctrica del medio compuesto. Existen distintos formalismos que permiten determinar la respuesta dieléctrica de medios compuestos, como lo es la teoría de Maxwell-Garnett.

En el formalismo de Maxwell-Garnett, se considera que inclusiones esféricas se dispersan en un material homogéneo, a su vez, las inclusiones deben de tener respuesta dieléctrica homogénea[9]. Dichas hipótesis permiten determinar la respuesta dieléctrica del sistema compuesto dentro del formalismo de Maxwell-Garnett, sin embargo, esta teoría no permite determinar la respuesta dieléctrica de medios anisotrópicos, como lo es un cristal líquido colestérico, por lo tanto se han desarrollado generalizaciones de la fórmula de mezcla de Maxwell Garnett para medios anisotrópicos, tal método permite encontrar un tensor dieléctrico efectivo para un medio mezclado bajo algunas hipótesis que serán descritas más ampliamente.

Existen sistemas ópticos llamados cristales fotónicos unidimensionales, los cuales son estructuras multicapa, con valores periódicos de su constante dieléctrica; debido a esta propiedad permiten que únicamente algunas longitudes de onda se propaguen a través de su estructura en una sola dimensión, por lo tanto, en los espectros ópticos, existen bandas de longitudes de onda para las cuales no existe transmitancia, estas regiones son conocidas como bandas fotónicas[10]. Como se mencionó anteriormente, los cristales líquidos colestéricos presentan reflexión y transmisión selectiva de ondas circularmente polarizadas, este comportamiento se observa en bandas de longitudes de onda, por lo tanto, puede afirmarse que estos sistemas se comportan como cristales fotónicos unidimensionales.

Se ha observado que el comportamiento óptico de los LCE ante la incidencia de ondas electromagnéticas, puede modificarse por la acción de fuerzas mecánicas que actúan sobre la estructura[11], por ejemplo, se ha determinado el comportamiento de una muestra de elastómero colestérico sin dopar, la cual es deformada en dirección del eje de la hélice, se observó que el ancho de la banda fotónica disminuye cuando se ejerce un esfuerzo sobre la estructura[12]; asimismo existen estudios de los espectros ópticos de una muestra de elastómero colestérico sometido a esfuerzos transversales al eje colestérico, el comportamiento del sistema depende además de la magnitud del esfuerzo ejercido[13].

En el presente trabajo, se lleva a cabo el planteamiento del marco teórico necesario para la investigación del fenómeno de Bragg en un LCE con estructura colestérica, que además es dopado por esferas de plata,

cuya dimensión es del orden de nanómetros y se encuentran en proporción menor o igual al 1 % con respecto del volumen del sistema, es decir, se analizará la respuesta óptica de un LCE cuando inciden en él ondas electromagnéticas con polarización circular, como se mencionó anteriormente, la respuesta óptica del sistema se modifica por la acción de fuerzas mecánicas, por tal motivo es de gran interés estudiar la respuesta óptica del sistema bajo deformaciones. La respuesta dieléctrica efectiva del medio efectivo será afectada por la presencia de las esferas de plata, donde ocurre el fenómeno de resonancia de plasmón, debido a la absorción de energía en la superficie de las esferas.

En un trabajo preliminar se estudiaron los espectros de reflectancia y transmitancia de LCE dopados con nanoesferas de plata bajo la acción de fuerzas mecánicas a incidencia normal con respecto a la frontera del elastómero[14], por lo tanto, el proyecto propuesto por medio de este trabajo es la generalización de los modelos previamente analizados por otros autores para distintos ángulos de incidencia y diferentes direcciones de elongación.

En el capítulo 1, se presenta una descripción general de los cristales líquidos, se definen conceptos importantes para entender la naturaleza de estas mesofases que componen a los LCE, como el parámetro de orden, que define la configuración de un cristal líquido, ya que este permite establecer un modelo de la energía libre de Helmholtz de un cristal líquido por medio de la teoría de Landau; se hace especial énfasis en las propiedades ópticas de los cristales líquidos colestéricos, que dan origen al fenómeno de Bragg circular.

En el capítulo 2, se presenta una descripción detallada de los cristales líquidos colestéricos, se presenta el concepto de quiralidad el cual define la simetría de un cristal líquido colestérico; se profundiza en el estudio de las propiedades ópticas de los colestéricos, se hace particular hincapié en el origen del fenómeno de Bragg, al resolver las ecuaciones de propagación de ondas electromagnéticas a lo largo de un colestérico.

En el capítulo 3 se hace una revisión de un modelo estadístico de los polímeros, en dicho modelo, los polímeros son presentados como un conjunto de eslabones, que pueden extenderse siguiendo una distribución Gaussiana, adicionalmente se analiza la teoría clásica de elastómeros, que constituye la primera teoría que describió a los elastómeros y constituye la base de la teoría neoclásica, que puede ser útil para el estudio de las propiedades mecánicas de los LCE y que será estudiada en secciones posteriores.

En el capítulo 4 se analiza la respuesta dieléctrica de un medio metálico por medio del modelo de Drude, al cual le corresponde una cantidad compleja, así como una generalización del modelo de Maxwell Garnett, el cual permite analizar la respuesta dieléctrica de un medio compuesto anisotrópico.

En el capítulo 5 se presenta la teoría neoclásica de elastómeros, que consiste en una extensión de la teoría clásica de la elasticidad aplicada a los LCE, donde se observa que tales estructuras pueden deformarse con un bajo costo de energía, tales deformaciones se estudian en el marco de la elasticidad suave. Las predicciones teóricas de la orientación de tales estructuras bajo la acción de fuerzas mecánicas, permitirá el estudio de las propiedades ópticas de los LCE.

En el capítulo 6, se revisa el método de la matriz de transferencia, se presentan sus propiedades y el contexto en el que surge, así como su capacidad de resolver numéricamente el problema de la propagación de ondas electromagnéticas en un medio con simetría quiral.

En el capítulo 7, se muestra como el marco teórico desarrollado a lo largo del presente trabajo puede aplicarse en el estudio de las propiedades elasto-ópticas de un LCE con estructura colestérica, aplicando a lo largo del presente trabajo. Por lo tanto se estudiara el filtraje selectivo, característico de estructuras colestéricas, con las condiciones mencionadas previamente en esta sección.

En el capítulo 8 se presentan los espectros de reflectancia y transmitancia para distintas deformaciones y para distintos ángulos de incidencia de la luz polarizada circularmente. Finalmente se presentan las conclusiones.

Dadas las grandes posibilidades de aplicaciones de los LCE, se espera que la investigación desarrollada contribuya al mayor entendimiento de los LCE con estructura quiral.

Con el objeto de orientar al lector se muestra un esquema general de los temas tratados en este trabajo y la relación entre ellos.

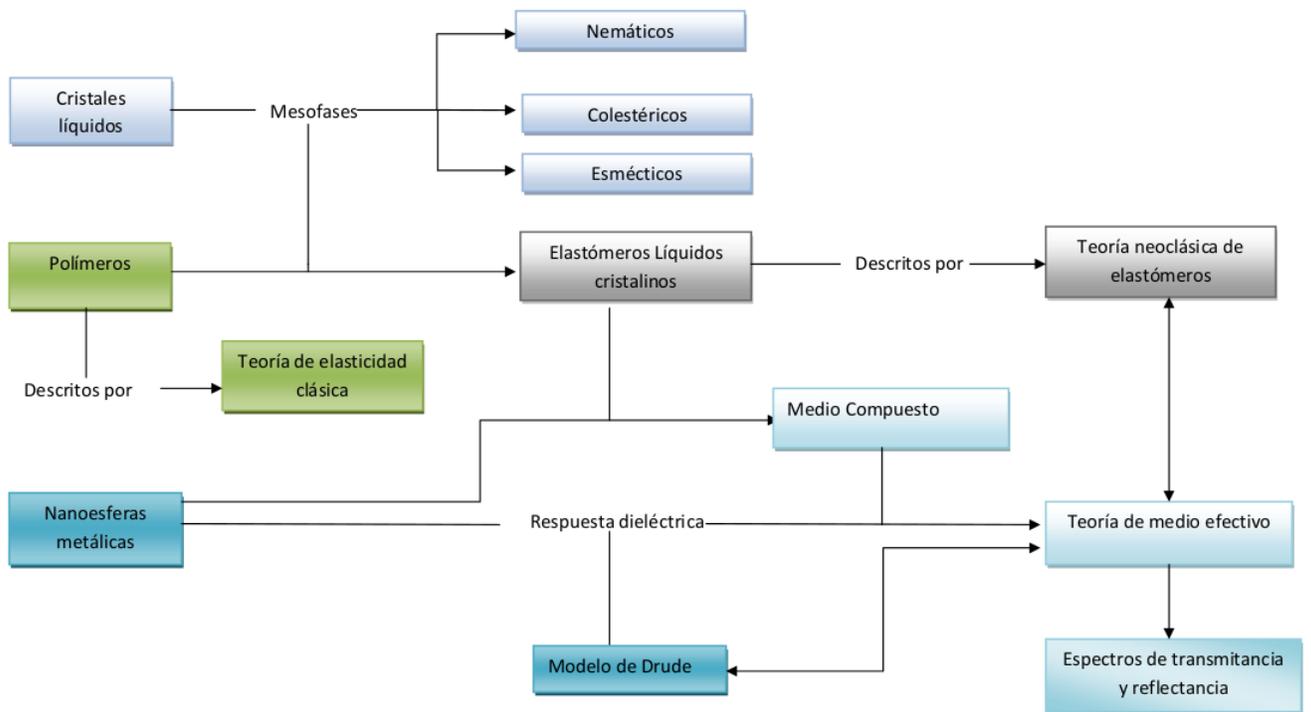


Figura 1: Diagrama esquemático de los temas tratados en el trabajo de tesis y su interrelación

# Capítulo 1

## Propiedades generales de los Cristales Líquidos

En este capítulo se lleva a cabo una descripción general de los Cristales Líquidos, su clasificación o mesofases y propiedades fundamentales, como el parámetro de orden de un cristal líquido, dado que los Cristales Líquidos son un constituyente fundamental de un LCE, es importante llevar a cabo una revisión general de dichos sistemas.

### 1.1 Cristales líquidos

El término Cristal Líquido (LC por las siglas en inglés correspondientes a Liquid Crystal), se refiere a un estado de agregación que se encuentra entre un sólido cristalino y un líquido isotrópico. Algunas de las propiedades intrínsecas de estos materiales, exhiben una fuerte anisotropía[15]. Es de particular interés para este trabajo, la anisotropía en las propiedades ópticas, que da lugar a birrefringencia, sin embargo, este tema será tratado a profundidad posteriormente. Es esencial que los cristales líquidos estén compuestos de moléculas rígidas con formas altamente anisotrópicas, como barras o discos.

Las moléculas que forman un LC son llamadas mesógenos, estas moléculas pueden ordenarse en distintas fases antes de transformarse en un líquido isotrópico, si esta transición es resultado de procesos puramente térmicos, recibe el nombre de cristal líquido termotrópico; si este proceso ocurre por la influencia de un solvente en una solución, será llamado liotrópico. Los tipos de ordenamiento que pueden ocurrir, serán descritos a continuación.

#### 1.1.1 Orden nemático

Los cristales líquidos con orden nemático corresponden a materiales orgánicos, formados por moléculas que presentan orden orientacional de largo alcance. Las moléculas que los componen son rígidas, tienen alto grado de anisotropía, comúnmente exhiben formas de barras o de elipsoides[16]. Dentro de los cristales líquidos nemáticos la energía de interacción entre moléculas, es responsable de que las moléculas tienda a alinear su eje más largo, en dirección paralela a un vector unitario  $\hat{\mathbf{n}}$ , como se muestra en la Figura 1.1 (a), la flecha doble se muestra en  $\hat{\mathbf{n}}$  debido a que no se puede distinguir la dirección de arriba o abajo en un cristal líquido. Cabe mencionar que el vector director  $\hat{\mathbf{n}}$ , coincide con el eje óptico de un cristal uniaxial.

Para caracterizar el ordenamiento de la fase nemática, se requiere de un parámetro microscópico, llamado parámetro de orden, para definirlo se toma una barra prueba mostrada en la Figura 1.1 (a), que forma un ángulo denotado por  $\theta$  con respecto del director, dicho parámetro se define como

$$Q = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (1.1)$$

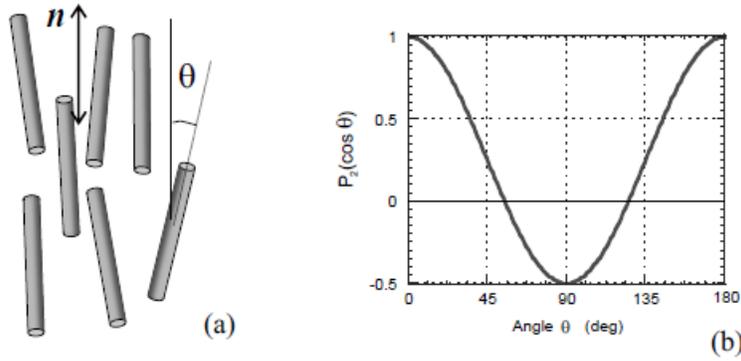


Figura 1.1: (a) Esquema de un cristal líquido nemático, (b) Polinomio de Legendre de orden 2 como función de  $\theta$ . [17]

con  $\theta$  el ángulo que forma la barra con respecto al director, orientado a lo largo del eje  $z$

De la Figura 1.1 (b) se puede observar que para  $\theta = 0$ , al parámetro de orden definido en la ecuación (1.1), le corresponde un valor  $Q = 1$ . Este valor representa un nemático perfectamente ordenado, con todas las barras apuntando en la misma dirección  $\theta = 0$ , o equivalentemente a  $\theta = \pi$ , así mismo las barras están aleatoriamente ordenadas cuando  $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ , que corresponde al valor  $Q = 0$ , a lo que se le llama la fase isotrópica.

Hay que considerar que el orden nemático puede ser medido a lo largo de un sistema de referencia arbitrario, y no necesariamente con respecto del director. En este caso, el parámetro de orden se construye considerando las proyecciones de una barra como la mostrada en la Figura 1.2, en dicha figura, se observa la representación de una barra que forma parte de un nemático con director  $\mathbf{u}$ , las proyecciones del director a lo largo de los ejes coordenados son  $u_z = \cos \theta$ ,  $u_x = \sin \theta \cos \phi$  y finalmente  $u_y = \sin \theta \sin \phi$ . Mediante los promedios de estas proyecciones, se construye el tensor sin traza

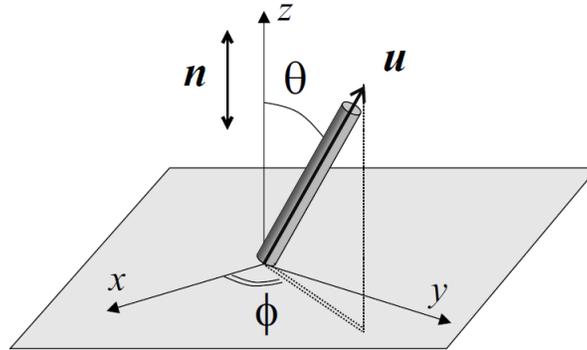


Figura 1.2: Representación de una barra que compone un nemático en un sistema de referencia arbitrario [17].

$$Q_{ij} = \left\langle \frac{3}{2} u_i u_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \right\rangle, \quad (1.2)$$

que representa el parámetro de orden en forma tensorial. En este caso, si se considera la componente  $Q_{zz}$ , su valor coincide con el parámetro de orden expresado en la ecuación 1.1.

## 1.2 Teoría fenomenológica de Landau

La teoría de Landau surgió para la descripción de transiciones de fase de segundo orden. Para modelar estas transiciones, se requiere de un parámetro de orden, llamado  $m_0$ . En la teoría de Landau, el comportamiento crítico del sistema está dado por un desarrollo de la energía libre en series de potencias de  $m_0$ , en ausencia de un campo ordenante [25].

### 1.2.1 Energía libre de un nemático

Para llevar a cabo la descripción del comportamiento de un sistema nemático, independientemente de su estructura molecular, y las interacciones del sistema, se pueden distinguir dos dominios

1. Debajo de la temperatura crítica  $T_c$ , cuando las fluctuaciones de la magnitud  $Q \propto (\rho - \rho_c)^\beta$  son débiles, con  $\beta = 0.23 \pm 0.03$ , donde  $\rho$  denota la densidad, sus efectos están relacionados con la orientación del eje óptico.
2. Por encima de la temperatura crítica  $T_c$ , en este caso existen fluctuaciones considerables en la magnitud de  $Q$ , así como en la orientación del eje óptico del nemático, en este caso el medio puede describirse por medio de la teoría de Landau; caso en el cual se profundizará en este trabajo.

Para realizar una descripción del nemático, se realiza un desarrollo en serie de potencias de la energía libre en términos del parámetro de orden

$$F_{nem} = \frac{1}{3}A(T)\text{Tr}(\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{Q}}) - \frac{4}{9}B(T)\text{Tr}(\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{Q}}) + \frac{2}{9}A\text{Tr}(\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{Q}}) + \dots \quad (1.3)$$

donde  $\underline{\underline{Q}}$  es el tensor que tiene por elementos a  $Q_{ij}$ , definidos en la ecuación 1.1, son coeficientes dependientes de la temperatura, que pueden ser determinados experimentalmente o en teorías moleculares, se postula que  $A(T) = A_0(T - T^*)$ , con  $T^*$  definida como la temperatura límite para súper enfriar el estado isotrópico. En la Figura 1.3 se muestra el comportamiento de la energía libre de un nemático, puede observarse que para  $T > T_c$  el mínimo de la energía libre se alcanza para un parámetro de orden  $Q = 0$ , que corresponde a la fase isotrópica, para  $T = T_c$  se observa que de acuerdo con la forma de la gráfica el término dominante en el desarrollo de  $F$  es el término  $Q^2$ , para  $T = T_c$  existen mínimos para el parámetro de orden  $Q = 0$ , así como para el valor  $Q_c$  asociado a una fase nemática. Finalmente para  $T = T^*$  la fase isotrópica se vuelve completamente inestable.

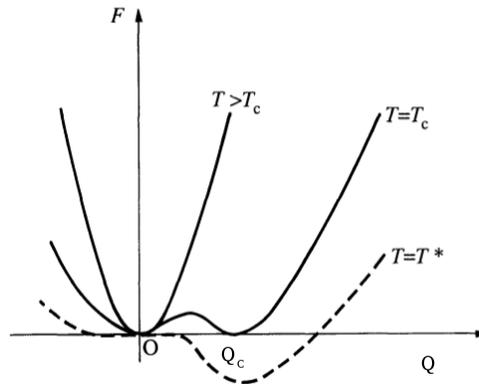


Figura 1.3: Energía libre como función del parámetro de orden para  $T > T_c, T = T_c$  y  $T = T^* < T_c$ [24].

Cabe mencionar que los elastómeros nemáticos son más complejos que los cristales líquidos nemáticos. Sin embargo, a partir de la teoría de Landau pueden determinarse sus propiedades térmicas, las cuales serán cualitativamente las mismas que las de los cristales líquidos nemáticos.

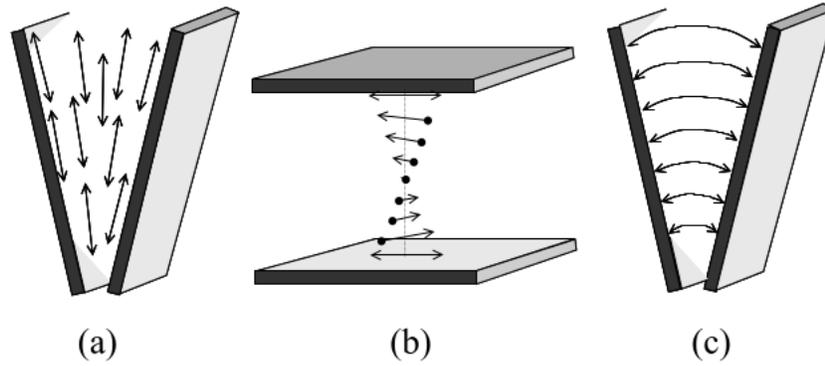


Figura 1.4: Las tres deformaciones representativas de los nemáticos (a) biselado, (b) torsión y (c) combado.

Para el cálculo de la energía libre de un cristal líquido, debe considerarse que si el sistema es sometido a deformaciones, el vector director de las moléculas mesogénicas puede biselarse, torcerse o combarse, estas deformaciones pueden suponer una pérdida de energía para un nemático. La pérdida de energía del nemático se representa por medio de la densidad de energía de Frank, dado por

$$F_{Fr} = \frac{1}{2}K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + q)^2 + \frac{1}{2}K_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (1.4)$$

con  $K_i$  la constante de biselado, torsión y combado respectivamente,  $q$  representa la quiralidad de la molécula.

La distorsión de biselado es creada al colocar un cristal líquido entre dos placas de vidrio y apartarlas como se muestra en la Figura 1.4 (a), con el director anclado a la superficie, la torsión puede crearse al girar las superficies de anclaje con respecto a un eje común como en la Figura 1.4 (b), el combado mostrado en la Figura 1.4 (c), se produce con el biselado de las superficies de anclaje, si el director se encuentra anclado en dirección perpendicular a las superficies.

### 1.3 Cristales líquidos esmécticos

Las mesofases esmécticas, se caracterizan por mantener orden orientacional y posicional. En este tipo de cristales líquidos que las moléculas mesogénicas se encuentran ordenadas en capas con el mismo espesor promedio, las cuales pueden moverse libremente con respecto de las otras, pueden identificarse dos fases dentro de la mesofase esméctica, las cuales se describirán a continuación[20].

#### 1.3.1 Fase Esméctica A

En la fase Esméctica A (SmA), los directores  $\mathbf{n}$  de los mesógenos que componen el cristal líquido, son perpendiculares al plano de las capas esmécticas definido por el vector  $\mathbf{k}$ , como se muestra en la figura 1.5. El grado de orden traslacional con periodicidad  $d$  es descrito por medio del parámetro de orden esméctico definido por medio de la expresión

$$\sigma = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{2} \cos \left( \frac{2\pi}{d} z_i \right) \right\rangle, \quad (1.5)$$

donde  $z_i$  representa la posición del centro de masas de los mesógenos, en el caso de que la dirección perpendicular a la capa esméctica corresponda a la dirección  $z$ . En la ecuación 1.5 puede identificarse el parámetro de orden nemático, definido en la ecuación 1.1 multiplicado por un término de orden posicional[21].

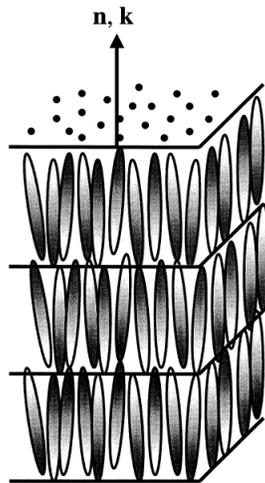


Figure 1.5: Representación de un cristal líquido en fase SmA

### 1.3.2 Fase Esméctica C

La fase SmC es similar a la fase SmA, sin embargo, el director de los mesógenos  $\mathbf{n}$ , se encuentra inclinado con respecto al plano que define la normal al plano esméctico  $\mathbf{k}$  como se muestra en la figura 1.6. La inclinación de las moléculas individuales, puede ser descrita por medio de un vector con amplitud  $\nu_i$ , e inclinación en dirección azimutal  $\varrho_i$ , como se muestra en la figura. La inclinación promedio está dada por

$$\nu = \left\langle \nu_i \begin{pmatrix} \cos \varrho_i \\ \sin \varrho_i \end{pmatrix} \right\rangle$$

la amplitud de la inclinación  $\nu$  depende de variables termodinámicas, como presión o temperatura. La inclinación del director  $\nu = \langle \nu_i \rangle$ , se considera el parámetro de orden para la transición SmA a SmC.

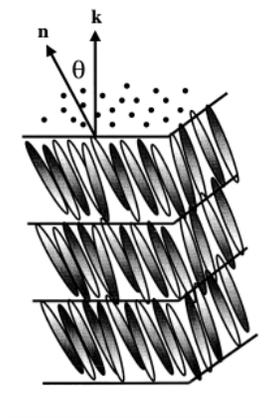


Figure 1.6: Representación de un cristal líquido en fase SmC

## 1.4 Cristales líquidos colestéricos

De especial interés para el desarrollo del presente trabajo son los cristales líquidos colestéricos. La fase colestérica aparece, cuando un sistema de barras alineadas en un nemático, se modifica debido a que las moléculas son quirales (este concepto será definido posteriormente).

En esta fase, la orientación del vector director no se mantiene constante en el espacio, en ausencia de restricciones o agentes externos. Si el eje de la hélice corresponde al eje  $z$  como se muestra en la Figura 1.4, el director puede expresarse como

$$\hat{\mathbf{n}} = (\cos \phi_0, \sin \phi_0, 0), \quad (1.6)$$

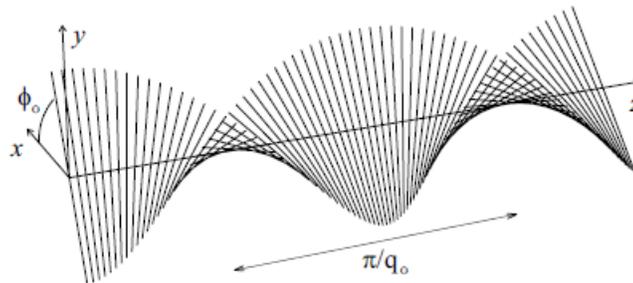


Figura 1.7: Esquema de un cristal líquido en fase colestérica.

donde  $\phi_0 = q_0 z$ , dicha cantidad representa la orientación de las moléculas que forman el cristal líquido,  $q_0 = \frac{2\pi}{p}$ , donde  $q_0$  corresponde al número de onda quiral y  $p$  se define como el pitch o paso, que constituye la distancia en que las moléculas que componen el colestérico gira un ángulo  $2\pi$ .

A diferencia de la fase nemática que exhibe orden uniaxial de largo alcance, en la fase colestérica el orden orientacional se vuelve biaxial. Como se muestra en la figura 1.8, las moléculas mesogénicas están alineadas en torno a un eje, formando una hélice.

En cristales líquidos colestéricos se puede observar una reflexión intensa a luz incidente, cuando la longitud de onda de la luz incidente es igual o del orden del tamaño de la estructura helicoidal; dicha reflexión se observa a lo largo de una banda de distintas longitudes de onda, dichas propiedades serán descritas a continuación.

### 1.4.1 Propiedades ópticas de colestéricos

Debido a la helicidad de su vector director, los cristales líquidos colestéricos, presentan reflexión y transmisión selectiva de la luz polarizada circularmente[22].

Supóngase el caso de una hélice con giro en sentido derecho, cuyo pitch es del orden de la longitud de onda del espectro visible; si una onda electromagnética con polarización circular derecha, incide en dirección normal con respecto a las fronteras del medio colestérico, la onda será reflejada como luz polarizada circular derecha. Además bajo la condición de Bragg

$$p = \frac{2\pi}{q_0} = m\lambda, \quad (1.7)$$

donde  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la luz incidente,  $m = 1, 2, \dots$ , la reflexión es total y no existe transmisión, cabe mencionar que para incidencia normal, la única reflexión permitida es  $m = 1$ .

Adicionalmente, es importante mencionar, que dada su transmisión y reflexión selectiva de longitudes de onda para luz incidente, los cristales líquidos colestéricos pueden comportarse como cristales fotónicos unidimensionales, es decir, existen bandas de longitudes de onda incidentes que serán transmitidas y otras que serán reflejadas.

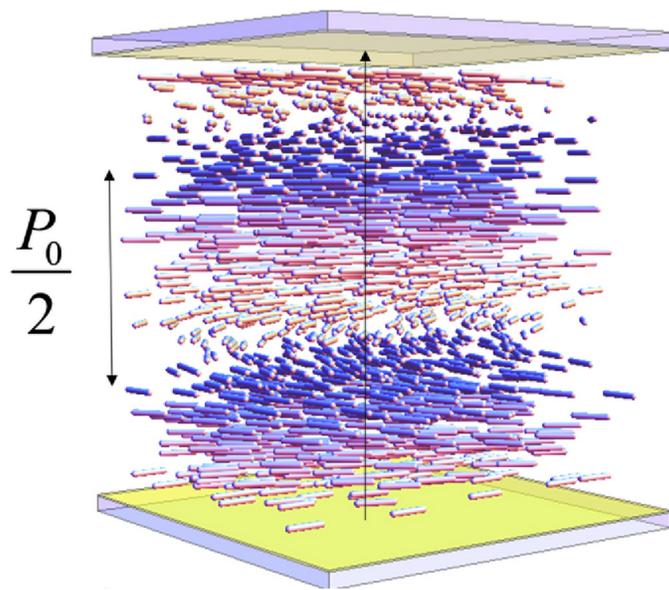


Figura 1.8: Cristal líquido en fase colestérica.

A lo largo de este capítulo se han mencionado propiedades generales de los cristales líquidos, los LCE con estructura colestérica, heredan las propiedades ópticas de los cristales líquidos colestéricos, por lo tanto es fundamental tener conocimiento acerca de las notables propiedades ópticas que tiene un cristal líquido colestérico, las cuales serán analizadas posteriormente.

## Capítulo 2

# Propiedades ópticas de cristales líquidos colestéricos

El presente trabajo se ha planteado como un estudio de las propiedades ópticas, como los espectros de transmitancia y reflectancia que exhiben las estructuras colestéricas. Con este propósito es importante estudiar como surge la reflectancia y transmitancia selectiva que pueden presentar las estructuras colestéricas, cuando incide una onda electromagnética circularmente polarizada, por lo tanto se estudiarán a grosso modo las propiedades birrefringentes de los cristales líquidos colestéricos. Se estudiará a detalle el dicroísmo circular, el cual es una consecuencia de la estructura molecular de los cristales líquidos colestéricos.

### 2.1 Cristales líquidos colestéricos

La fase colestérica de los cristales líquidos se describió anteriormente de manera general, esta fase suele aparecer en compuestos orgánicos y consiste de moléculas nemáticas de moléculas sin simetría de espejo (moléculas quirales), el concepto se ilustra en la figura 2.1 donde se puede observar que un objeto no puede superponerse con su imagen espejo que puede observarse entre la mano izquierda y derecha del cuerpo humano; ejemplos de estos compuestos son las moléculas derivadas del colesterol[23, 24, 25].

La fase colestérica es termodinámicamente equivalente a la fase nemática y ambas fases pueden ser caracterizadas por el parámetro de orden, definido en el capítulo anterior. Una estructura colestérica es un caso especial de una estructura nemática en la que el vector director describe una hélice, como se observa en la figura 2.2 (a), donde se observa que la orientación de las moléculas está dada por  $\mathbf{n}$ , el vector director definido previamente el cual tiene una variación espacial periódica, definida por el número de onda quiral

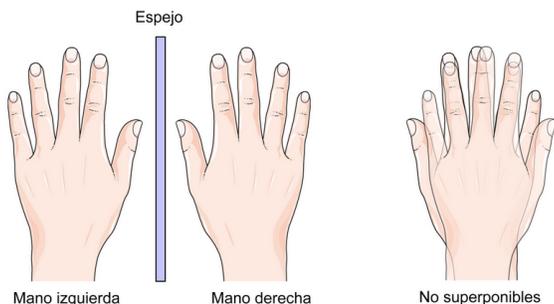


Figure 2.1: Ejemplo de un sistema sin simetría de espejo

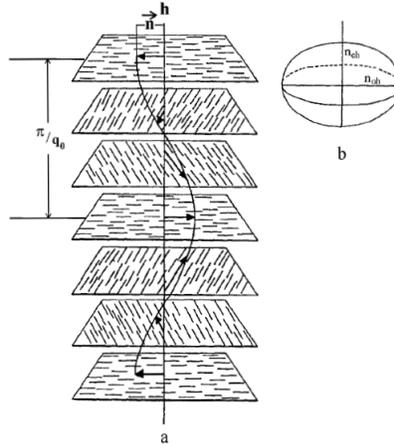


Figure 2.2: (a) Estructura de un colestérico, (b) anisotropía óptica de un colestérico

$q_0 = 2\pi/p$ , con  $p$  el “pitch” de la hélice definido previamente,  $\mathbf{h}$  denota la dirección del eje óptico local del material que será definido posteriormente. Cabe mencionar que la orientación de la hélice puede ser zurda o diestra dependiendo de la configuración de las moléculas[26].

Los cristales líquidos colestéricos son birrefringentes, es decir, si un rayo de luz incide en la superficie, es dividido en dos haces que toman distintas trayectorias. La forma más simple de birrefringencia se observa en los materiales llamados uniaxiales, en estos solo una dirección gobierna la anisotropía, mientras que todas las direcciones perpendiculares a él son ópticamente equivalentes, la dirección que gobierna la anisotropía es llamada eje óptico del material. La forma en que la luz se propaga en la dirección del eje óptico del medio uniaxial, está determinada por un índice de refracción  $n_{oh}$ (ordinario). Para la luz que se propaga en cualquier otra dirección, hay una polarización lineal, perpendicular al eje óptico, llamado rayo ordinario, cuyo comportamiento está determinado por el índice de refracción  $n_{oh}$ . Por otro lado, el comportamiento de un rayo propagándose en la misma dirección, pero con polarización perpendicular a la del rayo ordinario, estará determinado por otro índice de refracción, cuyo valor se encuentra entre  $n_{oh}$  y  $n_{eh}$ , el cuál depende de la dirección del rayo. La magnitud de la birrefringencia está dada por la diferencia entre los índices de refracción  $\Delta n = n_{eh} - n_{oh}$ [27].

En el caso de estructuras colestéricas  $n_{oh} > n_{eh}$ , como se muestra en la figura 2.2 (b); se puede identificar que  $n_{oh} = n_{\parallel}$  y  $n_{eh} = n_{\perp}$  que corresponden a los índices de refracción en las direcciones paralela y perpendicular respectivamente con respecto al eje óptico.

El poder rotatorio o actividad óptica de un cristal líquido colestérico es una de sus características más sobresalientes, es denotado por  $\psi/d$  ( donde  $\psi$  denota el ángulo de rotación de la polarización y  $d$  la distancia de penetración), este puede definirse como el fenómeno en el que la dirección de polarización de una onda de luz, linealmente polarizada rota mientras la onda se propaga dentro del medio y para una frecuencia dada, con ondas polarizadas circularmente que se propagan a lo largo de la dirección  $z$  en un medio con índices de refracción  $n_1, n_2$  [28],

$$\frac{\psi}{d} = \frac{d\omega}{2c} (n_1 - n_2). \quad (2.1)$$

Mientras las magnitudes típicas de poder rotatorio se encuentran en el intervalo rango de los  $20^\circ$  a  $2000^\circ$  por cm en sólidos cristalinos; en cristales líquidos colestéricos puede ser del orden de  $10000^\circ$  por cm, lo que muestra que los cristales líquidos colestéricos presentan una actividad óptica superior a la de los sólidos cristalinos, este comportamiento puede observarse para el intervalo de longitudes de onda  $\lambda > P(n_{eh} - n_{oh})$ .

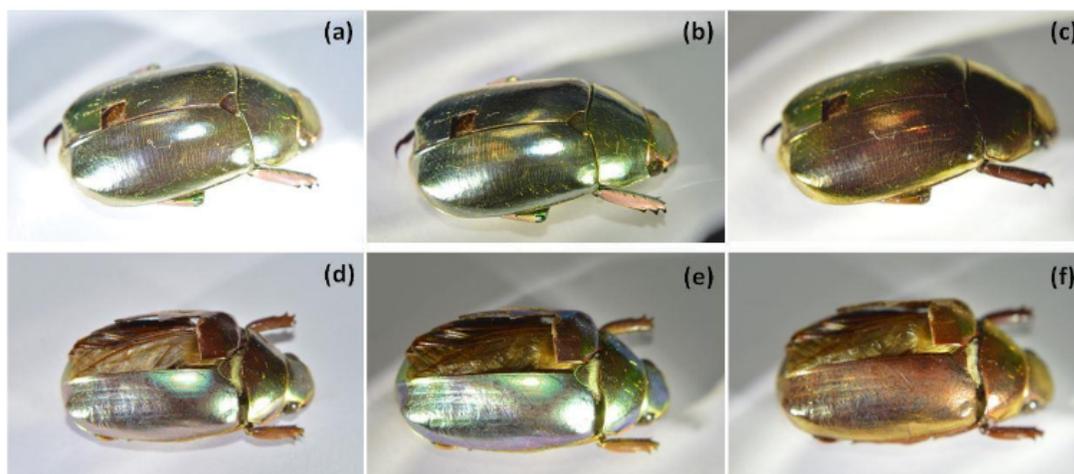


Figure 2.3: Especies de escarabajo (a-c) *C. strasseni* y (d-f) *C. optima*, fotografiados (a,d) sin filtro, (b,e) a través de un polarizador circular izquierdo, (c,f) a través de un polarizador circular derecho.[30]

## 2.2 Reflexión y transmisión selectiva de ondas electromagnéticas

Una de las propiedades más sobresalientes de los cristales líquidos colestéricos es la reflexión y transmisión selectivas de ondas electromagnéticas circularmente polarizadas, para un sentido de polarización y longitud de onda específica; este fenómeno tiene lugar debido al tipo de arreglo molecular que tienen estos sistemas. Este fenómeno puede ser observado en la naturaleza, en estructuras similares a cristales líquidos colestéricos presentes en los exo-esqueletos de algunos escarabajos[29].

En la figura 2.3 se observan las fotografías de dos especies de escarabajos como resultado de un estudio[30] sobre las propiedades ópticas de los exoesqueletos de dichas especies, es evidente que los exoesqueletos de ambas especies reflejan diferentes colores dependiendo del filtro aplicado a las fotografías, como se mencionó, dicha diferencia proviene de la estructura quiral de los exo-esqueletos y la diferencia en los colores reflejados está relacionada con el hecho de que cada estructura tiene un “pitch” distinto de acuerdo con las conclusiones del estudio citado.

Al igual que en el caso del escarabajo, la luz reflejada y transmitida por un cristal líquido colestérico es dependiente de la polarización de la luz que incide en la estructura; en la figura 2.4 se muestra un cristal líquido, cuyo vector director forma una hélice que se mueve en sentido izquierdo. Cuando la luz incidente está polarizada circularmente en sentido izquierdo, esta será reflejada de acuerdo de su longitud de onda, como se mencionó en la sección anterior este fenómeno sigue la ley de Bragg, ya que si la longitud de onda de la luz incidente es del orden del pitch del cristal líquido, la reflexión será total. Por el contrario, si la luz incidente tiene una dirección de polarización contraria a la que sigue la estructura de la hélice colestérica, en este caso polarización circular derecha, la onda será transmitida.

A continuación se analizarán distintos fenómenos ópticos asociados a ondas circularmente polarizadas, se estudiará el fenómeno de Bragg, el dicroísmo circular, lo cual permitirá comprender los procesos físicos que dan origen a la transmisión y reflexión selectiva de ondas electromagnéticas; de igual manera se presentan algunas propiedades electro-ópticas de cristales líquidos colestéricos, estas propiedades no son de interés para el desarrollo de este trabajo, sin embargo, la intención de mencionarlos es plantear un panorama más general de las propiedades de los cristales líquidos colestéricos, para alentar el desarrollo de modelos más completos.

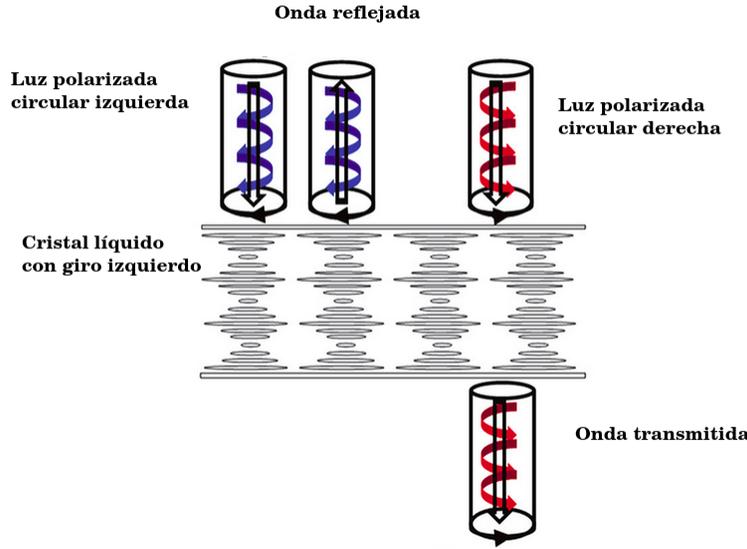


Figure 2.4: Esquema del fenómeno de transmisión y reflexión selectiva de luz circularmente polarizada por un cristal líquido colestérico

### 2.2.1 Fenómeno de Bragg

La casi total reflexión de un cierto régimen espectral y la pequeña reflexión fuera de ese régimen es conocido como el fenómeno de Bragg circular. Este fenómeno fue observado por primera vez para rayos X y la explicación de este fenómeno fue galardonada con el premio nobel para William Henry Bragg y William Lawrence Bragg. Se planteó la hipótesis de que la reflexión selectiva de rayos X observada, era consecuencia del arreglo periódico de los átomos en una red cristalina.

Este fenómeno también se observa en ondas polarizadas circularmente, donde un sentido de la polarización es reflejado casi totalmente, pero el otro sentido de polarización presenta baja reflectancia para un régimen espectral específico en un material homogéneo, este fenómeno es conocido como el fenómeno de Bragg circular. Es importante mencionar que los materiales con estructura quiral, como son los cristales líquidos colestéricos, exhiben el fenómeno de Bragg circular.

Como se ha mencionado los cristales líquidos colestéricos son un medio anisotrópico, por lo tanto existen diferencias entre  $\epsilon_{\perp}$  y  $\epsilon_{\parallel}$ , en este caso el tensor dieléctrico puede escribirse como

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\perp}\delta_{\alpha\beta} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \mathbf{n}_{\alpha}(\mathbf{r}) \mathbf{n}_{\beta}(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

donde  $\epsilon_{\perp}$  y  $\epsilon_{\parallel}$  son las componentes perpendicular al eje óptico y paralela al eje óptico del tensor dieléctrico respectivamente. Suponiendo que un rayo de luz de frecuencia  $\omega$  incide a lo largo de la dirección  $\mathbf{h}$  mostrada en la figura 2.2. Considerando a  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ , donde  $\mathbf{k}_1$  es el vector de onda de la onda reflejada,  $\mathbf{k}_0$  es el vector de onda de la onda incidente y  $\mathbf{q}$  se define como el vector de onda de dispersión. Si con este formalismo se analiza a modo de ejemplo, la transformada de Fourier de la componente  $\epsilon_{xx}$ , se obtiene que

$$\epsilon_{xx}(\mathbf{q}) = \epsilon_a \int d\mathbf{r} \cos^2(q_0 z) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.3)$$

donde  $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ , y corresponde a la medida de anisotropía dieléctrica. Si se realiza la descomposición

$$\cos^2(q_0 z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} (e^{2iq_0 z} + e^{-2iq_0 z}), \quad (2.4)$$

concentrando el análisis en el término dentro del paréntesis, se puede observar que corresponde a una representación de la delta de Dirac, por lo tanto, será nulo excepto cuando  $q = \pm 2q_0$ . Cuando  $q_0 > 0$ , el sistema corresponde a una hélice derecha, donde  $k_0 = -k_1 = q_0$  ( el valor  $q = -2q_0$  implica que  $k_1$  es mayor que  $k_0$  y la frecuencia de la onda dispersada debe de ser  $\omega$ , por lo tanto es un valor prohibido), lo cual es equivalente a la expresión  $2L = \lambda$  que es una formulación parecida a la condición de Bragg.

Para estudiar la propagación de luz en un cristal líquido colestérico, es necesario plantear las ecuaciones electromagnéticas dentro del colestérico. Cuando una onda electromagnética  $q$  se propaga a lo largo del eje de la hélice (suponiendo que es el eje  $z$ ),  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{E}$  están restringidos al plano  $x - y$ .

Si una onda electromagnética de frecuencia  $\omega$  se propaga a lo largo de  $z$ , las componentes del campo eléctrico son

$$E_x(z, t) = \text{Re}\{E_x(z) e^{-i\omega t}\}, \quad (2.5)$$

$$E_y(z, t) = \text{Re}\{E_y(z) e^{-i\omega t}\}, \quad (2.6)$$

en este caso las ecuaciones de Maxwell se pueden expresar como

$$-\frac{d^2}{dz^2} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \underline{\underline{\epsilon}}(z) \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

donde

$$\underline{\underline{\epsilon}}(z) = \frac{\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\epsilon_a}{2} \begin{pmatrix} \cos 2q_0 z & \sin 2q_0 z \\ \sin 2q_0 z & -\cos 2q_0 z \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Este conjunto de ecuaciones tiene la estructura de un problema de eigenvalores, sin embargo dada la traslación de la onda a lo largo de  $z$  el conjunto de soluciones debe tener la forma

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}_{z+L} = \text{constante} \times \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}_z, \quad (2.9)$$

la constante debe expresarse de la forma  $-e^{i\ell L}$ , donde  $\ell$  es un vector de onda que define el modo que se estudia.

Para encontrar las soluciones al problema se elige la nueva variable

$$E^{\pm} = E_x \pm iE_y, \quad (2.10)$$

las ecuaciones (2.7), toman la forma

$$-\frac{d^2 E^+}{dz^2} = k_0^2 E^+ + k_1^2 \exp(2iq_0 z) E^- \quad (2.11)$$

$$-\frac{d^2 E^-}{dz^2} = k_1^2 \exp(-2iq_0 z) E^+ + k_0^2 E^- \quad (2.12)$$

donde

$$k_0^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}}{2}, \quad (2.13)$$

$$k_1^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\epsilon_a}{2}, \quad (2.14)$$

$$E^+ = a \exp[i(\ell + q_0)z], \quad (2.15)$$

$$E^- = b \exp[i(\ell - q_0)z], \quad (2.16)$$

sustituyendo en las ecuaciones (2.11) y (2.12) se obtienen las expresiones

$$\left[(\ell + q_0)^2 - k_0^2\right] a - k_1^2 b = 0, \quad (2.17)$$

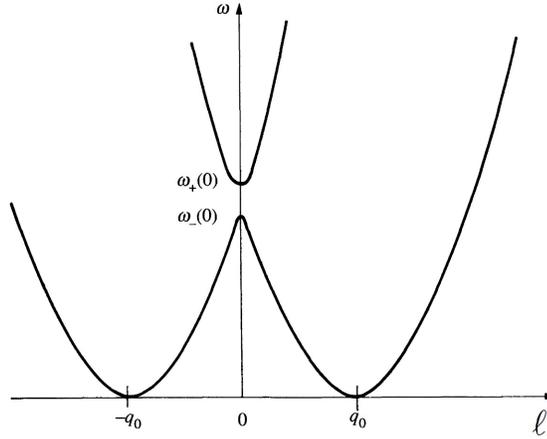


Figura 2.5: Relación entre frecuencia y vector de onda  $\ell$  para propagación de modos en un medio colestérico

$$-k_1^2 a + [(\ell - q_0)^2 - k_0^2] b = 0. \quad (2.18)$$

Para obtener una solución no trivial, el determinante del sistema debe estar igualado a 0, esto implica que debe cumplirse

$$(-k_0^2 + \ell^2 + q_0^2)^2 - 4q_0^2 \ell^2 - k_1^4 = 0. \quad (2.19)$$

La relación de dispersión entre  $\omega$  y  $\ell$ , para  $\ell$  real se muestra en la figura 2.5, donde pueden observarse dos distintas ramas  $\omega_+$  y  $\omega_-$ , los puntos mostrados  $\omega_+(0)$ ,  $\omega_-$ , corresponden a la frecuencia para el modo  $\ell = 0$  y pueden determinarse a partir de la expresión

$$k_0^2 - q_0^2 = \pm k_1^2, \quad (2.20)$$

por lo tanto, las frecuencias que corresponden a este valor de número de onda son dadas por

$$\omega_+(0) = \frac{cq_0}{n_{0h}} \quad n_{0h} = \epsilon_{\perp}^{1/2} \quad (2.21)$$

$$\omega_-(0) = \frac{cq_0}{n_{eh}} \quad n_{eh} = \epsilon_{\parallel}^{1/2}. \quad (2.22)$$

El intervalo  $\omega_-(0) < \omega < \omega_+(0)$ , corresponde a una brecha prohibida para la frecuencia y es conocido como la brecha de frecuencia. Si  $\omega$  se encuentra fuera de ese intervalo existen 4 modos de valores reales para  $\ell$  como se muestra en la figura 2.5, agrupados en  $(\ell_1, -\ell_1, \ell_2, -\ell_2)$ . Las ondas que viajan en la dirección  $z$  positiva, son las raíces con velocidad de grupo positiva  $v_g = \partial\omega/\partial\ell$ , las cuales serán llamadas  $\ell_1$  y  $\ell_2$ .

Para cada uno de los modos  $\ell_i$ , existe un vector

$$\begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix}.$$

Para  $\ell$  reales, las constantes  $a, b$  son reales, por lo tanto, los campos de las ecuaciones (2.15) y (2.16) corresponden a campos asociados a ondas elípticamente polarizadas, los ejes de esta elipse coinciden con los ejes del cristal líquido colestérico. La razón axial de la elipse está dada por  $|\rho|$ , que se expresa por medio de

$$\rho = \frac{-a + b}{a + b}, \quad (2.23)$$

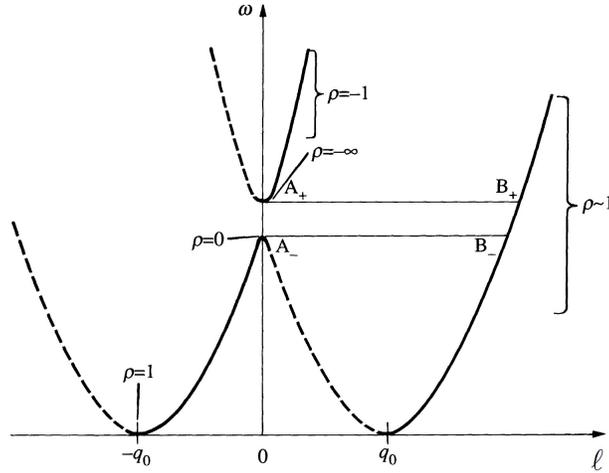


Figura 2.6: Razón axial de elipses asociadas con distintos valores de los modos.

define el signo de la rotación de la onda electromagnética. En términos de  $\ell$  y  $\omega$ , esta magnitud puede escribirse como

$$\rho = \frac{-2\ell q_0}{k_0^2 - \ell^2 - q_0^2 - k_1^2}, \quad (2.24)$$

a partir de la ecuación (2.19) puede definirse la cantidad  $s^2 = \sqrt{(k_1^4 + 4q_0^2\ell^2)}$  que permite escribir a  $\rho$  como

$$\rho = \frac{-2\ell q_0}{\pm s^2 - k_1^2}, \quad (2.25)$$

donde el signo depende de la rama de  $\omega(\ell)$ . Como se muestra en la figura 2.6, al comparar a modo de ejemplo el punto  $A_+$  y  $B_+$ , donde ambos tienen la misma  $\omega$ ; puede observarse que el punto  $A_+$  corresponde a una polarización lineal, ya que la razón elíptica tiende a  $-\infty$ . En el punto  $B_+$  por el contrario,  $\rho \sim 1$ , es decir la polarización es circular. Los puntos en los que puede observarse un cambio de signo de la magnitud  $\rho$ , implican que la onda está polarizada en sentido contrario, como es el caso del punto  $B_-$ . En el caso del modo negativo  $A_-$ , este representa a una onda linealmente polarizada viajando en el sentido de la hélice.

Los modos  $\ell_1$  y  $\ell_2$  pueden determinarse a partir de las soluciones de la ecuación (2.19) en términos de  $k_0$  y  $k_1$ , los modos cumplen la relación

$$\ell^2 = q_0^2 + k_0^2 \pm \sqrt{4q_0^2 k_0^2 + k_1^4}. \quad (2.26)$$

A partir de las soluciones de la ecuación (2.26) puede determinarse que el poder rotatorio de una estructura colestérica este dado por la expresión

$$\frac{\psi}{d} = \frac{q_0}{32} \left( \frac{n_{eh}^2 - n_{oh}^2}{n_{eh}^2 + n_{oh}^2} \right)^2 \frac{1}{\lambda' (1 - \lambda'^2)}, \quad (2.27)$$

donde  $\lambda' = \lambda/p$ , es llamada la longitud de onda reducida (la deducción de esta relación puede encontrarse en el apéndice A). La ecuación (2.27) es válida en el regimen  $\lambda \approx p$ , además, es importante mencionar que en  $\lambda' = 1$  el poder rotatorio diverge y tiene un cambio de signo.

Si la frecuencia de la onda se encuentra en la región

$$\frac{cq_0}{n_{eh}} < \omega < \frac{cq_0}{n_{eh}}, \quad (2.28)$$

la ecuación (2.19) tiene dos raíces reales  $\ell = \pm\ell_1$  y dos raíces puramente imaginarias  $\ell = \pm i\kappa$ . Este hecho implica que un rayo de luz que se propaga en un colestérico producirá dos ondas

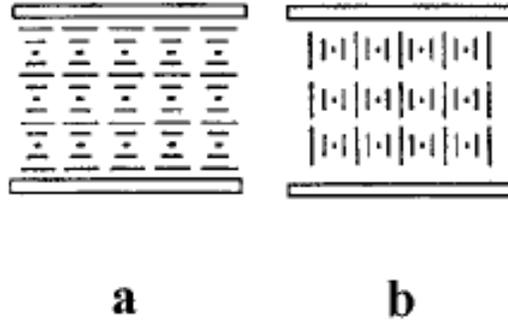


Figure 2.7: Texturas de Cristales líquidos colestéricos (a) planar, (b) textura de huella digital.

1. Onda viajera cuya amplitud es proporcional a  $\exp(\imath lz)$ .
2. Onda evanescente con amplitud del orden de  $\exp(-\kappa z)$ .

Dependiendo de la polarización de la onda la onda viajera puede anularse, por lo tanto dependiendo de el sentido de la polarización de un rayo de luz, este puede ser reflejado, por lo tanto, si  $\omega$  se encuentra en el intervalo entre  $(\omega_-(0), \omega_+(0))$ , puede producirse la reflexión de Bragg. Es importante mencionar el hecho de que solo el primer orden de difracción de Bragg ha sido observado en estructuras colestéricas.

### 2.2.2 Dicroísmo circular

Otra de las propiedades ópticas relevantes de los cristales líquidos colestéricos es el dicroísmo circular, esta propiedad se encuentra relacionada con la diferencia entre los coeficientes de reflexión para ondas circularmente polarizadas en sentido izquierdo y derecho. Puede observarse que una de las componentes es transmitida sin atenuación, mientras que la otra es reflejada. Dependiendo de la composición del material el sentido de la componente que puede ser reflejada, cabe mencionar que la luz reflejada mantiene el sentido de polarización, este fenómeno fue descubierto por Jean-Baptiste Biot, Augustin Fresnel y Aime Cotton en la primera mitad del siglo XIX.[31]

El dicroísmo circular está presente en cristales líquidos, puede medirse determinando la diferencia en la intensidad de la luz transmitida para luz polarizada circularmente hacia la derecha mediante la fórmula [32]

$$D = \frac{I_l - I_r}{I_l + I_r}. \quad (2.29)$$

En cristales líquidos colestéricos puede atribuirse a la estructura helicoidal, por lo tanto hay experimentos en los que se ha observado que variaciones del “pitch” pueden modificar la magnitud de este fenómeno[33, 34].

## 2.3 Propiedades de textura de cristales líquidos colestéricos

Muchos efectos electro-ópticos han sido observados en cristales líquidos colestéricos; dependiendo de las condiciones de frontera, el “pitch” de la hélice, razón entre “pitch” y espesor, anisotropía dieléctrica y la frecuencia del campo aplicado. Algunos de los efectos electro-ópticos son provocados por cambios de texturas como las mostradas en la figura 2.7, que son la planar, cónica focal, huella digital y amorfa, las cuales corresponden a distintas condiciones de frontera, estas condiciones no serán descritas por salir de los alcances de ese trabajo, sin embargo, condicionan algunas de las propiedades ópticas de los cristales líquidos colestéricos.

Para alinear los cristales líquidos, estos suelen colocarse entre placas sólidas, si las moléculas se encuentran en dirección paralela a estas placas, las condiciones de frontera son planares, si se encuentran perpendiculares a estas placas, la textura es llamada de huella digital, existen texturas adicionales, sin embargo son más comunes en otras fases y no dentro de la fase colestérica[21].

Variaciones de las condiciones de frontera, por medio de estímulos externos, que suelen ser campos electromagnéticos, modifican las propiedades ópticas de los cristales líquidos, la modificación depende de las condiciones de frontera iniciales.

A lo largo de este capítulo, se realizó un estudio general de las propiedades más sobresalientes observadas en cristales líquidos colestéricos, las propiedades mencionadas tienen gran relevancia en el entendimiento de los fenómenos descritos en los resultados de este trabajo.

## Capítulo 3

# Modelos de polímeros

A lo largo de este capítulo, se realizará una descripción de los modelos necesarios para poder llevar a cabo el estudio de polímeros, particularmente se encontrará una expresión para la energía libre de estos sistemas.

### 3.1 Polímeros

Los polímeros son materiales que fueron descubiertos por Goodyear en 1844 y llamados así por primera vez por Berthelot en 1866; desde entonces la ciencia de los polímeros ha tenido un gran desarrollo, hasta transformarlos en materiales fundamentales para la vida diaria[35].

Un polímero puede definirse como un sistema formado por un arreglo de macromoléculas, que se obtienen por el enlace covalente de unidades repetidas, las cuales reciben el nombre de unidades monoméricas o monómeros. El número de monómeros que componen una cadena de polímero es conocido como el grado de polimerización. En la figura 3.1, se muestra el monómero etileno, el cual se entrelaza con otras unidades iguales para formar el polímero polietileno.

De acuerdo con su estructura los polímeros pueden clasificarse como lineales, bidimensionales y tridimensionales.

Muchas de las propiedades de estos sistemas están relacionadas con sus propiedades moleculares, como la energía de cohesión; dicha energía está relacionada con distintos tipos de interacción entre las moléculas que los componen. Existen 3 tipos de interacciones que provocan la cohesión que se observa en los polímeros, éstas son las interacciones tipo Van der Waals, puentes de Hidrógeno y puentes iónicos, sin embargo, la descripción detallada de estos mecanismos está fuera de los objetivos de este trabajo.

Los polímeros pueden exhibir una respuesta elástica, en la que pueden ser sometidos a grandes deformaciones y recuperar su forma original[36], lo cual depende de la longitud promedio de las secciones que componen la cadena, (conocida como la longitud efectiva de paso  $\ell$ ), si la longitud de arco de la cadena de

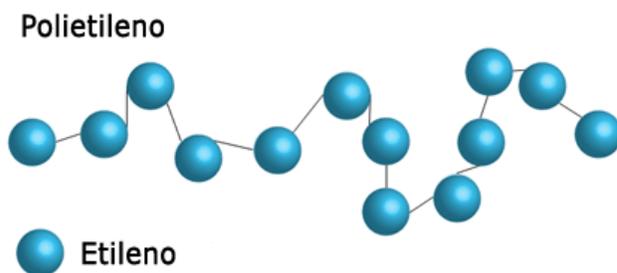


Figura 3.1: Esquema de una molécula de polímero

polímero denotada como  $L$ , es mucho mayor que la longitud de paso, la respuesta del material ante esfuerzos será elástica, por el contrario si  $L \ll \ell$ , la cadena de polímero será casi completamente rígida.

### 3.2 Modelo unidimensional de polímeros elásticos

Para representar el comportamiento de un polímero unidimensional de longitud  $L$ , se considera una cadena unidimensional, constituida por  $N$  eslabones de longitud  $a$ ; todos los eslabones pueden doblarse hacia atrás sobre sí mismos, como se ilustra en la figura 2.1.

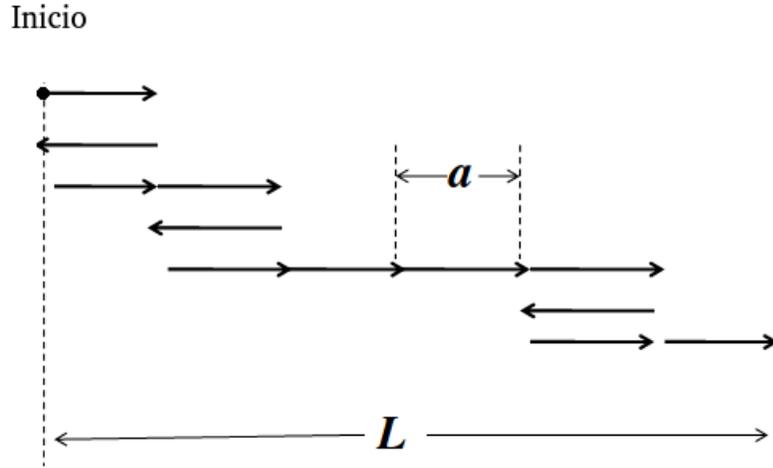


Figura 3.2: Modelo de una cadena unidimensional de polímero

Al considerar un polímero como una cadena constituida por distintos eslabones, que pueden moverse hacia adelante o hacia atrás, puede aplicarse un modelo de caminata aleatoria. Dado que existen dos posibilidades de evolución para el sistema, puede suponerse que la posición de la cadena sigue una distribución binomial, por lo tanto la probabilidad de que el caminante se encuentre en la posición  $m$  después de  $N$  pasos está dada por

$$P(m, N) = \frac{N!}{N_+(m)!N_-(m)!} p^{N_+(m)} q^{N_-(m)}, \quad (3.1)$$

donde  $N_+$  denota el número de pasos a la derecha y  $N_-$  denota el número de pasos a la izquierda,  $p$  denota la probabilidad de que ocurran  $N_+$  pasos a la derecha y  $q$  la probabilidad de que se den  $N_-$  pasos a la izquierda.

Deben cumplirse la condición

$$N_+ + N_- = N, \quad (3.2)$$

además, el caminante se encuentra en la posición  $m$ , es decir, que debe cumplirse la condición

$$N_+ - N_- = m, \quad (3.3)$$

con estas consideraciones,  $P(m, N)$  está dado por la expresión

$$P(m, N) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\left(\frac{N+m}{2}\right)} q^{\left(\frac{N-m}{2}\right)}, \quad (3.4)$$

si se considera un número de pasos muy grande, hipótesis razonable debido al gran tamaño de las cadenas de polímeros (las cuales típicamente pueden llegar a contener hasta tres mil eslabones), es conveniente trabajar con  $\ln P(m, N)$ , con lo cual la expresión anterior toma la forma

$$\begin{aligned} \ln P(m, N) &= \ln(N!) - \left[ \ln \left( \frac{N+m}{2} \right)! + \ln \left( \frac{N-m}{2} \right)! \right] \\ &\quad + \left( \frac{N+m}{2} \right) \ln p + \left( \frac{N-m}{2} \right) \ln q, \end{aligned} \quad (3.5)$$

dado que el número de pasos es muy grande, se puede recurrir a la aproximación de Stirling, dada por

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N \exp(-N), \quad (3.6)$$

mediante la aproximación de Stirling se obtiene la expresión

$$\begin{aligned} \ln P(m, N) &\approx \left( N + \frac{1}{2} \right) \ln N - \frac{1}{2} \ln(2\pi) - \left( \frac{N+m}{2} + \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{N+m}{2} \right) \\ &\quad - \left( \frac{N-m}{2} + \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{N-m}{2} \right) + \left( \frac{N+m}{2} \right) \ln p \\ &\quad + \left( \frac{N-m}{2} \right) \ln q. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Si  $N$  es muy grande,  $m$  tomará valores alrededor de su valor promedio, es decir,  $m = \langle m \rangle + \delta m$ , donde  $\langle m \rangle = N(p - q)$ , sustituyendo en la ecuación (3.7) se obtiene

$$\begin{aligned} \ln P(m, N) &\approx -\frac{1}{2} \ln(2\pi Npq) - \left( Np + \frac{1 + \delta m}{2} \right) \ln \left( 1 + \frac{\delta m}{2Np} \right) \\ &\quad - \left( Nq + \frac{1 - \delta m}{2} \right) \ln \left( 1 - \frac{\delta m}{2Nq} \right), \end{aligned} \quad (3.8)$$

dado que  $N$  es grande, se realiza el desarrollo en serie de Taylor

$$\ln(1 \pm x) \approx \pm x - \frac{1}{2}x^2, \quad (3.9)$$

considerando únicamente un desarrollo a segundo orden en potencias de  $\delta m$  se obtiene la expresión

$$\ln P(m, N) \approx -\frac{1}{2} \ln(2\pi Npq) + \frac{(p-q)}{4Npq} \delta m - \frac{1}{2} \left( \frac{(\delta m)^2}{4Npq} \right), \quad (3.10)$$

para el caso de una caminata aleatoria,  $\sigma^2 = 4Npq$ , el termino con  $\delta m$  puede despreciarse, obteniendo finalmente

$$P(m, N) = \frac{2}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left( -\frac{(\delta m)^2}{2\sigma^2} \right), \quad (3.11)$$

puede decirse que la distribución de probabilidad, para una cadena de polímero de  $N$  eslabones, con  $N$  muy grande sigue una distribución Gaussiana.

### 3.3 Modelo tridimensional de una cadena de polímero.

En la sección anterior, se desarrolló un modelo para encontrar la distribución de probabilidad de la extensión de una cadena de polímero unidimensional, sin embargo, un polímero puede extenderse a lo largo del espacio en  $x, y, z$ . Considerando que la extensión de los eslabones que lo forman es  $b$ . En este caso,  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb^2$ , donde  $\mathbf{R}$  es el vector que une ambos extremos de la cadena como se muestra en la Figura 3.3.

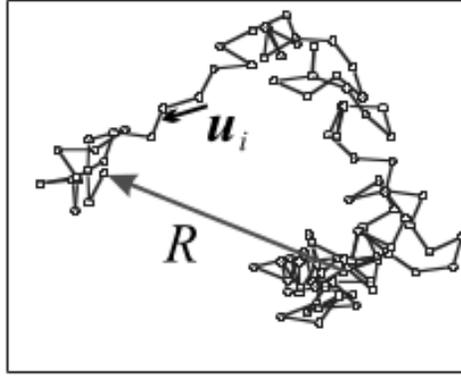


Figura 3.3: Esquema de una cadena de polímero en el espacio

Considerando que el caminante aleatorio, tiene la misma probabilidad de dar un paso en cada una de las 3 direcciones, se puede decir que  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}{3} = \frac{Nb^2}{3}$ . Dado que la probabilidad de un paso en cada una de las distintas direcciones, es independiente de las otras la distribución de probabilidad puede expresarse como

$$P_{3d}(\mathbf{r}, N) = P(x)P(y)P(z), \quad (3.12)$$

donde  $P$  corresponde a la distribución de probabilidad definida en la ecuación (3.11), bajo estas hipótesis, la distribución de probabilidad en 3 dimensiones tiene la forma

$$P_{3d}(\mathbf{r}, N) = \left( \frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2Nb^2} \right) = \left( \frac{3}{2\pi R_0^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{3\mathbf{r}^2}{2R_0^2} \right). \quad (3.13)$$

La función de partición para una cadena de polímero debe expresarse como

$$Z_N = \sum_{\text{estados}} \exp\left( -\frac{H}{k_B T} \right), \quad (3.14)$$

donde  $H$  expresa el Hamiltoniano para cada una de las configuraciones del sistema, que puede ser nulo, o igual a una constante. La función de partición para las distintas posiciones de la cadena está dada por

$$Z_N(\mathbf{r}) = P_{3d}(\mathbf{r})Z_N. \quad (3.15)$$

La energía libre de la cadena de polímero puede expresarse como

$$F(\mathbf{r}) = F_0 + k_B T \left( \frac{3\mathbf{r}^2}{2R_0^2} \right) + C, \quad (3.16)$$

donde  $F_0$  es la energía libre de una cadena sin restricciones la cual es constante;  $C$  es una constante aditiva que surge de la normalización de la función de distribución de probabilidad  $P_{3d}$ , sin embargo, ambas constantes únicamente fijan el punto de referencia para medir la energía del sistema y pueden ser despreciadas.

Obtener una expresión para la energía libre de Helmholtz de polímeros, es de carácter fundamental para describir la evolución de estos sistemas, dado que la evolución de estos sistemas bajo fuerzas externas, puede tener consecuencias en propiedades ópticas o eléctricas.

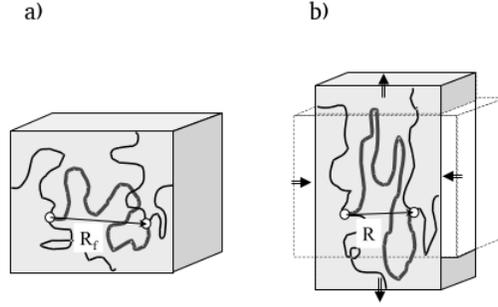


Figura 3.4: Esquema de un elastómero a) libre de esfuerzos, b) deformado

### 3.4 Teoría clásica de elastómeros

Las gomas corresponden a un tipo especial de polímero, este nombre fue asignado inicialmente a la goma obtenida en forma de látex a partir del árbol “Hevea Braziliensis”, el nombre de goma se ha asignado a distintos materiales que comparten propiedades mecánicas del látex natural; recientemente se ha acuñado el término elastómero para hacer referencia a tales materiales. Una de las principales características de los elastómeros es su alta capacidad de deformación ante la aplicación de un relativamente bajo esfuerzo, otras propiedades físicas sobresalientes de los elastómeros es que si se mantienen bajo una carga constante en estado estirado, se contraen al calentarse, además de calentarse cuando son estirados, estas propiedades han sido nombradas como los efectos Gough-Joule[37].

El cambio de forma y comportamiento de un polímero bajo la acción de un esfuerzo, puede estudiarse a partir de la teoría de la elasticidad clásica, de la cual se realiza una revisión en esta sección.

Se considera un bloque de polímero sin acción de esfuerzos, con cadenas entrelazadas, como se muestra en la Figura 3.4 a). Suponiendo que el vector  $\mathbf{R}_f$  conecta dos entrecruzamientos, si ocurre una deformación  $\underline{\underline{\eta}}$ , el vector  $\mathbf{R}_f$  se transforma en el vector  $\mathbf{R}$  como se muestra en la Figura 2.3 b), que estará dado por

$$\mathbf{R} = \underline{\underline{\eta}} \cdot \mathbf{R}_f, \quad (3.17)$$

en este caso la energía libre de la ecuación (3.16), que corresponde a la energía de una hebra, puede expresarse como

$$\mathcal{F}(\mathbf{R}) = \frac{3k_B T}{2} \frac{\mathbf{R}_f \cdot \underline{\underline{\eta}}^T \cdot \underline{\underline{\eta}} \cdot \mathbf{R}_f}{R_0^2}, \quad (3.18)$$

la energía del bloque de elastómero, requiere de la contribución individual de todas las hebras que lo forman, cada hebra está asociada a un vector  $\mathbf{R}_f$ , que describe las distancias de entrecruzamiento de las cadenas que forman el elastómero. La magnitud de  $\mathbf{R}_f$  estará asociada a la distribución de probabilidad para la longitud de una cadena de polímero tridimensional que fue obtenida en la sección 2.3, mostrada en la ecuación (3.13), que se puede expresar como

$$P(\mathbf{R}_f) = \left( \frac{3}{2\pi R_0^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{3\mathbf{R}_f^2}{2R_0^2} \right). \quad (3.19)$$

Por lo tanto al sumar cada una de las energías libres mostradas en la ecuación (3.18) es equivalente a obtener el promedio de  $F$  y multiplicar por el número de eslabones en el sistema; el promedio de la energía libre de Helmholtz también puede obtenerse de manera directa como

$$\mathcal{F} = \frac{3k_B T}{2R_0^2} \left\langle \mathbf{R}_f \cdot \underline{\underline{\eta}}^T \cdot \underline{\underline{\eta}} \cdot \mathbf{R}_f \right\rangle_{P(\mathbf{R}_f)}, \quad (3.20)$$

que denota el promedio de la expresión entre corchetes con respecto de la función de distribución  $P(\mathbf{R}_f)$ , definida en la ecuación 3.19, considerando además

$$\langle R_i^f R_j^f \rangle = \frac{1}{3} R_0^2 \delta_{ij}, \quad (3.21)$$

al sustituir la expresión (3.20) en la ecuación (3.21) y multiplicar por el número de hebras promedio por unidad de volumen  $n_s$ , la energía libre de Helmholtz se transforma en la expresión

$$F = \frac{1}{2} n_s k_B T \text{Tr} \left( \underline{\underline{\boldsymbol{\eta}}}^T \cdot \underline{\underline{\boldsymbol{\eta}}} \right), \quad (3.22)$$

esta expresión permite definir el coeficiente  $\mu = n_s k_B T$ , que se interpreta como el modulo característico de goma.

A pesar de la importancia de esta expresión dentro de la teoría clásica de elastómeros, simplemente constituye la base para construir modelos que permitan estudiar la respuesta elástica de un LCE, que es muy distinta de la teoría clásica de las gomas, este modelo será presentado posteriormente en este trabajo.

## Capítulo 4

# Propiedades dieléctricas de un medio compuesto.

Cada uno de los elementos de un medio compuesto, es decir, un medio formado por distintos materiales, tiene una respuesta dieléctrica distinta, sin embargo, existen modelos que permiten representar la respuesta en forma conjunta del medio compuesto, dichas teorías serán descritas a continuación, así como una detallada descripción de la respuesta dieléctrica de metales, por medio del modelo de Drude. Finalmente, se obtendrá un modelo generalizado de la fórmula de Maxwell-Garnett, que permite estudiar la respuesta de un medio uniaxial compuesto cuando la anisotropía es baja.

### 4.1 Modelo de Drude

Como se mencionó en la introducción, se estudiará como parte del proyecto la respuesta dieléctrica de un medio compuesto, uno de los componentes de este medio es un conjunto de esferas de plata de radio del orden de nanómetros, la respuesta dieléctrica de la plata puede ser estudiada por medio del modelo de Drude, el cual fue propuesto para explicar las propiedades de transporte de electrones en metales; en dicho modelo, se describe a un metal como un medio en que los electrones de valencia, o los electrones que se encuentran en el último nivel energético, se pueden mover libremente a través del metal, dichos electrones son conocidos también como electrones de conducción.[38]

El movimiento de los electrones en un metal, es análogo al movimiento de las moléculas que componen un gas, excepto que los electrones se mueven entre iones metálicos inmóviles, por lo tanto las suposiciones del modelo son equivalentes a las planteadas por la teoría cinética de los gases, las suposiciones del modelo se enumeran de la siguiente manera:

1. La interacción de un electrón al ocurrir una colisión se desprecia, este principio es conocido como la aproximación del electrón independiente.
2. Las colisiones son eventos instantáneos, que modifican de manera abrupta la velocidad de un electrón.
3. Un electrón tiene una probabilidad por unidad de tiempo de  $1/\tau$  de experimentar una colisión,  $\tau$  es conocido como el tiempo de relajación o el tiempo libre medio, es decir, es el tiempo promedio que un electrón puede viajar sin experimentar una colisión.
4. Los electrones alcanzan el equilibrio térmico con los alrededores solo por medio de colisiones.

#### 4.1.1 Conductividad de un metal

En esta sección se encontrará la relación de la conductividad de un metal y la velocidad de los electrones en un metal, de acuerdo con las suposiciones del modelo de Drude enunciadas en la sección anterior. Con este

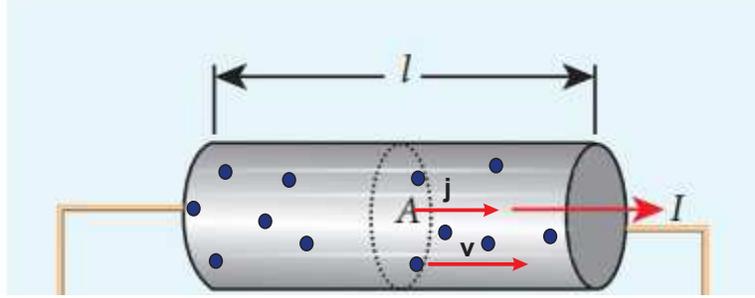


Figura 4.1: Electrones moviéndose a través de un conductor

propósito, puede establecerse una relación entre la resistividad de un metal  $\rho$ , con el campo eléctrico en un punto del metal  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  y la densidad de corriente  $\mathbf{j}$  que lo induce, dicha expresión tiene la forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \rho \mathbf{j}, \quad (4.1)$$

$\mathbf{j}$  corresponde a la cantidad de carga que cruza un área perpendicular al flujo, denotada por  $A$  por unidad de tiempo, por lo tanto, si  $n$  portadores de carga como se muestra en la Figura 4.1, se mueven con velocidad  $\mathbf{v}$ , la densidad de corriente  $\mathbf{j}$  puede expresarse como

$$\mathbf{j} = -nev. \quad (4.2)$$

Si se considera un electrón al tiempo 0 y  $t$  es el tiempo transcurrido desde su última colisión, al tiempo 0 tendrá una velocidad  $\mathbf{v}_0$ , debido a la presencia del campo eléctrico se debe añadir a la velocidad, un término de la forma  $-\frac{e\mathbf{E}t}{m}$ , como la dirección en que un electrón se mueve después de una colisión es aleatoria,  $\mathbf{v}_0$  no contribuye a la velocidad promedio, por lo tanto la velocidad promedio será dada por el promedio del término  $-\frac{e\mathbf{E}t}{m}$ , debido a que el tiempo promedio es el tiempo de relajación, la velocidad promedio y la densidad de corriente están dadas por

$$\mathbf{v}_{prom} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}; \quad \mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right) \mathbf{E}, \quad (4.3)$$

en términos de la conductividad  $\sigma$ , la ecuación (4.1) se puede expresar como

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (4.4)$$

donde  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ .

Al tiempo  $t$ , la velocidad promedio estará dada por  $\mathbf{p}(t)/m$ , donde  $\mathbf{p}(t)$  corresponde al momento total por electrón, por lo tanto, la densidad de corriente toma la forma

$$\mathbf{j} = -\frac{ne\mathbf{p}(t)}{m}. \quad (4.5)$$

Se calculará el momento por electrón un tiempo infinitesimal  $dt$  después, por lo tanto, si se escoge un electrón al azar, éste tendrá una colisión al azar al tiempo  $t+dt$  con probabilidad  $dt/\tau$  y sobrevivirá un tiempo  $t+dt$  sin sufrir una colisión, con probabilidad  $1-dt/\tau$ , si no sufre alguna colisión evoluciona bajo la influencia de una fuerza  $\mathbf{f}(t)$  debida a campo eléctrico, que provoca un aumento en el momento, aproximadamente de magnitud  $\mathbf{f}(t) dt + O(dt)^2$ .

La fracción de electrones que puede sobrevivir un tiempo  $t+dt$  es  $1-dt/\tau$ , por lo tanto el momento por electrón está dado por la expresión

$$\mathbf{p}(t+dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t) dt], \quad (4.6)$$

si  $dt \rightarrow 0$ , la ecuación (4.6) se puede expresar en forma diferencial como

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t), \quad (4.7)$$

por lo tanto el efecto de las colisiones es introducir un término de amortiguamiento en el movimiento de los electrones.

### 4.1.2 Respuesta dieléctrica de un metal

Si un metal se encuentra en presencia de un campo eléctrico externo, dependiente del tiempo, que tiene la forma

$$\mathbf{E}(t) = \text{Re}(\mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t}), \quad (4.8)$$

se inducirá una corriente en el metal debida al campo externo, para calcular esta corriente se recurre a la expresión de la ecuación (4.7), que se puede expresar de la siguiente manera

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + e\mathbf{E}(t), \quad (4.9)$$

debido a la forma de la expresión del campo eléctrico de la ecuación (4.8), se propone una solución para la ecuación (4.9) de la forma

$$\mathbf{p}(t) = \text{Re}(\mathbf{p}(\omega) e^{-i\omega t}). \quad (4.10)$$

Al sustituir dicha solución en la ecuación (4.9), se obtiene que la corriente inducida se puede expresar como

$$\mathbf{j}(t) = \text{Re}(\mathbf{j}(\omega) e^{-i\omega t}), \quad (4.11)$$

donde  $\mathbf{j}(\omega) = -\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m}$ , de acuerdo con la ecuación (4.5). Por lo tanto, la expresión de la corriente en términos del campo eléctrico, puede escribirse como

$$\mathbf{j}(\omega) = \frac{ne^2/m\mathbf{E}(\omega)}{1/\tau - i\omega}, \quad (4.12)$$

de la expresión (4.4), se puede construir una expresión análoga con la forma

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad (4.13)$$

por lo tanto, la conductividad depende de la frecuencia del campo eléctrico externo y  $\sigma(\omega)$  puede expresarse como

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (4.14)$$

considerando que la longitud de onda es grande, comparada con el camino libre medio. Al considerar que se cumple una relación constitutiva de dieléctrico homogéneo e isotrópico, se puede obtener una expresión para la constante dieléctrica, que toma la forma

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b + i\frac{\sigma}{\omega}, \quad (4.15)$$

donde  $\epsilon_b$ , corresponde a la parte independiente de la frecuencia de la constante dieléctrica, la constante dieléctrica puede expresarse además como

$$\epsilon(\omega) \simeq \epsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (4.16)$$

donde  $\omega_p = \frac{e^2}{\epsilon_0 m}$ , recibe el nombre de frecuencia de plasma,  $\gamma$  corresponde a la tasa de relajación del plasma[11].

De manera adicional, en los metales ocurre una excitación longitudinal colectiva del gas formado por los electrones de conducción, esta excitación puede ser cuantizada y recibe el nombre de plasmón, debido a su comportamiento análogo a la oscilación colectiva que experimenta un plasma excitado por un campo eléctrico dependiente del tiempo. Existen ajustes experimentales de estos parámetros para metales nobles.

## 4.2 Fórmulas de mezclado para de medios compuestos

Como se mencionó al inicio del presente capítulo, la introducción de impurezas puede modificar de forma importante la respuesta dieléctrica del medio, en esta sección se presentará una revisión del formalismo desarrollado por A. Lakhtakia et. al.[40] para modelar la respuesta dieléctrica de un medio anisotrópico, en el que se introduce un dopaje de partículas esféricas, sin embargo, es necesario analizar previamente las hipótesis de la teoría de Maxwell Garnett, ya que el modelo desarrollado por A. Lakhtakia constituye una generalización del método de Maxwell Garnett.

La fórmula de Maxwell Garnett fue una teoría desarrollada para obtener la permitividad de un medio con la inclusión de partículas metálicas en términos de las permitividades y fracciones de volumen de los componentes individuales[41].

Para derivar la fórmula de mezclado de Maxwell Garnett, se requieren las siguientes condiciones: en un medio homogéneo e isotrópico se introducen inclusiones metálicas; las inclusiones son partículas esféricas de radio  $a$  y permitividad  $\epsilon$ , distribuidas aleatoriamente pero de manera uniforme, el factor de llenado es  $f$ , la constante dieléctrica del sistema compuesto es

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_h \frac{\epsilon_i + \frac{1+2f}{3} (\epsilon_i - \epsilon_h)}{\epsilon_h + \frac{1-f}{3} (\epsilon_i - \epsilon_h)}, \quad (4.17)$$

donde  $\epsilon_h$  corresponde a la constante dieléctrica del medio anfitrión y  $\epsilon_i$  es la constante dieléctrica de las inclusiones[42].

Como se ha mencionado anteriormente, la fórmula de Maxwell Garnett se puede generalizar para el caso en el que el medio compuesto es anisotrópico, para ello, debe considerarse que el medio anfitrión es uniaxial y que cumple las relaciones constitutivas

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \left[ \epsilon_t^h \underline{\underline{\mathbb{I}}}_t + \epsilon_c^h \mathbf{c}\mathbf{c} \right] \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (4.18)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0 \underline{\underline{\mu}}_r^h \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mu_0 \left[ \mu_t^h \underline{\underline{\mathbb{I}}}_t + \mu_c^h \mathbf{c}\mathbf{c} \right] \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}), \quad (4.19)$$

donde  $\underline{\underline{\mathbb{I}}}_t = \underline{\underline{\mathbb{I}}} - \mathbf{c}\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{c}$  representa un vector unitario orientado en la dirección del eje óptico del medio anfitrión,  $\epsilon_0$  representa la permitividad del vacío y  $\mu_0$  representa su permeabilidad, el subíndice  $c$ , representa cantidades medidas en la dirección del eje óptico del medio huésped, mientras que el subíndice  $t$  representa cantidades medidas en el plano normal a  $\mathbf{c}$ , además  $\epsilon_t^h$  y  $\epsilon_c^h$  denotan la permitividad dieléctrica del medio anfitrión en las direcciones perpendicular y paralela al eje óptico del medio anisotrópico respectivamente; análogamente,  $\mu_t^h$  y  $\mu_c^h$  denotan la permeabilidad magnética del medio anfitrión en las direcciones perpendicular y paralela al eje óptico del medio anisotrópico respectivamente.

Además de manera aleatoria, se encuentran dispersas inclusiones pequeñas, que están hechas de otro medio uniaxial con relaciones constitutivas

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}_r^i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \left[ \epsilon_t^i \underline{\underline{\mathbb{I}}}_t + \epsilon_c^i \mathbf{c}\mathbf{c} \right] \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (4.20)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0 \underline{\underline{\mu}}_r^i \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mu_0 \left[ \mu_t^i \underline{\underline{\mathbb{I}}}_t + \mu_c^i \mathbf{c}\mathbf{c} \right] \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}), \quad (4.21)$$

$\epsilon_t^i$  y  $\epsilon_c^i$  denotan la permitividad dieléctrica de las inclusiones en las direcciones perpendicular y paralela al eje óptico del medio anisotrópico respectivamente; análogamente,  $\mu_t^i$  y  $\mu_c^i$  denotan la permeabilidad magnética del medio anfitrión en las direcciones perpendicular y paralela al eje óptico de las inclusiones respectivamente. Para este análisis, uno de los medios debe ser anisotrópico, el factor de llenado debe de ser muy pequeño. Bajo las hipótesis de Maxwell Garnett, se ha demostrado que se cumplen las siguientes relaciones constitutivas para un medio anisotrópico[43]

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}_r^{MG} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \left[ \epsilon_t^{MG} \underline{\underline{\mathbb{I}}}_t + \epsilon_c^{MG} \mathbf{c}\mathbf{c} \right] \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (4.22)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0 \underline{\underline{\mu}}_r^{MG} \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mu_0 \left[ \mu_t^{MG} \underline{\underline{\mathbb{I}}}_t + \mu_c^{MG} \mathbf{cc} \right] \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}). \quad (4.23)$$

Suponiendo que en el medio anfitrión, que es anisotrópico y ocupa la región  $r > a$ , se introduce una inclusión esférica de radio  $r \leq a$ , las ecuaciones de Maxwell pueden escribirse de la siguiente manera

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \omega \mu_0 \underline{\underline{\mu}}_r^h \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = -\mathbf{K}_{eq}(\mathbf{r}) \quad r \geq 0, \quad (4.24)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) + \omega \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\mathbf{J}_{eq}(\mathbf{r}) \quad r \geq 0, \quad (4.25)$$

donde las fuentes son nulas, lo que significa que  $\mathbf{K}_{eq}(\mathbf{r}) = 0$  y  $\mathbf{J}_{eq}(\mathbf{r}) = 0$  en todo el espacio, excepto dentro de una de las nanoesferas que constituyen el medio huésped. En esta región las fuentes son no nulas y se expresan de la siguiente manera

$$\mathbf{K}_{eq}(\mathbf{r}) = \omega \mu_0 \left( \underline{\underline{\mu}}_r^h - \underline{\underline{\mu}}_r^i \right) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad r \leq a, \quad (4.26)$$

$$\mathbf{J}_{eq}(\mathbf{r}) = \omega \epsilon_0 \left( \underline{\underline{\epsilon}}_r^h - \underline{\underline{\epsilon}}_r^i \right) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad r \leq a, \quad (4.27)$$

la solución de las ecuaciones (4.24) y (4.25) en la primera aproximación de Born, se expresa de la forma

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_h(\mathbf{r}) + \omega \mu_0 \int_{|\mathbf{r}_s| \leq a} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}_{eq}(\mathbf{r}') \right] \\ + \int_{|\mathbf{r}_s| \leq a} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{K}_{eq}(\mathbf{r}') \right], \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_h(\mathbf{r}) + \omega \epsilon_0 \int_{|\mathbf{r}_s| \leq a} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{mm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{K}_{eq}(\mathbf{r}') \right] \\ + \int_{|\mathbf{r}_s| \leq a} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{em}^T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}_{eq}(\mathbf{r}') \right], \end{aligned} \quad (4.29)$$

donde  $\mathbf{E}_h(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{H}_h(\mathbf{r})$  corresponden al campo eléctrico y magnético respectivamente en el material anfitrión,  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$  corresponden los vectores hacia el punto de la observación y la localización de las fuentes respectivamente,  $\underline{\underline{G}}_{ee}$ ,  $\underline{\underline{G}}_{em}$ ,  $\underline{\underline{G}}_{em}^T = \underline{\underline{G}}_{me}$  y  $\underline{\underline{G}}_{mm}$ , representan las funciones diádicas de Green[44], estas funciones tensoriales son por definición soluciones de las ecuaciones

$$\omega \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \cdot \underline{\underline{G}}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \nabla \times \underline{\underline{G}}_{me}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \underline{\underline{\mathbb{I}}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.30)$$

$$\nabla \times \underline{\underline{G}}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \omega \mu_0 \underline{\underline{\mu}}_r^h \cdot \underline{\underline{G}}_{me}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{0}, \quad (4.31)$$

$$\omega \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \cdot \underline{\underline{G}}_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \nabla \times \underline{\underline{G}}_{mm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{0}, \quad (4.32)$$

$$-\nabla \times \underline{\underline{G}}_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \omega \mu_0 \underline{\underline{\mu}}_r^h \cdot \underline{\underline{G}}_{mm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \underline{\underline{\mathbb{I}}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.33)$$

donde  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ , es la función delta de Dirac.

Las diádicas de Green están dadas por

$$\underline{\underline{G}}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{k_0^2 \epsilon_t^h} \left[ \nabla \nabla + k_c^2 \epsilon_c^h \left( \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \right)^{-1} \right] \frac{e^{ikR_e}}{4\pi R_e} - \mu_t^h \underline{\underline{F}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (4.34)$$

$$\underline{\underline{G}}_{mm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{k_0^2 \mu_t^h} \left[ \nabla \nabla + k^2 \mu_c^h \left( \frac{\mu^h}{\underline{\underline{r}}} \right)^{-1} \right] \frac{e^{ikR_e}}{4\pi R_e} + \epsilon_t^h \underline{\underline{F}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \underline{\underline{G}}_{me}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \left( \frac{e^{ikR_e}}{4\pi R_e} - \frac{e^{ikR_m}}{4\pi R_m} \right) (\mathbf{R} \cdot \mathbf{c}) \left( \frac{[\mathbf{c} \times (\mathbf{R} \times \mathbf{c})] [\mathbf{R} \times \mathbf{c}]}{|\mathbf{R} \times \mathbf{c}|^4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{[\mathbf{R} \times \mathbf{c}] [\mathbf{c} \times (\mathbf{R} \times \mathbf{c})]}{|\mathbf{R} \times \mathbf{c}|^4} \right) \\ &\quad + (1 - ikR_e) q_e^h \frac{e^{ikR_e}}{4\pi R_e} \frac{[\mathbf{R} \times \mathbf{c}] [\mathbf{R} \times (\mathbf{R} \times \mathbf{c})]}{|\mathbf{R} \times \mathbf{c}|^2 R_e^2} \\ &\quad - (1 - ikR_m) q_m^h \frac{e^{ikR_m}}{4\pi R_m} \frac{[\mathbf{R} \times (\mathbf{R} \times \mathbf{c})] [\mathbf{R} \times \mathbf{c}]}{|\mathbf{R} \times \mathbf{c}|^2 R_m^2} \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$\begin{aligned} \underline{\underline{F}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \left( q_e^h \frac{e^{ikR_e}}{4\pi R_e} - q_m^h \frac{e^{ikR_m}}{4\pi R_m} \right) \frac{[\mathbf{R} \times \mathbf{c}] [\mathbf{R} \times \mathbf{c}]}{|\mathbf{R} \times \mathbf{c}|^2} \\ &\quad \left( \frac{e^{ikR_e} - e^{ikR_m}}{4\pi ik} \right) \left( \frac{\underline{\underline{I}}_t}{|\mathbf{R} \times \mathbf{c}|^2} - \frac{2 [\mathbf{R} \times \mathbf{c}] [\mathbf{R} \times \mathbf{c}]}{|\mathbf{R} \times \mathbf{c}|^4} \right) \end{aligned} \quad (4.37)$$

donde  $\underline{\underline{I}}_t = \underline{\underline{I}} - \mathbf{c}\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ ,  $k_0 = \frac{\omega}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$  que corresponde al número de onda en el vacío, las cantidades

$$q_e^h = \frac{\epsilon_c^h}{\epsilon_t^h} \quad q_m^h = \frac{\mu_c^h}{\mu_t^h} \quad (4.38)$$

representan los contrastes dieléctricos y magnéticos del medio anfitrión y en general tienen valores complejos,  $k^2 = k_0^2 \epsilon_t^h \mu_t^h$

$$R_e^2 = \epsilon_c^h \left[ \mathbf{R} \cdot \left( \frac{\epsilon^h}{\underline{\underline{r}}} \right)^{-1} \cdot \mathbf{R} \right], \quad (4.39)$$

$$R_m^2 = \mu_c^h \left[ \mathbf{R} \cdot \left( \frac{\mu^h}{\underline{\underline{r}}} \right)^{-1} \cdot \mathbf{R} \right], \quad (4.40)$$

Será necesario determinar el valor de los campos en  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ , en la zona cercana a las fuentes y en consistencia con la solución iterativa obtenida por medio primera aproximación de Born mencionada previamente, los términos relevantes en esta aproximación serán los de orden  $\mathbf{R}^{-3}$ ; en este caso los campos toman la forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{0}) = \mathbf{E}_h(\mathbf{0}) + i\omega\mu_0 \frac{1}{4\pi k_0^2 \epsilon_t^h} \int_{|\mathbf{r}' \leq a|} d^3 \mathbf{r}' \nabla \nabla \left[ \frac{1}{R_e} \right] \cdot \mathbf{J}_{eq}(\mathbf{0}), \quad (4.41)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{0}) = \mathbf{H}_h(\mathbf{0}) + i\omega\mu_0 \frac{1}{4\pi k_0^2 \mu_t^h} \int_{|\mathbf{r}' \leq a|} d^3 \mathbf{r}' \nabla \nabla \left[ \frac{1}{R_m} \right] \cdot \mathbf{K}_{eq}(\mathbf{0}). \quad (4.42)$$

Aquí el operador  $\nabla$  que opera sobre las coordenadas del campo, puede ser sustituido por el operador  $-\nabla'$  que actúa sobre las coordenadas de las fuentes, mediante el teorema de Gauss, se obtienen las expresiones

$$\mathbf{E}(\mathbf{0}) = \mathbf{E}_h(\mathbf{0}) - i\omega\mu_0 \frac{1}{k_0^2} q_e^h \underline{\underline{L}}_e^h \cdot \left( \frac{\epsilon^h}{\underline{\underline{r}}} \right)^{-1} \cdot \mathbf{J}_{eq}(\mathbf{0}) \quad (4.43)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{0}) = \mathbf{H}_h(\mathbf{0}) - i\omega\epsilon_0 \frac{1}{k_0^2} q_m^h \underline{\underline{L}}_m^h \cdot \left( \frac{\mu^h}{\underline{\underline{r}}} \right)^{-1} \cdot \mathbf{K}_{eq}(\mathbf{0}) \quad (4.44)$$

donde

$$\underline{\underline{L}}_e^h = \frac{1}{4\pi a} \int_{|\mathbf{r}_s|=a} d^2\mathbf{r}' \frac{\mathbf{r}'\mathbf{r}'}{\left[ \epsilon_c^h \mathbf{r}' \cdot \left( \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \right)^{-1} \cdot \mathbf{r}' \right]^{\frac{3}{2}}}, \quad (4.45)$$

$$\underline{\underline{L}}_m^h = \frac{1}{4\pi a} \int_{|\mathbf{r}_s|=a} d^2\mathbf{r}' \frac{\mathbf{r}'\mathbf{r}'}{\left[ \mu_c^h \mathbf{r}' \cdot \left( \underline{\underline{\mu}}_r^h \right)^{-1} \cdot \mathbf{r}' \right]^{\frac{3}{2}}}. \quad (4.46)$$

Integrando sobre la superficie de una esfera y considerando que  $\mathbf{c}$  es paralelo al eje  $z$ , se obtienen las siguientes expresiones[45]

$$\underline{\underline{L}}_e^h = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{q_e^h} + \Lambda(q_e^h) \right) \underline{\underline{\mathbb{I}}}_t - \Lambda(q_e^h) \mathbf{c}\mathbf{c}, \quad (4.47)$$

$$\underline{\underline{L}}_m^h = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{q_m^h} + \Lambda(q_m^h) \right) \underline{\underline{\mathbb{I}}}_t - \Lambda(q_m^h) \mathbf{c}\mathbf{c}, \quad (4.48)$$

en donde se introduce la función

$$\Lambda(q) = \frac{1}{1-q} \left( 1 - \frac{\tan^{-1}(q-1)^{\frac{1}{2}}}{(q-1)^{\frac{1}{2}}} \right), \quad (4.49)$$

las ecuaciones (4.47) y (4.48), se conocen como diádicas de depolarización. Se realiza un desarrollo en series de Taylor de  $\Lambda(q)$ , que se muestra en la expresión de la ecuación (4.49), la expansión se realiza alrededor de  $q = 1$ , que corresponde a contraste nulo. El resultado de este desarrollo a segundo orden tiene la forma

$$\Lambda(q) \simeq \frac{1}{3} + \frac{1}{5}(q-1) - \frac{1}{7}(q-1)^2 + O((q-1)^3), \quad (4.50)$$

sustituyendo la expresión de la ecuación (4.50) en las ecuaciones (4.47) y (4.48), las diádicas de depolarización pueden expresarse como

$$\underline{\underline{L}}_e^h = \frac{1}{3} \underline{\underline{\mathbb{I}}}_t - \frac{1}{5} (2\underline{\underline{\mathbb{I}}}_t - \mathbf{c}\mathbf{c}) (q_e^h - 1) + \frac{1}{7} (3\underline{\underline{\mathbb{I}}}_t - 2\mathbf{c}\mathbf{c}) (q_e^h - 1)^2 + O((q_e^h - 1)^3), \quad (4.51)$$

$$\underline{\underline{L}}_m^h = \frac{1}{3} \underline{\underline{\mathbb{I}}}_t - \frac{1}{5} (2\underline{\underline{\mathbb{I}}}_t - \mathbf{c}\mathbf{c}) (q_m^h - 1) + \frac{1}{7} (3\underline{\underline{\mathbb{I}}}_t - 2\mathbf{c}\mathbf{c}) (q_m^h - 1)^2 + O((q_m^h - 1)^3), \quad (4.52)$$

cuando el grado de anisotropía es bajo  $\underline{\underline{L}}_e^h = \underline{\underline{L}}_m^h = \frac{1}{3} \underline{\underline{I}}$ .

Mediante las ecuaciones (4.26) y (4.27) se pueden eliminar los términos  $\mathbf{J}_{eq}(\mathbf{0})$  y  $\mathbf{K}_{eq}(\mathbf{r})$ , al sustituirlas en las expresiones (4.43) y (4.44), con esta sustitución se obtienen  $\mathbf{E}_h(\mathbf{0})$  y  $\mathbf{H}_h(\mathbf{0})$ , que tienen la siguiente forma

$$\mathbf{E}_h(\mathbf{0}) = \left( \underline{\underline{I}} - q_e^h \underline{\underline{L}}_e^h \cdot \left( \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \right)^{-1} \cdot \left[ \underline{\underline{\epsilon}}_r^h - \underline{\underline{\epsilon}}_r^i \right] \right) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{0}), \quad (4.53)$$

$$\mathbf{H}_h(\mathbf{0}) = \left( \underline{\underline{I}} - q_m^h \underline{\underline{L}}_m^h \cdot \left( \underline{\underline{\mu}}_r^h \right)^{-1} \cdot \left[ \underline{\underline{\mu}}_r^h - \underline{\underline{\mu}}_r^i \right] \right) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{0}). \quad (4.54)$$

Al sustituir nuevamente las expresiones (4.53) y (4.54) en las ecuaciones (4.26) y (4.27), se obtiene que

$$\mathbf{J}_{eq}(\mathbf{0}) = i\omega\epsilon_0 \left[ \underline{\underline{\epsilon}}_r^h - \underline{\underline{\epsilon}}_r^i \right] \cdot \left( \underline{\underline{I}} - q_e^h \underline{\underline{L}}_e^h \cdot \left( \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \right)^{-1} \cdot \left[ \underline{\underline{\epsilon}}_r^h - \underline{\underline{\epsilon}}_r^i \right] \right)^{-1} \cdot \mathbf{E}_h(\mathbf{0}) \quad (4.55)$$

$$\mathbf{K}_{eq}(\mathbf{0}) = i\omega\mu_0 \left[ \underline{\underline{\mu}}_r^h - \underline{\underline{\mu}}_r^i \right] \cdot \left( \underline{\underline{I}} - q_m^h \underline{\underline{L}}_m^h \cdot \left( \underline{\underline{\mu}}_r^h \right)^{-1} \cdot \left[ \underline{\underline{\mu}}_r^h - \underline{\underline{\mu}}_r^i \right] \right)^{-1} \cdot \mathbf{H}_h(\mathbf{0}) \quad (4.56)$$

las inclusiones esféricas forman un arreglo de un dipolo eléctrico y un dipolo magnético, con momentos dipolares

$$\mathbf{p}_{eq} = \frac{i}{\omega} \frac{4\pi a^3}{3} \mathbf{J}_{eq}(\mathbf{0}) = \underline{\underline{\pi}}_{ee} \cdot \mathbf{E}_h(\mathbf{0}) \quad (4.57)$$

$$\mathbf{m}_{eq} = \frac{i}{\omega} \frac{4\pi a^3}{3} \mathbf{K}_{eq}(\mathbf{0}) = \underline{\underline{\pi}}_{MM} \cdot \mathbf{H}_h(\mathbf{0}) \quad (4.58)$$

donde

$$\underline{\underline{\pi}}_{ee} = -\frac{4\pi a^3}{3} \epsilon_0 \left[ \underline{\underline{\epsilon}}_r^h - \underline{\underline{\epsilon}}_r^i \right] \cdot \left( \underline{\underline{I}} - q_e^h \underline{\underline{I}}_e^h \cdot \left( \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \right)^{-1} \cdot \left[ \underline{\underline{\epsilon}}_r^h - \underline{\underline{\epsilon}}_r^i \right] \right)^{-1} \quad (4.59)$$

$$\underline{\underline{\pi}}_{mm} = -\frac{4\pi a^3}{3} \mu_0 \left[ \underline{\underline{\mu}}_r^h - \underline{\underline{\mu}}_r^i \right] \cdot \left( \underline{\underline{I}} - q_m^h \underline{\underline{I}}_m^h \cdot \left( \underline{\underline{\mu}}_r^h \right)^{-1} \cdot \left[ \underline{\underline{\mu}}_r^h - \underline{\underline{\mu}}_r^i \right] \right)^{-1} \quad (4.60)$$

y reciben el nombre de diádicas de polarizabilidad, correspondientes a la inclusión esférica.

Para obtener una fórmula de mezcla para un medio anisotrópico, se implementará la teoría desarrollada dentro del formalismo de Maxwell Garnett, bajo la hipótesis de que la concentración de inclusiones o factor de llenado  $f = N \left( \frac{4\pi a^3}{3} \right) \ll 1$ , con  $N$  el número de inclusiones esféricas por unidad de volumen.

Suponiendo que las inclusiones están distribuidas de manera homogénea, pueden ser modeladas como una densidad de polarización  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  y una magnetización  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  distribuidas en el espacio, bajo esta hipótesis las ecuaciones de Maxwell pueden ser escritas como

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \left[ \mu_0 \underline{\underline{\mu}}_r^h \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) + \mathbf{M}(\mathbf{r}) \right], \quad (4.61)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) = -i\omega \left[ \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}(\mathbf{r}) \right], \quad (4.62)$$

de manera análoga a las ecuaciones (4.28) y (4.29) pueden escribirse las ecuaciones

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = & \mathbf{E}_h(\mathbf{r}) + \omega^2 \mu_0 \int_{\infty} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \right] \\ & + \int_{\infty} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}') \right], \end{aligned} \quad (4.63)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{r}) = & \mathbf{H}_h(\mathbf{r}) + \omega^2 \epsilon_0 \int_{\infty} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{mm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}') \right] \\ & + \int_{\infty} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{em}^T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \right]. \end{aligned} \quad (4.64)$$

Las integrales deben ser evaluadas en todo el espacio, sin embargo, será necesario el uso de un modelo de cavidad Lorentziana, es decir, se excluye una pequeña región esférica de radio  $\delta$  de la integración (mostrada en la figura), cuyo centro se encuentra alrededor de un punto  $\mathbf{r}$  que se muestra en las ecuaciones (4.63) y (4.64) y se tomará el límite cuando  $\delta \rightarrow 0$  y permite obtener las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = & \mathbf{E}_h(\mathbf{r}) + \omega^2 \mu_0 \left( \int_{\infty-\delta} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \right] \right. \\ & \left. + \int_{\delta} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \right] \right) + \left( \int_{\infty-\delta} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}') \right] \right. \\ & \left. + \int_{\delta} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}') \right] \right), \end{aligned} \quad (4.65)$$

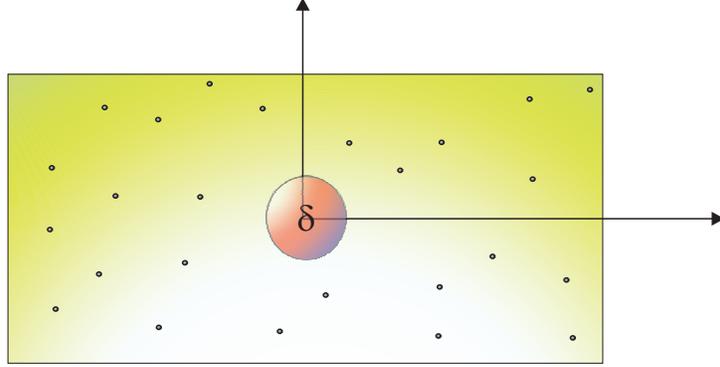


Figura 4.2: Cavidad excluida de la región de integración

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}(\mathbf{r}) = & \mathbf{H}_h(\mathbf{r}) + \omega^2 \epsilon_0 \left( \int_{\infty-\delta} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{mm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}') \right] \right. \\
 & \left. + \int_{\delta} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{mm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}') \right] \right) + \left( \int_{\infty-\delta} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{em}^T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \right] \right. \\
 & \left. + \int_{\delta} d^3 \mathbf{r}' \left[ \underline{\underline{G}}_{em}^T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \right] \right), \tag{4.66}
 \end{aligned}$$

cuando se considera el límite  $\delta \rightarrow 0$ , las integrales en torno a la región  $\delta$  serán equivalentes a las obtenidas en las ecuaciones (4.43) y (4.44), por lo tanto las expresiones (4.65) y (4.66) toman la forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\epsilon_0} q_e^h \underline{\underline{L}}_e^h \cdot \left( \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \right)^{-1} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}), \tag{4.67}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\mu_0} q_m^h \underline{\underline{L}}_m^h \cdot \left( \underline{\underline{\mu}}_r^h \right)^{-1} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_{loc}(\mathbf{r}), \tag{4.68}$$

donde  $\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{r})$  son llamados los campos locales en el método de Lorentz, que corresponden a los campos que excitan a la cavidad. Como cada una de las inclusiones es excitada por el campo local y existen  $N$  inclusiones por unidad de volumen, la polarización y magnetización están dadas por las expresiones

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = N \underline{\underline{\pi}}_{ee} \cdot \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}), \tag{4.69}$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = N \underline{\underline{\pi}}_{mm} \cdot \mathbf{H}_{loc}(\mathbf{r}), \tag{4.70}$$

al sustituir las ecuaciones (4.69) y (4.70) en (4.67) y (4.68), pueden obtenerse expresiones para el campo local, que tienen la forma

$$\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}) = \left( \underline{\underline{I}} - \frac{N}{\epsilon_0} q_e^h \underline{\underline{L}}_e^h \cdot \left( \underline{\underline{\epsilon}}_r^h \right)^{-1} \cdot \underline{\underline{\pi}}_{ee} \right)^{-1} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}), \tag{4.71}$$

$$\mathbf{H}_{loc}(\mathbf{r}) = \left( \underline{\underline{I}} - \frac{N}{\mu_0} q_m^h \underline{\underline{L}}_m^h \cdot \left( \underline{\underline{\mu}}_r^h \right)^{-1} \cdot \underline{\underline{\pi}}_{mm} \right)^{-1} \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}), \tag{4.72}$$

a partir de las expresiones para los campos locales, se obtienen ecuaciones que permiten obtener la polarización y la magnetización inducidas por las inclusiones dadas por

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = N \underline{\pi}_{ee} \cdot \left( \underline{I} - \frac{N}{\epsilon_0} q_e^h \underline{L}_e^h \cdot \left( \underline{\epsilon}_r^h \right)^{-1} \cdot \underline{\pi}_{ee} \right)^{-1} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (4.73)$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = N \underline{\pi}_{mm} \cdot \left( \underline{I} - \frac{N}{\mu_0} q_m^h \underline{L}_m^h \cdot \left( \underline{\mu}_r^h \right)^{-1} \cdot \underline{\pi}_{mm} \right)^{-1} \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (4.74)$$

como en un medio dieléctrico se cumplen las relaciones

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \underline{\epsilon}_r^h \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}(\mathbf{r}), \quad (4.75)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0 \underline{\mu}_r^h \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) + \mathbf{M}(\mathbf{r}), \quad (4.76)$$

se puede obtener que las relaciones constitutivas generalizadas de Maxwell Garnett están dadas por las expresiones

$$\underline{\epsilon}_r^{MG} = \underline{\epsilon}_r^h + \frac{N}{\epsilon_0} \underline{\pi}_{ee} \cdot \left( \underline{I} - \frac{N}{\epsilon_0} q_e^h \underline{L}_e^h \cdot \left( \underline{\epsilon}_r^h \right)^{-1} \cdot \underline{\pi}_{ee} \right)^{-1}, \quad (4.77)$$

$$\underline{\mu}_r^{MG} = \underline{\mu}_r^h + \frac{N}{\mu_0} \underline{\pi}_{mm} \cdot \left( \underline{I} - \frac{N}{\mu_0} q_m^h \underline{L}_m^h \cdot \left( \underline{\mu}_r^h \right)^{-1} \cdot \underline{\pi}_{mm} \right)^{-1}. \quad (4.78)$$

Bajo la hipótesis de que el medio anfitrión y el medio huésped, son no magnéticos, no es necesario incluir un análisis para el tensor de permeabilidad magnética. La diádica  $\underline{L}_e^h$  puede expresarse como en la ecuación (4.47),  $\underline{L}_e^h = L_t(q_e^h) \underline{I}_t + L_c(q_e^h) \mathbf{cc}$ , mediante esta expresión, la relación constitutiva de Maxwell Garnett toma la forma

$$\frac{\epsilon_c^{eff} - \epsilon_c^h}{\epsilon_c^h + q_e^h L_c(q_e^h) (\epsilon_c^{eff} - \epsilon_c^h)} = f \frac{\epsilon_c^i - \epsilon_c^h}{\epsilon_c^h + q_e^h L_c(q_e^h) (\epsilon_c^i - \epsilon_c^h)}, \quad (4.79)$$

$$\frac{\epsilon_t^{eff} - \epsilon_t^h}{\epsilon_t^h + q_e^h L_t(q_e^h) (\epsilon_t^{eff} - \epsilon_t^h)} = f \frac{\epsilon_t^i - \epsilon_t^h}{\epsilon_t^h + q_e^h L_t(q_e^h) (\epsilon_t^i - \epsilon_t^h)}, \quad (4.80)$$

donde  $\epsilon_i^{eff}$ , con  $i = t, c$  representa la constante dieléctrica efectiva para el medio mezclado en la dirección del eje óptico y en la dirección perpendicular al eje óptico.

Si los efectos de la anisotropía son pequeños, es decir  $q_e^h \sim 1$ , en este caso  $q_e^h \underline{L}_e^h = \frac{1}{3} \underline{I}$ , por lo tanto, las relaciones de Maxwell Garnett pueden escribirse

$$\frac{\epsilon_c^{eff} - \epsilon_c^h}{\epsilon_c^{eff} + 2\epsilon_c^h} = f \frac{\epsilon_c^i - \epsilon_c^h}{\epsilon_c^i + 2\epsilon_c^h}, \quad (4.81)$$

$$\frac{\epsilon_t^{eff} - \epsilon_t^h}{\epsilon_t^{eff} + 2\epsilon_t^h} = f \frac{\epsilon_t^i - \epsilon_t^h}{\epsilon_t^i + 2\epsilon_t^h}, \quad (4.82)$$

finalmente de las ecuaciones (4.81) y (4.82) se obtienen expresiones para las constantes dieléctricas en ambas direcciones, las cuales se escriben como

$$\epsilon_t^{eff} = \epsilon_t \left[ 1 + \frac{f}{\epsilon_t^h / [\epsilon_t^i - \epsilon_t^h] + (1-f)/3} \right], \quad (4.83)$$

$$\epsilon_c^{eff} = \epsilon_{\parallel} \left[ 1 + \frac{f}{\epsilon_c^h / [\epsilon_c^i - \epsilon_{\parallel}] + (1-f)/3} \right], \quad (4.84)$$

estas expresiones permiten describir la respuesta dieléctrica de un medio anisotrópico con inclusiones, lo que permitirá el estudio del sistema planteado a lo largo de este trabajo.

# Capítulo 5

## Teoría neoclásica de elastómeros

En el segundo capítulo de este trabajo se presentó la teoría clásica de elastómeros, sin embargo, la teoría de elasticidad clásica no es suficiente para describir los fenómenos asociados al comportamiento de un LCE que se encuentra bajo la acción de esfuerzos, ya que se debe tomar en cuenta la presencia de las moléculas mesogénicas que aportan un ordenamiento parcial al sistema, por lo tanto, a lo largo de este capítulo se presentará la teoría neoclásica de elastómeros, para estructuras nemáticas y estructuras colestéricas.

### 5.1 Polímeros líquidos cristalinos

Como se ha mencionado previamente en este trabajo, las moléculas mesogénicas pueden ser acopladas dentro de estructuras de polímeros como se muestra en la Figura 4.1; cuando las moléculas de cristal líquido se encuentran unidas a elastómeros, los compuestos resultantes reciben el nombre de elastómeros líquidos cristalinos (LCE), las moléculas mesogénicas adheridas a las cadenas de polímero, pueden tener estructuras colestéricas, nemáticas o esmécticas.

En una cadena de polímero, la longitud cuadrada media es suficiente para caracterizar la forma de estas cadenas, así como su distribución de probabilidad. En el caso de que la distribución sea la correspondiente a una cadena Gaussiana, las posiciones cuadradas medias cumplen la relación

$$\langle R_i R_j \rangle = \frac{1}{3} \ell_{ij} L, \quad (5.1)$$

en este caso la longitud de paso está definida por el tensor  $\underline{\underline{\ell}}$ , que es llamado el tensor de longitud de paso.

En polímeros uniaxiales, las medias medidas en todas direcciones en el plano perpendicular a  $\mathbf{n}$  son idénticas, es decir,  $R_x = R_y = R_\perp$ , en el caso en que  $\mathbf{n}$  se encuentra orientado en la dirección  $z$ . Tal polímero posee una simetría nemática, en este caso el tensor de longitud de paso toma la forma

$$\underline{\underline{\ell}} = \begin{pmatrix} \ell_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \ell_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \ell_\parallel \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

donde  $\ell_\parallel$  y  $\ell_\perp$  corresponden a las longitudes de paso en las direcciones paralela y perpendicular a  $\mathbf{n}$  y son dependientes de  $Q$ . De acuerdo con la ecuación (5.1),  $\langle R_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \ell_\parallel L$ ,  $\langle R_x^2 \rangle = \langle R_y^2 \rangle = \frac{1}{3} \ell_\perp L$ . En general el director no está orientado a lo largo de algún eje preferencial, por lo tanto, el tensor de longitud de paso no suele ser diagonal, la expresión más general está dada por

$$\underline{\underline{\ell}} = \ell_\perp \underline{\underline{\delta}} + [\ell_\parallel - \ell_\perp] \mathbf{nn}, \quad (5.3)$$

mediante el tensor de longitud de paso. Puede generalizarse la expresión de la función de probabilidad para

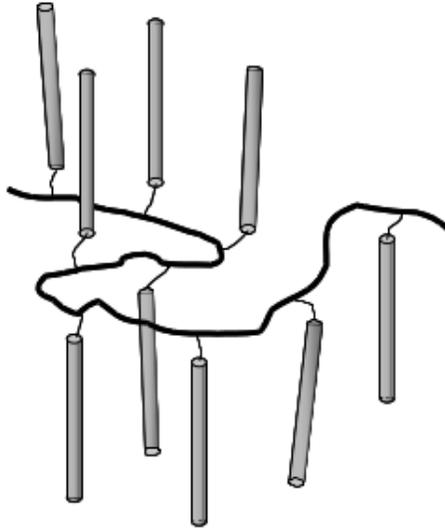


Figura 5.1: Esquema de un polímero líquido cristalino, los grupos mesogénicos están unidos a una cadena de polímero

la configuración de una cadena Gaussiana, cuya distribución espacial es anisotrópica, de la siguiente manera

$$p(\mathbf{R}) = \left[ \left( \frac{3}{2\pi L} \right) \frac{1}{\text{Det}[\underline{\ell}]} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{3}{2L} R_i \ell_{ij}^{-1} R_j \right), \quad (5.4)$$

a partir de la distribución de probabilidad de la ecuación anterior, es posible desarrollar la teoría de la elasticidad adecuada para estudiar el comportamiento de los LCE, que corresponden a un caso especial de polímeros líquidos cristalinos[46]. La cantidad  $r = \ell_{\parallel}/\ell_{\perp}$  define la razón de anisotropía elástica, que cobrará importancia en secciones posteriores.

## 5.2 Teoría neoclásica de elastómeros nemáticos

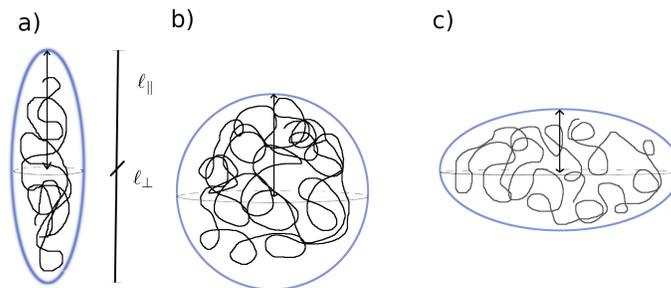


Figura 5.2: Esferoides que representan las posibles distribuciones espaciales de un elastómero nemático, a) esferoidal prolata, b) esferoidal y c) esferoidal oblata, las flechas indican la orientación del director.

Como se mencionó en el capítulo 2, los elastómeros son un caso especial de polímeros que se encuentran entrelazados débilmente, dicho de otra manera, los elastómeros son clasificados como gomas. Cuando un

elastómero se deforma, las cadenas de polímero son desplazadas con respecto de su forma más desordenada, que corresponde a una esfera como en la Figura 5.2 b), cuando el elastómero es deformado la entropía del sistema disminuye y su energía libre aumenta. Sin embargo, este comportamiento es distinto en el caso de un elastómero nemático, ya que la distribución espacial de las cadenas de polímero es dependiente de la temperatura y del orden nemático. Debajo de cierta temperatura, la distribución espacial de las cadenas no es esférica en promedio, sino esferoidal prolata o esferoidal oblata como se muestra en la Figura 5.2a) y 5.2c).

La elasticidad de una red de polímero será similar a la del hule, si la longitud de arco  $L$  de la cadena de polímero entre dos puntos de entrelazamiento, es suficientemente grande, para que la trayectoria de la cadena, pueda ser considerada una caminata aleatoria Gaussiana. Dada la trayectoria de la cadena, puede ser aproximada por una caminata aleatoria; los puntos finales de la caminata están separados por una distancia  $\mathbf{R}$ , que sigue una distribución Gaussiana, en este caso  $p(\mathbf{R}) \sim \exp\left(-\frac{3}{2\ell L}\mathbf{R}\cdot\mathbf{R}\right)$ , donde  $\ell$  corresponde a la longitud de paso[47].

Debido a la anisotropía de una cadena nemática, la distribución de probabilidad de la caminata aleatoria que la representa, tendrá la forma

$$p(\mathbf{R}) \propto \left(\frac{1}{\text{Det}(\underline{\underline{\ell}})}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{3}{2L}\mathbf{R}\cdot\underline{\underline{\ell}}^{-1}\cdot\mathbf{R}\right), \quad (5.5)$$

tal como se presentó en la sección anterior, donde  $\underline{\underline{\ell}}^{-1} = \underline{\underline{\delta}} + \left(\frac{1}{r} - 1\right)\mathbf{nn}$ . En este caso el tensor de longitud de paso, representa el ordenamiento de la red nemática. Si se considera que inicialmente la separación entre los eslabones es  $\mathbf{R}_f$ , su configuración espacial está dada por una distribución de probabilidad análoga a la mostrada en la ecuación (5.5), con un tensor de longitud de paso  $\underline{\underline{\ell}}_0$  asociado a la distribución espacial.

La función de probabilidad de entrecruzamientos está dada por  $p_0(\mathbf{R}_f)$ , que tiene la misma forma que en la ecuación (5.5). Además se asume que existe una deformación asociada al cambio de forma de la cadena, por lo tanto el estado de la cadena después de la deformación está dado por  $\mathbf{R} = \underline{\underline{\eta}}_t \cdot \mathbf{R}_f$ , donde  $\underline{\underline{\eta}}_t$  denota el tensor total de deformación, es decir, el resultado global de todas las deformaciones sufridas por la cadena. La energía libre de una fibra de polímero promediada sobre las condiciones iniciales está dada por la expresión

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= -k_B T \langle \ln p(\mathbf{R}) \rangle_{p_0(\mathbf{R}_f)} \\ &= \frac{3k_B T}{2L} \langle R_i \ell_{ij}^{-1} R_j \rangle + \frac{k_B T}{2} \ln \left( \frac{\text{Det}(\underline{\underline{\ell}})}{a^3} \right) \\ &\quad \frac{3k_B T}{2L} \langle \mathbf{R} \cdot \underline{\underline{\ell}}^{-1} \cdot \mathbf{R} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (5.6)$$

el término  $a^3$  tiene dimensiones de longitud y es una constante arbitraria, su papel es conservar el carácter adimensional del argumento de el logaritmo. En términos de la deformación la energía libre puede escribirse como

$$\mathcal{F} = \frac{3k_B T}{2L} \langle \mathbf{R}_f \cdot \underline{\underline{\eta}}_t \cdot \underline{\underline{\ell}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\eta}}_t \cdot \mathbf{R}_f \rangle_{p_0} \quad (5.7)$$

dada la forma de la función de distribución de probabilidad, que es una exponencial y dado que  $\langle \mathbf{R}_f \mathbf{R}_f \rangle_{p_0} = \frac{1}{3}\underline{\underline{\ell}}_0^{-1}$ , el promedio de la energía libre por una hebra de polímero se expresa de la siguiente manera

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} k_B T \text{Tr} \left( \underline{\underline{\ell}}_0 \cdot \underline{\underline{\eta}}_t^T \cdot \underline{\underline{\ell}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\eta}}_t \right) + \frac{k_B T}{2} \ln \left( \frac{\text{Det}(\underline{\underline{\ell}})}{a^3} \right). \quad (5.8)$$

La densidad total energía libre total se obtiene al multiplicar la energía promedio de una hebra por el número total de hebras  $n_s$  por unidad de volumen,  $F = n_s \mathcal{F}$ , por lo tanto la expresión de la energía neoclásica para elastómeros nemáticos se puede escribir como

$$F = \frac{1}{2} \mu \text{Tr} \left( \underline{\underline{\ell}}_0 \cdot \underline{\underline{\eta}}_t^T \cdot \underline{\underline{\ell}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\eta}}_t \right), \quad (5.9)$$

ya que un cristal líquido colestérico es un nemático local, la expresión anterior puede aplicarse para elastómeros con estructura colestérica tomando en cuenta la variación espacial del vector director, gobernada por la ecuación de energía de Frank-Oseen dada por la ecuación 1.4, lo cual es de especial importancia para este trabajo.

### 5.3 Elasticidad suave

Los elastómeros nemáticos poseen un grado de libertad interno: las rotaciones del director. Como resultado de las variaciones en la orientación del director, las deformaciones pueden producirse a bajo costo energético; este comportamiento puede estudiarse a partir de la fórmula para la energía libre neoclásica de la ecuación (5.9). Se analiza además dentro de la teoría neoclásica la pérdida de energía para el caso en el que no existe deformación elástica, pero existe rotación del vector director, así como el caso en el que existe una deformación de corte sobre un elastómero.

#### 5.3.1 Rotación sin deformación

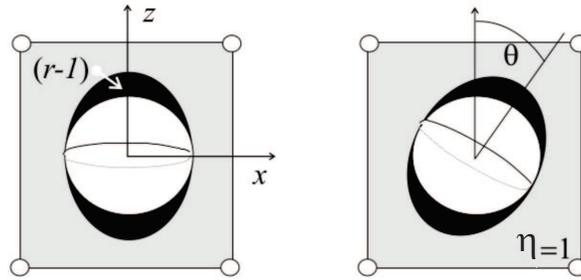


Figura 5.3: Rotación del tensor de longitud de paso.

Si el director puede girar un ángulo  $\theta$  alrededor del eje  $y$ , lo cual puede ser logrado por medio de la aplicación de un campo magnético o un campo eléctrico oblicuo al director inicial  $\mathbf{n}_0$ , si se considera la transformación identidad  $\underline{\underline{\lambda}} = \underline{\underline{\delta}}$  la energía libre se escribe

$$F = \frac{1}{2} \mu (\underline{\underline{\ell}}_0 \cdot \underline{\underline{\ell}}^{-1}), \quad (5.10)$$

el tensor de longitud de paso es una rotación del tensor original, por lo tanto  $\underline{\underline{\ell}} = \underline{\underline{U}}_\theta^T \cdot \underline{\underline{\ell}}_0 \cdot \underline{\underline{U}}_\theta$  como se muestra en la Figura 5.3, lo cual representa una rotación de magnitud  $\theta$  con respecto a su configuración original. Como  $\underline{\underline{\ell}} = \ell_\perp \underline{\underline{\delta}} + (\ell_\parallel - \ell_\perp) \mathbf{nn}$  o tomando  $\ell_\perp$  como factor  $\underline{\underline{\ell}} = \ell_\perp (\underline{\underline{\delta}} + (r - 1) \mathbf{nn})$ , con  $r = \ell_\parallel / \ell_\perp$  lo cual representa una medida de la anisotropía de la cadena ;  $\underline{\underline{\ell}}^{-1} = \frac{1}{\ell_\perp} (\underline{\underline{\delta}} - (1 - \frac{1}{r}) \mathbf{nn})$ , la energía neoclásica de la cadena en este caso es

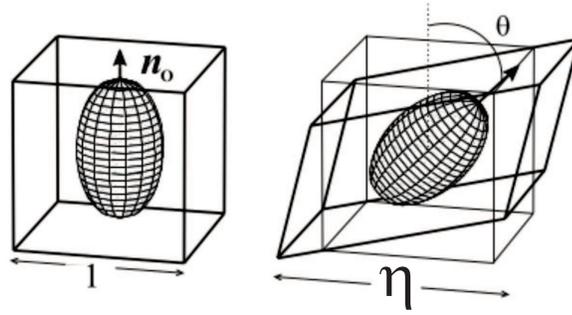


Figura 5.4: Rotación de un elastómero combinada con una deformación de corte.

$$\begin{aligned}
 F &= \frac{1}{2} \mu T r \left( \left[ \underline{\underline{\delta}} + (r-1) \mathbf{n}_0 \mathbf{n}_0 \right] \cdot \left[ \underline{\underline{\delta}} - \left( 0 - \frac{1}{r} \right) \mathbf{nn} \right] \right) \\
 &= \frac{1}{2} \mu \left( 3 + \left( r + \frac{1}{r} - 2 \right) \left( 1 - (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{n})^2 \right) \right) \\
 &= \frac{3}{2} \mu + \frac{1}{2} \mu \frac{(r-1)^2}{r} \sin^2 \theta \\
 &= \frac{3}{2} \mu + \frac{1}{2} D_1 \sin^2 \theta,
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

para ángulos pequeños de rotación  $F \sim \frac{1}{2} \mu \frac{(r-1)^2}{r} \theta^2 \equiv \frac{1}{2} D_1 \theta^2$ , donde  $D_1 = \mu \frac{(r-1)^2}{r}$  corresponde a la pérdida de energía debida a rotaciones del director. Si la goma comienza a volverse isotrópica  $D_1$  desaparece, además para  $r > 1$  que representa un elastómero con distribución espacial prolata y para  $r < 1$  que representa una distribución oblata, el signo de  $D_1$  se mantiene.

### 5.3.2 Rotaciones acopladas con cortes puros

Cuando se aplica una deformación de corte a un elastómero nemático, se puede asociar un tensor a dicha deformación  $\underline{\underline{\eta}}^S$ , para que el volumen después de la deformación se conserve debe cumplirse la condición  $Det(\underline{\underline{\eta}}^S) = 1$ , una forma de escribir el tensor de deformación es

$$\underline{\underline{\eta}}^S = \begin{pmatrix} \sqrt{1 + \eta_{xz}^2} & \eta_{xz} \\ \eta_{xz} & \sqrt{1 + \eta_{xz}^2} \end{pmatrix}, \tag{5.12}$$

se considera que el director realiza una rotación por un ángulo  $\theta$  en respuesta a la deformación de corte como se muestra en la Figura 5.4; por lo tanto, las formas explícitas para los tensores de longitud de paso después de una rotación son

$$\underline{\underline{\ell}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + (r-1) \begin{pmatrix} \sin^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \cos^2 \theta \end{pmatrix}, \tag{5.13}$$

$$\underline{\underline{\ell}}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \left( \frac{1}{r} - 1 \right) \begin{pmatrix} \sin^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \cos^2 \theta \end{pmatrix}, \tag{5.14}$$

se calcula la energía libre de Helmholtz mediante la fórmula neoclásica y se obtiene

$$F = \frac{1}{2}\mu \left[ 1 + r + 2(r+1)\eta_{xz} - \frac{r-1}{r}(r - (r-1)\sin^2\theta)(1 + \eta_{xz}^2) + (1 + (r-1)\sin^2\theta)\eta_{xz}^2 + 2(1+r)\eta_{xz}\sqrt{1 + \eta_{xz}^2}\sin\theta\cos\theta \right], \quad (5.15)$$

pueden separarse los términos

$$\frac{1}{2}\mu \frac{(r+1)^2}{r}\eta_{xz}^2 \equiv 4C_5\eta_{xz}^2, \quad (5.16)$$

$$\frac{1}{2}\mu \frac{(r-1)^2}{r}\theta^2 \equiv \frac{1}{2}D_1\theta^2, \quad (5.17)$$

$$\mu \left( r - \frac{1}{r} \right) \lambda_{xz}\theta \equiv -D_2\eta_{xz}\theta, \quad (5.18)$$

la constante  $D_1$  se analizó en la sección anterior, y se determinó que está asociada a la pérdida de energía por la rotación del director, el término  $4C_5\eta_{xz}^2$  está asociado a pérdidas por deformaciones de corte, el término  $-D_2\eta_{xz}\theta$  proviene del acoplamiento existente entre el corte y la rotación del director.

Es sobresaliente el hecho de que el signo de la constante  $D_2$  puede ser negativo o positivo, esto depende de la distribución espacial (prolata u oblata) del elastómero. Esto significa que las pérdidas que representan los coeficientes  $D_1$  y  $C_5$  pueden ser compensadas por el coeficiente  $D_2$ , lo cual puede reducir la pérdida de energía del elastómero.

### 5.3.3 Elasticidad suave

A lo largo de esta sección se estudian deformaciones que se llevan a cabo sin pérdida de energía para elastómeros nemáticos. La energía neoclásica de un elastómero sin deformar corresponde al valor  $F = \frac{3}{2}\mu$ , este valor se produce cuando  $\underline{\underline{\eta}} = \underline{\underline{\delta}}$  y por lo tanto  $\underline{\underline{\ell}}_0 = \underline{\underline{\ell}}$ .

Suponiendo que un elastómero es sometido a una deformación de la forma  $\underline{\underline{\eta}} = \underline{\underline{\ell}}^{\frac{1}{2}} \cdot \underline{\underline{W}}_\alpha \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-\frac{1}{2}}$ , donde  $\underline{\underline{W}}_\alpha$  corresponde a una rotación arbitraria de ángulo  $\alpha$ , la energía libre asociada a dicha deformación es

$$F = \frac{1}{2}\mu Tr \left( \underline{\underline{\ell}}_0 \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-\frac{1}{2}} \cdot \underline{\underline{W}}_\alpha^T \cdot \underline{\underline{\ell}}^{\frac{1}{2}} \cdot \underline{\underline{\ell}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\ell}}^{\frac{1}{2}} \cdot \underline{\underline{W}}_\alpha \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-\frac{1}{2}} \right) \quad (5.19)$$

donde  $\underline{\underline{\ell}}^{\frac{1}{2}} \cdot \underline{\underline{\ell}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\ell}}^{\frac{1}{2}} = \underline{\underline{\delta}}$ , el producto entre la rotación  $\underline{\underline{W}}_\alpha$  y su transpuesta  $\underline{\underline{W}}_\alpha^T \cdot \underline{\underline{W}}_\alpha = \underline{\underline{\delta}}$ , por lo tanto  $F = \frac{3}{2}\mu$ , que corresponde a la energía de una red sin deformar, por lo tanto la deformación y la rotación del director, se producen a un mínimo costo energético, a este tipo de comportamiento se le conoce como elasticidad suave, a continuación se estudiarán las características de las posibles deformaciones bajo el régimen de elasticidad suave.

Por ejemplo si se considera la deformación suave con la forma  $\underline{\underline{\eta}} = \underline{\underline{\ell}}_\theta^{\frac{1}{2}} \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-\frac{1}{2}}$  (omitiendo por el momento a la rotación  $\underline{\underline{W}}_\alpha$ ), la deformación está compuesta por una rotación de  $\underline{\underline{\ell}}_0$  a  $\underline{\underline{\ell}}_\theta$ , lo que representa una rotación del director de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\eta}} &= (\underline{\underline{\delta}} + (\sqrt{r} - 1) \mathbf{nn}) \cdot \left( \underline{\underline{\delta}} + \left( \frac{1}{\sqrt{r}} - 1 \right) \mathbf{n}_0\mathbf{n}_0 \right) \\ &= \underline{\underline{\delta}} + \left( \frac{1}{\sqrt{r}} - 1 \right) \mathbf{n}_0\mathbf{n}_0 + (\sqrt{r} - 1) \mathbf{nn} \\ &\quad + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0) \left( 2 - \sqrt{r} - \frac{1}{\sqrt{r}} \right) \mathbf{nn}_0 \end{aligned} \quad (5.20)$$

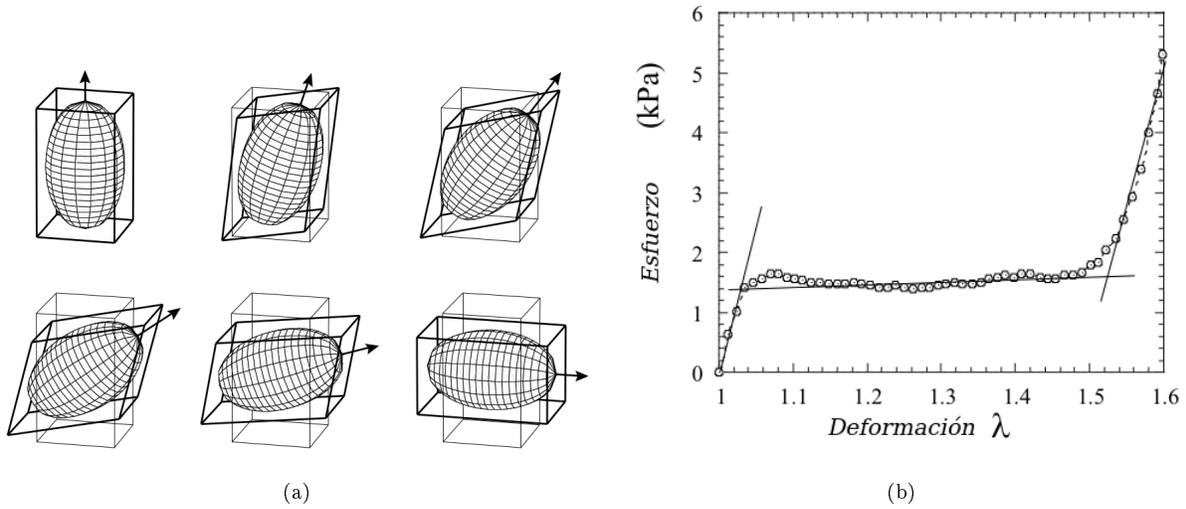


Figura 5.5: (a) Deformaciones suaves de un elastómero nemático con anisotropía  $r = 2.78$ , las rotaciones corresponden a  $\theta = 0, \pi/6, \pi/4, \pi/3, 5\pi/12$  y  $\pi/2$ . (b) Deformación en régimen de elasticidad suave

por ejemplo si  $\mathbf{n}_0$  está a lo largo de  $\mathbf{z}$  y se rota un ángulo  $\theta$  hacia  $\mathbf{x}$ , la deformación es representada por

$$\underline{\underline{\eta}} = \begin{pmatrix} 1 + (\sqrt{r} - 1) \sin^2 \theta & 0 & \left(1 - \frac{1}{\sqrt{r}}\right) \sin \theta \cos \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ (\sqrt{r} - 1) \sin \theta \cos \theta & 0 & 4 - \left(1 - \frac{1}{\sqrt{r}}\right) \sin^2 \theta \end{pmatrix}, \quad (5.21)$$

en este caso el modo suave comienza sin deformación en  $\theta = 0$  hasta  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , en este valor  $\underline{\underline{\eta}} = \text{Diag} \left( \sqrt{r}, 1, \frac{1}{\sqrt{r}} \right)$ , lo cual denota una extensión en la dirección  $x$  y una contracción en la dirección  $y$ . En la Figura 5.5(a) se muestran las posibles deformaciones suaves de un elastómero nemático, durante una deformación suave el sólido debe cambiar de forma, de tal manera que la distribución espacial de las cadenas no sufra distorsión, a su vez, en la Figura 5.5(b) se muestra que para un LCE existen distintos regímenes de comportamiento ante deformaciones, ya que se puede observar que inicialmente la relación entre el esfuerzo y la elongación del material es lineal. Se puede observar que cuando el esfuerzo aplicado es de 1.4 kPa, el material puede seguirse deformando sin que el esfuerzo aplicado deba aumentar debido a las contribuciones de las rotaciones del director. Finalmente, cuando el LCE alcanza una elongación de 1.5 veces su longitud original, la relación entre el esfuerzo aplicado y la elongación es nuevamente lineal, debido a que ya no existen contribuciones de rotaciones del director.

## 5.4 Redes colestéricas

El análisis de la teoría neoclásica se ha concentrado en elastómeros con estructura nemática, sin embargo, las redes colestéricas también responden a la acción de fuerzas mecánicas.

Si se entrelazan cadenas con un director que sigue un patrón quiral y dichas cadenas contienen centros quirales por si mismos, la fuerza que las tuerce permanece y es reforzada por el enlace permanente de las cadenas, que tienden a anclar el patrón director a esa distribución correspondiente al momento de la formación, tales estructuras son conocidas como elastómeros colestéricos intrínsecos. Otra manera de crear redes colestéricas es enlazar cadenas nemáticas en presencia de un dopante quiral (solvente), que induce la torsión del

director, una vez que se encuentran enlazadas se puede retirar el dopante, lo cual no necesariamente creará una distribución centrosimétrica del director, estas estructuras son conocidas como elastómeros impresos.

### 5.4.1 Redes intrínsecamente quirales

Las redes nemáticas pueden ser inducidas a transformarse en redes colestéricas, al ser copolimerizadas con grupos quirales. Sin embargo, los elastómeros colestéricos polidominio requieren grandes esfuerzos para llegar a un estado con un director uniforme; sin embargo, no se requiere únicamente la alineación de los dominios, de igual manera se requiere la alineación de la distribución del director de cada dominio. Meier y Finkelmann observaron que las compresiones podían ser efectivas para alinear las estructuras polidominio, tal que todos los ejes de las estructuras helicoidales apunten en la dirección de la compresión[48].

Los elastómeros colestéricos monodominio fueron sintetizados por Finkelmann y Kim[49], para ello se sintetizó un gel isotrópico por medio de una reacción incompleta de entrelazamiento. Este gel isotrópico tiene una distribución espacial esférica.

En el segundo paso, se permite la disminución de tamaño del gel únicamente en la dirección  $z$  y manteniéndolo constante en el plano  $x, y$ . Este proceso es análogo a una compresión uniaxial en la dirección  $z$ , por lo tanto permite la transformación del estado isotrópico al estado colestérico y bajo estas condiciones se completa la reacción de entrelazamiento, finalmente se observó que la estructura tiene un comportamiento monodominio.

### 5.4.2 Redes quirales impresas

Como se mencionó anteriormente otra forma de producir redes colestéricas es por medio de la impresión de dichas redes. Una manera de imprimir las redes quirales, es añadiendo un dopante quiral en un polímero nemático, lo cual produce una estructura colestérica cuando el dopante es removido.

En este caso las redes colestéricas monodominio han sido fabricadas a partir de polipéptidos sintéticos y polímeros de acrilato, sin embargo la intensidad de la torsión de la estructura se perdió al remover el dopante, pero fue recuperada cuando se agregaron solventes comunes[50].

También se han producido redes quirales impresas entrelazando polímeros líquidos cristalinos en presencia de mesógenos quirales removibles de bajo peso molecular por Hassen et. al [51], se demostró por medio de microscopia y espectroscopia, que la estructura fabricada era capaz de retener su forma aun removiendo el dopante quiral, con una disminución del pitch o paso proporcional a la pérdida del volumen del dopante quiral removido.

En general los métodos de fabricación para la impresión de estructuras quirales se ha enfrentado a distintas barreras para conservar la torsión original de la estructura producida, por ejemplo, los cambios en la temperatura pueden ser motivo de variación del paso, sin embargo, las estructuras quirales no corresponden al objeto principal de estudio, por lo tanto no se profundizará en el estudio de dichos sistemas.

## 5.5 Deformaciones de redes colestéricas inducidas mecánicamente

Debido al acoplamiento que existe entre la acción de fuerzas mecánicas y la orientación de las moléculas que forman un elastómero colestérico, las propiedades ópticas de un LCE son modificadas. A continuación se realiza una revisión de la teoría desarrollada por M. Warner y E. Terentjev[52], para predecir las distintas orientaciones que puede tomar el director de un colestérico que es sometido a distintas deformaciones, se considera el caso de deformaciones uniaxiales (a) deformación perpendicular al director y (b) deformación a lo largo del eje de la hélice, como se muestra en la Figura 5.6.

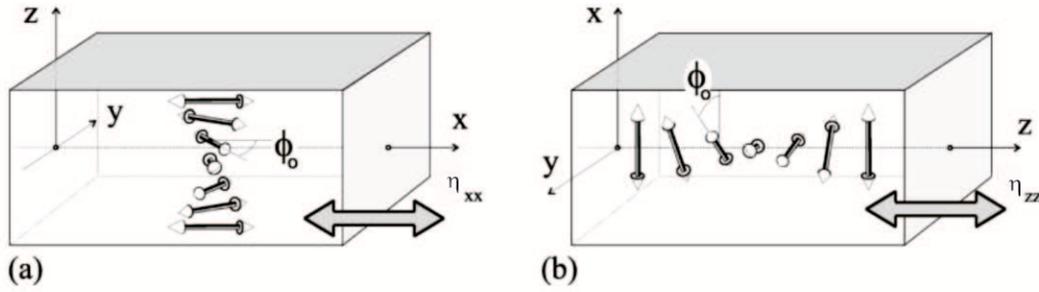


Figura 5.6: Esquema de las deformaciones analizadas (a) corresponde a una deformación perpendicular al eje de la hélice  $\eta_{xx}$ , donde  $\phi_0$  corresponde al ángulo el director y el eje  $x$ , (b) deformación a lo largo del eje del colestérico  $\eta_{zz}$ , donde  $\phi_0$  corresponde al ángulo formada por el director y el eje  $x$ [17].

Para el análisis de las deformaciones mecánicas de un LCE colestérico se considera un colestérico monodominio, cuyo director  $\mathbf{n}_0(z)$  se encuentra en el plano  $x, y$ , formando un ángulo  $\phi_0 = q_0 z$ , con el eje  $x$ , donde  $q_0$  corresponde al periodo de la hélice. Debido a que un colestérico puede ser considerado localmente un nemático, se utilizará la expresión neoclásica para la energía libre  $F = \frac{1}{2} \mu T r \left( \underline{\underline{\ell}}_0 \cdot \underline{\underline{\eta}}_t^T \cdot \underline{\underline{\ell}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\eta}}_t \right)$ , donde  $\underline{\underline{\ell}}_0 = \ell_{\perp} \left( \underline{\underline{\delta}} + (r-1) \mathbf{n}_0 \mathbf{n}_0 \right)$  y  $\underline{\underline{\ell}}^{-1} = \frac{1}{\ell_{\perp}} \left( \underline{\underline{\delta}} + \left( \frac{1}{r} - 1 \right) \mathbf{n} \mathbf{n} \right)$ ,  $\mathbf{n}_0$  corresponde a la orientación del director antes de la deformación y  $\mathbf{n}$  a la orientación después de la deformación.

Como se mostró en la sección 4.3.1, cuando no se producen esfuerzos mecánicos sobre un LCE, la energía libre se reduce a  $\frac{3}{2} \mu + \frac{1}{2} D_1 \sin^2 \theta$ , donde  $\theta$  representa el ángulo entre  $\mathbf{n}$  y  $\mathbf{n}_0$ , donde  $D_1 = \mu \frac{(r-1)^2}{r}$  representa la pérdida de energía cuando el director es modificado con respecto de su orientación original, por lo tanto  $D_1$  debe compararse con la energía de Frank definida en la ecuación 1.4. La comparación entre la energía de Frank y la elasticidad del hule está dada por la longitud de penetración nemática  $\xi = \frac{1}{r-1} \sqrt{K/\mu}$ , que puede ser definida como la escala de longitud en que las contribuciones energéticas de Frank son comparables, este valor usualmente es del orden  $\xi \sim 10^{-8} m$  para valores típicos de  $K$ , la magnitud de esta escala es menor que el paso colestérico  $p$ , por lo tanto puede despreciarse la energía de Frank.

Cuando ocurre una extensión  $\eta$  en un LCE colestérico, si existieran esfuerzos asociados a deformaciones suaves,  $\eta$  dependería de la posición  $z$ , debido a las diferentes orientaciones del vector director antes de la deformación. Las condiciones de compatibilidad permiten obtener expresiones para las componentes asociadas a deformaciones suaves, ya que estas relacionan distintas componentes del tensor de deformaciones, basadas en la continuidad del tensor de desplazamientos, las condiciones de compatibilidad pueden expresarse como  $\partial_i \eta_{kj} = \partial_j \eta_{ki}$ , por ejemplo, un esfuerzo de corte  $\eta_{xy}$  por efectos de elasticidad suave asociado a una extensión en la dirección  $x$ , debe cumplir las relaciones de compatibilidad  $\partial_z \eta_{xy} = \partial_y \eta_{xz}$ , donde  $\eta_{xy}$  está acompañado por una deformación de corte en el plano  $xz$ , con dependencia en  $y$  de acuerdo con las condiciones de compatibilidad.

## 5.6 Elongación transversal al eje quiral.

Se considera que existe una deformación en la dirección perpendicular al eje del colestérico, se elige la dirección  $\eta_{xx} = \eta$ , como se muestra en la Figura 5.6(a), en el tensor de deformaciones no existirán términos de corte  $\eta_{xy}$  y  $\eta_{yx}$ , debido a que provocarían problemas de compatibilidad si existieran, por ejemplo debe cumplirse que  $\partial_z \eta_{xy} = \partial_y \eta_{xz}$ , si existiera una dependencia en  $y$  de la deformación tal hecho implicaría que para  $y$  muy grande, una rotación pequeña provocaría desplazamientos muy lejanos al eje de rotación, dado que no existe dependencia de  $y$  de la deformación, la única manera de cumplir las condiciones de compatibilidad es que dichas componentes sean nulas, los argumentos son análogos para la componente  $\eta_{yx}$ , los términos  $\eta_{xz}$  y  $\eta_{zx}$  se omitirán debido a que no están presentes en el desarrollo del problema. El vector

director inicial está dado por  $\mathbf{n}_0 = \{\cos \phi_0, \sin \phi_0, 0\}$ , donde  $\phi_0 = q_0 z$ , donde  $q_0$  es el periodo del colestérico antes de la deformación, mientras que el tensor de deformación se expresa como

$$\underline{\underline{\eta}} = \begin{pmatrix} \eta & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{zz} \end{pmatrix}, \quad (5.22)$$

después de la deformación el vector director gira y se transforma en el vector  $\mathbf{n} = \{\cos \phi, \sin \phi, 0\}$ , donde  $\phi = \tilde{q}z$  y el director permanece en el plano  $xy$ ,  $\tilde{q}$  corresponde al periodo después de la deformación, bajo la consideración de que la deformación causa una contracción uniforme en la dirección  $z$ , el periodo después de la deformación está dado por  $\tilde{q} = q/\eta_{zz}$ , los tensores de longitud de paso se escriben de la siguiente forma

$$\underline{\underline{\ell}}_0 = \ell_{\perp} \begin{pmatrix} \sin^2 \phi_0 + r \cos^2 \phi_0 & (r-1) \sin \phi_0 \cos \phi_0 & 0 \\ (r-1) \sin \phi_0 \cos \phi_0 & r \sin^2 \phi_0 + \cos^2 \phi_0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5.23)$$

$$\underline{\underline{\ell}}^{-1} = \frac{1}{\ell_{\perp}} \begin{pmatrix} \sin^2 \phi + \frac{1}{r} \cos^2 \phi & \left(\frac{1}{r} - 1\right) \sin \phi \cos \phi & 0 \\ \left(\frac{1}{r} - 1\right) \sin \phi \cos \phi & \frac{1}{r} \sin^2 \phi + \cos^2 \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5.24)$$

Desarrollando la fórmula de la energía libre de Helmholtz para una deformación en la dirección transversal, se obtiene que la energía libre está dada por

$$\begin{aligned} F = \frac{1}{2} \mu \left( \eta^2 + \eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2 + \left( \frac{r-1}{r} \right) [\eta^2 (r \cos^2 \phi_0 \sin^2 \phi - \cos^2 \phi \sin^2 \phi_0) \right. \\ \left. + \eta_{yy}^2 (r \cos^2 \phi \sin^2 \phi_0 - \cos^2 \phi_0 \sin^2 \phi) - 2\eta\eta_{yy} (r-1) \sin \phi_0 \cos \phi_0 \sin \phi \cos \phi \right], \end{aligned} \quad (5.25)$$

esta expresión puede escribirse como

$$\begin{aligned} F = \frac{1}{2} \mu \left( \eta^2 + \eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2 + \left( \frac{r-1}{4r} \right) [(\eta^2 + \eta_{yy}^2) (r-1) (1 - \cos 2\phi \cos 2\phi_0) \right. \\ \left. + (r+1) (\eta^2 - \eta_{yy}^2) (\cos 2\phi_0 - \cos 2\phi) - 2\eta\eta_{yy} (r-1) \sin 2\phi_0 \sin 2\phi \right], \end{aligned} \quad (5.26)$$

como condición de equilibrio termodinámico, la energía libre debe de ser mínima, por lo tanto es necesario hallar el valor del ángulo  $\phi$  que minimiza la energía libre. Es importante mencionar que la deformación debe preservar el volumen, por lo tanto debe cumplirse la condición  $Det(\underline{\underline{\eta}}) = 1$ , entonces  $\eta_{yy}\eta_{zz} = 1/\eta$ , para minimizar la energía libre es necesario calcular la derivada  $\frac{dF}{d\phi}$ , la expresión que se obtiene es

$$\begin{aligned} \frac{dF}{d\phi} = \frac{1}{2} \mu \left( \frac{r-1}{4r} \right) [2(\eta^2 + \eta_{yy}^2) (r-1) (\cos 2\phi_0 \sin 2\phi) \\ + 2(r+1) (\eta^2 - \eta_{yy}^2) \sin 2\phi - 4\eta\eta_{yy} (r-1) \cos 2\phi \sin 2\phi_0] \end{aligned} \quad (5.27)$$

por lo tanto, el ángulo que minimiza la energía libre de Helmholtz está dado por

$$\tan 2\phi = \frac{2\eta\eta_{yy} (r-1) \sin 2\phi_0}{(r-1) (\eta^2 + \eta_{yy}^2) \cos 2\phi_0 + (r+1) (\eta^2 - \eta_{yy}^2)}. \quad (5.28)$$

Se sustituye el ángulo en la expresión para la energía neoclásica, la energía libre debe ser ahora optimizada con respecto a la contracción, con tal propósito se promedia la energía libre en una media hélice para reducir el tamaño del sistema, esto constituye un modelo efectivo, donde  $\langle F \rangle_{1/2} = \int_0^{\pi/2} d\phi_0 F$ , debido a que  $\eta_{zz}$  está

fija porque no hay compresión en la dirección  $z$ , la optimización se efectúa sobre  $\eta_{yy}$ , si se toma  $\frac{\partial F}{\partial \eta_{yy}^2} = 0$ , se obtiene una condición para  $\eta_{yy}$ , por lo tanto se requiere

$$\pi - \frac{\pi}{\lambda_{yy}^4 \lambda^2} = \frac{r-1}{r} \int_0^{\pi/2} d\phi_0 \left\{ [r \sin^2 \phi_0 (1 + \cos 2\phi) - \cos^2 \phi_0 (1 - \cos 2\phi)] - \frac{\eta}{\eta_{yy}} (r-1) \sin \phi_0 \cos \phi_0 \sin 2\phi \right\}, \quad (5.29)$$

numéricamente se ha determinado que para deformaciones pequeñas  $\eta - 1 \ll 1$ , las deformaciones que optimizan la energía son  $\eta_{yy} \simeq \eta^{-\frac{5}{7}}$  y  $\eta_{zz} \simeq \eta^{-\frac{2}{7}}$ , el comportamiento del ángulo  $\phi$  se muestra en la Figura 5.7 donde se observa para algunas deformaciones, en el intervalo entre 1 y 1.23 los directores que se encuentran en el intervalo  $0 < \tilde{q}z < \pi/2$  giran dirigiéndose hacia el ángulo  $\phi = 0$  y los que se encuentran en el intervalo  $\pi/2 < \tilde{q}z < \pi$  giran hacia  $\phi = \pi$ , por lo tanto puede decirse que alrededor de  $\tilde{q}z = \pi/2$  que forma un ángulo  $\phi = \pi/2$  con el eje  $x$  para distintos esfuerzos, existe una brecha que separa los dos posibles estados de rotación de los mesógenos, esta brecha es conocida como la barrera de giro. A medida que la magnitud de la deformación aumenta la longitud de esta región disminuye, sin embargo, para un valor mayor del parámetro de la deformación ocurre un cambio en el comportamiento, este es conocido como el valor crítico, puede observarse en la Figura 5.7 que el director que se encuentra en la posición  $\tilde{q}z = \pi/2$ , que no realizaba una rotación para diferentes esfuerzos, rota de manera discontinua hacia el ángulo  $\phi = 0$  con el eje  $x$ , es decir, la barrera de giro desaparece para los valores de  $\eta = 1.25, 1.5$  y no existe una separación para distintos estados de rotación, puede mostrarse que el valor crítico de la deformación está dado por  $\eta_c \approx r^{7/24}$ .

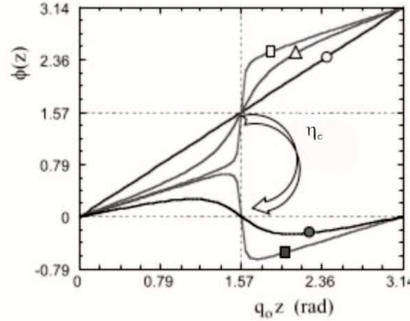


Figura 5.7: Ángulo  $\phi$  vs  $q_0 z$  para  $r=1.9$ , cada curva corresponde a diferente deformación  $\eta=1$  ( $\circ$ ),  $1.15$  ( $\triangle$ ),  $1.23$  ( $\square$ ),  $1.25$  ( $\blacksquare$ ) y  $1.5$  ( $\bullet$ ),  $\lambda_c$  representa el valor crítico[52].

## 5.7 Deformación a lo largo de la hélice

Se considera un estiramiento a lo largo del eje de la hélice dado por  $\eta_{zz} = \eta$ , el tensor de deformación correspondiente, dado de la forma más simple es

$$\underline{\underline{\eta}} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{\eta} & 0 & \eta_{zx} \\ 0 & 1/\sqrt{\eta} & \eta_{yz} \\ 0 & 0 & \eta \end{pmatrix}, \quad (5.30)$$

dicha deformación preserva el volumen ya que tiene determinante igual a la unidad. Las componentes  $\eta_{zx}$  y  $\eta_{yz}$  deben cumplir la condición de compatibilidad  $\partial \eta_{zx} / \partial z = \partial \eta_{zz} / \partial x$  y  $\partial \eta_{zy} / \partial z = \partial \eta_{zz} / \partial y$ , dado que la componente  $\eta_{zz}$  no tiene dependencia en  $x$  o  $y$ , ambas deben ser nulas, de lo contrario dichas condiciones no podrían cumplirse.

La orientación inicial del vector director es el vector  $\mathbf{n}_0 = \{\cos q_0 z, \sin q_0 z, 0\}$ , después de la deformación el vector director denotado por  $\mathbf{n}$ , rota a lo largo de la superficie de un cono como se muestra en la Figura 5.8, formando un ángulo  $\omega$  con el plano  $xy$ . El vector director después de la deformación se expresa como  $\mathbf{n} = \{\sin \theta \cos \tilde{q} z, \sin \theta \sin \tilde{q} z, \cos \theta\}$ , donde  $\theta = \pi/2 - \omega$ ,  $\tilde{q} = q_0/\lambda$ .

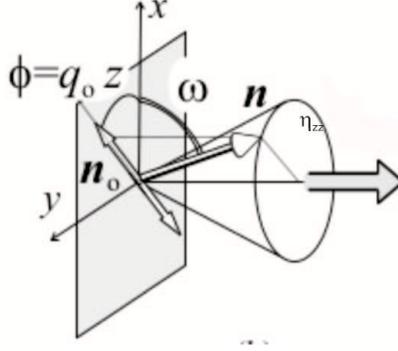


Figura 5.8: Esquema del comportamiento de la rotación del vector director después de la deformación[17].

De manera análoga a la sección anterior se obtiene la energía libre del sistema, en este caso, se considera la energía neoclásica en el punto  $z = 0$ , ya que  $q_0 z = \tilde{q} z = 0$

$$F = \frac{1}{2}\mu \left( \eta^2 + \frac{2}{\eta} + \eta_{yz}^2 - \frac{1}{2r} [r + 1 + (r - 1) \cos 2\theta] \left( \eta^2 - \frac{r}{\eta} - \eta_{xz}^2 \right) + 2(r - 1) \eta \eta_{xz} \sin 2\theta \right), \quad (5.31)$$

se minimiza la energía con respecto de las deformaciones  $\eta_{xz}$  y  $\eta_{yz}$ , por lo tanto

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_{yz}} = \mu \eta_{yz}, \quad (5.32)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_{xz}} = \frac{1}{2}\mu \left[ \frac{\eta_{xz}}{r} (r + 1 + (r - 1) \cos 2\theta) + 2\eta (r - 1) \sin 2\theta \right], \quad (5.33)$$

se obtiene que las deformaciones que optimizan son  $\lambda_{yz} = 0$  y

$$\eta_{xz} = \eta \frac{(r - 1) \sin 2\theta}{r + 1 + (r - 1) \cos 2\theta}, \quad (5.34)$$

sustituyendo las deformaciones en la expresión neoclásica

$$F = \frac{1}{2}\mu \left( \frac{2\lambda^2}{r + 1 + (r - 1) \cos 2\theta} + \frac{2 + r + 1 + (r - 1) \cos 2\theta}{2\eta} \right), \quad (5.35)$$

la configuración de equilibrio se obtiene por optimización del ángulo  $\omega$ , para ello se toma la derivada con respecto del ángulo y se obtiene que el ángulo que minimiza la energía libre es

$$\omega = \arcsin \sqrt{\frac{\eta^{\frac{3}{2}} - 1}{r - 1}}, \quad (5.36)$$

la rotación se completará cuando el director esté alineado con el eje de la hélice, esto ocurre cuando  $\eta = r^{2/3}$ .

Finalmente se han obtenido los parámetros que definen el comportamiento del elastómero bajo la acción de fuerzas mecánicas, por lo tanto con el marco teórico desarrollado a lo largo de este trabajo, es posible plantear un proyecto que acople la relación entre esfuerzos mecánicos y el comportamiento óptico del sistema. Con este objetivo se plantearán las ecuaciones de Maxwell del sistema, utilizando el formalismo desarrollado en este capítulo para definir la respuesta dieléctrica del sistema, dependiendo de la orientación del director.

# Capítulo 6

## Matriz de Transferencia

Como se ha mencionado previamente, el propósito del presente trabajo es determinar los espectros de reflectancia y transmitancia, de ondas electromagnéticas circularmente polarizadas para una muestra de LCE, en presencia de un dopaje metálico, con dicho propósito deben ser resueltas las ecuaciones de Maxwell en un medio quiral con condiciones de frontera adecuadas. A lo largo de este capítulo se estudiará el planteamiento de estas ecuaciones para un medio quiral y será propuesto un método adecuado para su resolución desarrollado por otros autores para medios quirales.

### 6.1 Ecuaciones de Maxwell en medios quirales

Para la propagación de ondas electromagnéticas en un medio quiral, como lo es un elastómero colestérico, cobran importancia las componentes transversales de los campos electromagnéticos con respecto al eje óptico del medio[53]. En este caso, es conveniente escribir a continuación las ecuaciones de Maxwell en la representación de Marcuvitz-Schwinger

$$\frac{d}{dz}\boldsymbol{\psi}(z, k, \theta, \omega) = i\mathbf{M}(z, k, \theta, \omega) \cdot \boldsymbol{\psi}(z, k, \theta, \omega), \quad (6.1)$$

donde  $\boldsymbol{\psi}(z, k, \theta, \omega)$  es un vector columna de 4 componentes que contiene las componentes transversales de los campos, dado por la expresión

$$\boldsymbol{\psi}(z, k, \theta, \omega) = \begin{pmatrix} E_x(z, k, \theta, \omega) \\ E_y(z, k, \theta, \omega) \\ H_x(z, k, \theta, \omega) \\ H_y(z, k, \theta, \omega) \end{pmatrix}, \quad (6.2)$$

donde  $k$  es el número de onda,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la onda electromagnética y  $\omega$  es la frecuencia de la onda incidente. Es importante mencionar que la deducción detallada de las ecuaciones anteriores a partir de las ecuaciones de Maxwell y de las ecuaciones constitutivas correspondientes se mostrará en la sección 7.2.

Existe un matrizante (matriz función de variables) que permite hallar la solución al problema de valores en la frontera denotada por  $\mathbf{U}(z, k, \theta, \omega)$ , que cumple la relación

$$\boldsymbol{\psi}(z, k, \theta, \omega) = \mathbf{U}(z, k, \theta, \omega) \cdot \boldsymbol{\psi}(0, k, \theta, \omega), \quad (6.3)$$

el cual es solución a la ecuación diferencial

$$\frac{d}{dz}\mathbf{U}(z, k, \theta, \omega) = i\mathbf{M}(z, k, \theta, \omega) \cdot \mathbf{U}(z, k, \theta, \omega), \quad (6.4)$$

solo un valor de frontera del matrizante se requiere para determinarlo de manera única, y corresponde a  $\mathbf{U}(0, k, \theta, \omega) = \mathbf{I}$ .

## 6.2 Transformación de Oseen

Para resolver analíticamente solo en caso de incidencia a lo largo del eje quiral las ecuaciones diferenciales que gobiernan la propagación de ondas electromagnéticas en medios con simetría quiral, comunmente se realiza un cambio en el sistema de referencia cartesiano, a otro que imite la orientación de las moléculas dentro del medio quiral; en este sistema de referencia un cristal líquido colestérico parece ser un medio uniaxial y homogéneo. A esta transformación de sistema de referencia se le conoce como la transformación de Oseen y está dada por la matriz de  $4 \times 4$

$$\mathbf{R}(z) = \begin{pmatrix} \cos \phi(z) & \sin \phi(z) & 0 & 0 \\ -\sin \phi(z) & \cos \phi(z) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \phi(z) & \sin \phi(z) \\ 0 & 0 & -\sin \phi(z) & \cos \phi(z) \end{pmatrix}, \quad (6.5)$$

donde  $\phi(z)$  representa el ángulo que forman los mesógenos que componen el cristal líquido colestérico con el eje  $z$ .

El vector columna  $\psi(z, k, \theta, \omega)$  se transforma como

$$\psi'(z, k, \theta, \omega) = \mathbf{R}(-z/q) \cdot \psi(z, k, \theta, \omega) \quad (6.6)$$

Como consecuencia del cambio de sistema de referencia la ecuación (6.1) se transformará en la ecuación

$$\frac{d}{dz} \psi'(z, k, \theta, \omega) = i\mathbf{M}'(z, k, \theta, \omega) \cdot \psi'(z, k, \theta, \omega), \quad (6.7)$$

y el matrizante  $\mathbf{U}'(z, k, \theta, \omega)$  cumple la ecuación diferencial

$$\frac{d}{dz} \mathbf{U}'(z, k, \theta, \omega) = i\mathbf{M}'(z, k, \theta, \omega) \cdot \mathbf{U}'(z, k, \theta, \omega), \quad (6.8)$$

con la condición  $\mathbf{U}'(0, k, \theta, \omega) = \underline{\mathbf{I}}$ .

## 6.3 Matriz de transferencia

El método de la matriz de transferencia es un método utilizado en óptica y acústica para analizar la propagación de ondas electromagnéticas o acústicas a través de un medio estratificado.

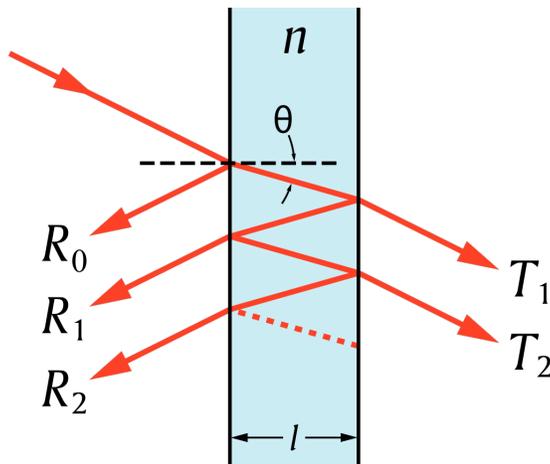


Figura 6.1: Representación de reflectancia y transmitancia de una onda al atravesar un medio de espesor  $l$ , con índice de refracción  $n$ .

Como se muestra en la figura [27, 54] el medio estratificado es una multicapa en la que ocurre reflexión y transmisión de una onda en las fronteras, que incide con ángulo  $\theta$ . El método se encuentra sustentado en las condiciones de frontera para el campo eléctrico al cruzar una frontera hacia la siguiente. Por lo tanto si se conoce el campo eléctrico, se puede obtener el campo al atravesar el medio, mediante una operación de matrices; un medio compuesto por varias capas puede ser representado por una matriz que es resultado del producto de la matriz asociada a cada capa. Finalmente, se calculan los coeficientes de reflexión y transmisión por medio de la matriz global del medio estratificado.

A manera de ejemplo, se mostrará como se aplica el método de la matriz de transferencia al problema de la incidencia normal de una onda electromagnética como se muestra en la Figura 5.2, con frecuencia dada, a través de distintas capas de un medio estratificado. En la región (i) de la Figura 5.2 se muestra una onda incidente y una onda reflejada, por lo tanto la solución a las ecuaciones de Maxwell en esta región corresponde a la superposición de ondas viajando hacia la izquierda y a la derecha del medio estratificado, la cual está dada por

$$E(z) = E_I \exp(ikz) + E_R \exp(-ikz), \quad (6.9)$$

$$H(z) = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} (E_I \exp(ikz) - E_R \exp(-ikz)). \quad (6.10)$$

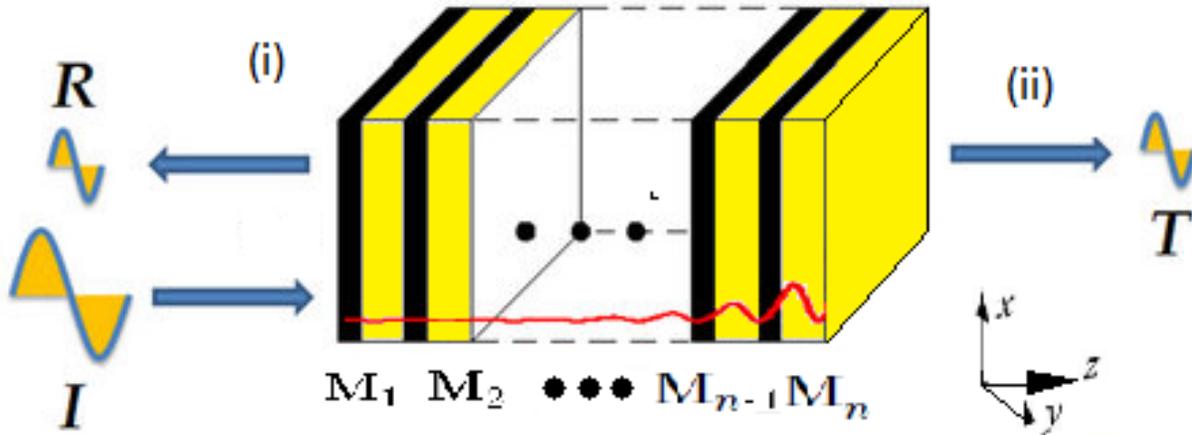


Figure 6.2: Esquema de las rebanadas muy delgadas mediante las cuales se aproxima la matriz de transferencia de un sistema, cuando incide una onda electromagnética de manera perpendicular a la superficie

En este caso el vector que define al campo electromagnético se representa como  $\psi(z) = \begin{pmatrix} E(z) \\ H(z) \end{pmatrix}$ . Esta representación es útil para estudiar la propagación de la onda electromagnética una distancia  $L$  por medio de la matriz  $\mathbf{U}$  dada por

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \cos kL & i\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \sin kL \\ \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \sin kL & \cos kL \end{pmatrix}, \quad (6.11)$$

ya que se puede mostrar que

$$\psi(z + L) = \mathbf{U} \cdot \psi(z). \quad (6.12)$$

Dicha matriz puede representar la propagación a través de una capa con  $k$  el número de onda en el medio y  $L$  el espesor de la capa. Si el sistema está formado por  $n$  capas como se muestra en la Figura 5.2, la matriz

de transferencia del sistema estará formada por los productos de cada una de las matrices  $\mathbf{M}_j$  asociadas a la  $j$ -ésima capa, entonces  $\mathbf{U}_s = \mathbf{U}_n \cdot \mathbf{U}_{n-1} \cdots \mathbf{U}_1$ .

Para determinar la reflectancia y transmitancia de la estructura de capas se requiere plantear el campo electromagnético en la región (i) de la Figura 5.2, de forma análoga a la ecuación (6.9) como

$$E_L(z) = E_0 \exp(\imath k_L z) + r E_0 \exp(-\imath k_L z), \quad (6.13)$$

donde  $r$  es la amplitud del coeficiente de reflectancia de la estructura,  $k_L$  es el número de onda en la región (i). En la región (ii) de la citada figura la solución es una onda viajando hacia la derecha, dada por

$$E_R(z) = t E_0 \exp(\imath k_R z), \quad (6.14)$$

donde  $t$  es la amplitud de transmitancia y  $k_R$  es el número de onda en la región (ii). Por lo tanto se puede resolver la ecuación

$$\psi(z_R) = \mathbf{U} \cdot \psi(\mathbf{0}), \quad (6.15)$$

donde los coeficientes  $t$  y  $r$  pueden determinarse en términos de los elementos de la matriz de transferencia.

### 6.3.1 Matriz de transferencia en medios quirales

La matriz de transferencia para un medio quiral de espesor  $L$  es la matriz nombrada como  $\mathbf{U}(L, k, \theta, \omega)$ , debido a que cumple la relación

$$\psi(L, k, \theta, \omega) = \mathbf{U}(L, k, \theta, \omega) \cdot \psi(0, k, \theta, \omega), \quad (6.16)$$

lo cual puede determinarse a partir de la ecuación (6.3), por lo tanto dicha matriz tiene características de la matriz de transferencia definida anteriormente.

Dada la periodicidad de la estructura de los cristales líquidos colestéricos puede ser más sencillo el cálculo de la matriz de transferencia. Pues esta cumple

$$\mathbf{M}'(z + 2mq, k, \theta, \omega) = \mathbf{M}'(z, k, \theta, \omega), \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad (6.17)$$

debido a su periodicidad, dicho matrizante cumple las condiciones del teorema de Floquet-Lyapunov el cual enuncia

**Teorema 1.** *El matrizante de un sistema de ecuaciones diferenciales de la forma*

$$\frac{dX}{dt} = \mathbf{A}(t)X$$

*con periodicidad  $T$  puede ser expresado de la forma*

$$X(t) = \mathbf{F}(t) \exp(t\mathbf{K})$$

*donde  $\mathbf{F}(t)$  es una matriz de  $n \times n$  con periodicidad  $T$ , tal que  $\mathbf{F}(0) = \mathbf{I}$  y  $\mathbf{K}$  es una matriz constante de  $n \times n$ .*

La matriz de transferencia en el sistema de referencia de Oseen dada la periodicidad cumplirá la relación

$$\mathbf{U}'(2mq, k, \theta, \omega) = [\mathbf{U}'(2q, k, \theta, \omega)]^m, \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad (6.18)$$

por lo tanto la matriz de transferencia puede calcularse como

$$\mathbf{U}(L, k, \theta, \omega) = \mathbf{R}(L/q) \mathbf{U}'(L - 2m_L q, k, \theta, \omega) [\mathbf{U}'(2q, k, \theta, \omega)]^{m_L} \quad (6.19)$$

donde  $m_L$  es el mayor entero menor o igual que  $L/2q$ .

Para el caso de propagación axial de ondas electromagnéticas en un medio quiral, la matriz  $\mathbf{M}'(z, 0, \theta, \omega)$  es independiente de  $z$  y solo será función de la frecuencia de la onda incidente  $\mathbf{A}'(\omega)$ , por lo tanto la ecuación (6.7), se simplifica como

$$\frac{d}{dz} \psi'(z, 0, \theta, \omega) = \imath \mathbf{A}'(\omega) \cdot \psi'(z, 0, \theta, \omega), \quad (6.20)$$

en este caso la matriz de transferencia está dada por

$$\mathbf{U}(L, 0, \theta, \omega) = \imath \mathbf{R}(L/q) \cdot \exp(\imath \mathbf{A}'(\omega)L). \quad (6.21)$$

En el caso de propagación no axial, la matriz  $\mathbf{M}'(z, k, \theta, \omega)$  el matrizante no es independiente de  $z$ , por lo tanto una manera de obtener la matriz de transferencia es por medio de la división del elastómero colestérico en intervalos uniformes. Se considera que el elastómero está formado por  $N_{sl}$  rebanadas delgadas, cada una de espesor  $\Delta z = L/N_{sl}$  de propiedades dieléctricas uniformes.

Por lo tanto se requiere una selección de puntos  $z_\ell$  ( $0 \leq \ell \leq N_{sl}$ ), tal que  $z_{\ell+1} - z_\ell = \Delta z$  y  $z_0 = 0$ . Con dichas condiciones, la ecuación (6.8) permite obtener una expresión para la matriz de transferencia

$$\mathbf{U}'(z_{\ell+1}, k, \theta, \omega) \approx \exp \left[ \imath \mathbf{M}' \left( \frac{z_\ell + z_{\ell+1}}{2}, k, \theta, \omega \right) \Delta z \right] \mathbf{U}'(z_\ell, k, \theta, \omega) \quad (6.22)$$

La matriz de transferencia para el medio completo puede calcularse por medio de la expresión

$$\begin{aligned} \mathbf{U}'(z_{N_{sl}}, k, \theta, \omega) \approx & \exp \left[ \imath \mathbf{M}' \left( \frac{z_{N_{sl}-1} + z_{N_{sl}}}{2}, k, \theta, \omega \right) \Delta z \right] \exp \left[ \imath \mathbf{M}' \left( \frac{z_{N_{sl}-2} + z_{N_{sl}-1}}{2}, k, \theta, \omega \right) \Delta z \right] \cdots \\ & \cdots \exp \left[ \imath \mathbf{M}' \left( \frac{z_1 + z_2}{2}, k, \theta, \omega \right) \Delta z \right] \exp \left[ \imath \mathbf{M}' \left( \frac{z_0 + z_1}{2}, k, \theta, \omega \right) \Delta z \right]. \end{aligned} \quad (6.23)$$

El valor de  $\Delta z$  debe ser elegido cuidadosamente, ya que si se eligen valores muy grandes para esta cantidad, se puede perder bastante precisión en el cálculo de la matriz; por otro lado, valores muy pequeños pueden llevar a tiempos de cálculo muy grandes. Deben por lo tanto probarse distintos valores para  $\Delta z$ , hasta que la matriz de transferencia converja de manera satisfactoria.

Por medio de este método como se ha mencionado anteriormente, es posible determinar los coeficientes de reflectancia y transmitancia de un medio quiral, lo cual será muy útil para el objetivo de este trabajo, ya que por medio de un método numérico relativamente simple, es posible determinar las propiedades ópticas del sistema planteado.

## Capítulo 7

# Transmitancias y reflectancias de ondas electromagnéticas en LCE

A lo largo de este capítulo se lleva a cabo la presentación del proyecto propuesto se muestran los avances obtenidos como fruto de la investigación desarrollada, así como la unión de todo el marco teórico del presente trabajo

### 7.1 Objetivos

El objetivo del proyecto de doctorado es determinar de manera teórica de los espectros de reflectancia y transmitancia circulares copolarizadas y de polarización cruzada, que se observan cuando un haz electromagnético atraviesa una placa de elastómero colestérico dopada con nanoesferas metálicas, que es sometida a esfuerzos tanto perpendiculares como paralelos al eje de la hélice colestérica. Se analiza específicamente un elastómero cristalino líquido que consiste en un esqueleto construido por una cadena de siloxano que reacciona con 90 mol% de grupos mesogénicos, formado por una mezcla del nemático 4-pentilfenil-4'-(4-buteneoxi)benzoato (PBB) y pentanoato de colesterol (ChP), que se encuentran en proporción 4:1; se añade además 10% de grupos entrelazadores flexibles de 1,4di(11-undeceneoxi)benceno (di-11UB), la estructura química del compuesto se presenta en la Figura 5.1. La estructura mostrada es dopada por esferas de plata con dimensiones de nanómetros en distintas concentraciones, pero menores o iguales al 1%, para el LCE analizado, los parámetros del material son  $p = 428nm$ ,  $\epsilon_{\perp} = 1.91$ ,  $\epsilon_{\parallel} = 2.22$  y  $\mu = 1$ .

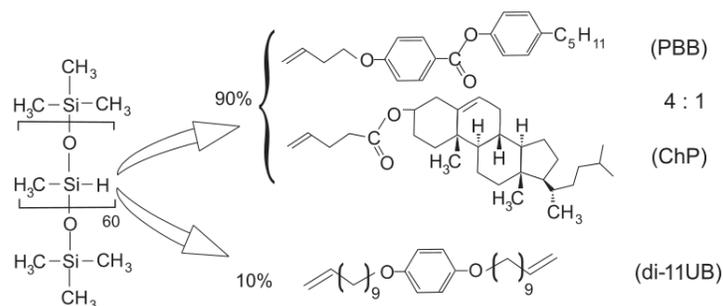


Figura 7.1: Composición química de la red colestérica[56].

## 7.2 Modelo de acoplamiento mecánico óptico en LCE colestéricos

Se han realizado estudios para los espectros de reflectancia y transmitancia de un elastómero colestérico dopado por esferas de plata para deformaciones a lo largo del eje de la hélice, para ondas incidiendo normalmente con respecto de la frontera del elastómero[14]. En este trabajo se presenta el planteamiento del problema de la determinación de los espectros para incidencia oblicua en el medio dopado para deformaciones a lo largo del eje de la hélice y deformaciones transversales a éste, como parte de los avances desarrollados, se presenta la forma en que el problema debe de ser resuelto para ambos sistemas.

### 7.2.1 Deformaciones transversales al eje de la hélice

Como se demostró en el capítulo 5, cuando un LCE es sometido a deformaciones transversales al eje de la hélice, el ángulo formado por el director es dependiente del esfuerzo. Para calcular los ángulos de rotación del vector director se requiere el valor del parámetro de anisotropía elástica para el elastómero, el valor para el material analizado es  $r = 1.16$ . El sistema es equivalente al que se muestra en la Figura 7.2 (a), donde se muestra un LCE libre de esfuerzos con dopaje de esferas de plata; el director forma un ángulo  $\phi_0$ , sobre la placa de elastómero inciden de manera oblicua con respecto de la frontera del elastómero, ondas electromagnéticas circularmente polarizadas con ángulo  $\theta$  con respecto del eje de la hélice. En la Figura 7.2 (b) se observa que el director en cada posición, realiza una rotación, cuando el sistema es deformado en la dirección  $x$ , transversal al eje de la hélice.

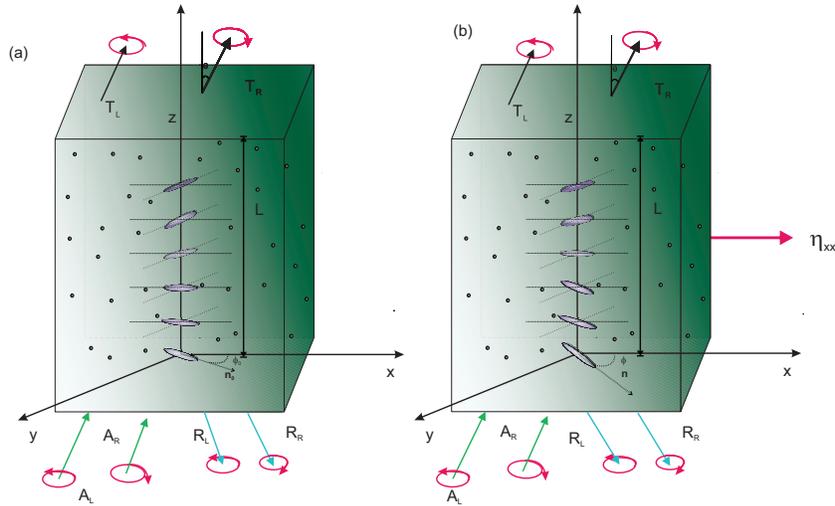


Figura 7.2: Incidencia oblicua de ondas electromagnéticas en una placa de elastómero, deformado en dirección transversal al eje de la hélice.

El ángulo que forma el director en cada posición se muestra en la Figura 5.3, como se mencionó en el capítulo 5, el comportamiento del director depende de la deformación del elastómero, que para este caso  $\eta_c \approx 1.04424$ , que como se mencionó en el capítulo 5 puede calcularse a partir de la razón de anisotropía como  $\eta_c \approx r^{7/24}$ .

En la Figura 7.3 se observa de manera cualitativa, el mismo comportamiento del director mostrado en la Figura 5.7, en este caso para una deformación  $\eta < \eta_c$ , se observa que existen dos estados de rotación entre los intervalos  $0 < \phi(z) < \pi/2$  y  $\pi/2 < \phi(z) < \pi$ , tal como en la gráfica observada previamente en la sección 5.6 en la Figura 5.7, además para  $\eta > \eta_c$  se observa que tal separación no existe y sólo se puede observar un estado de rotación posible para los directores.

Para determinar los espectros de reflectancia y transmitancia, es necesario plantear las ecuaciones de Maxwell en medios materiales y en unidades electrostáticas para el sistema, que corresponde a un medio

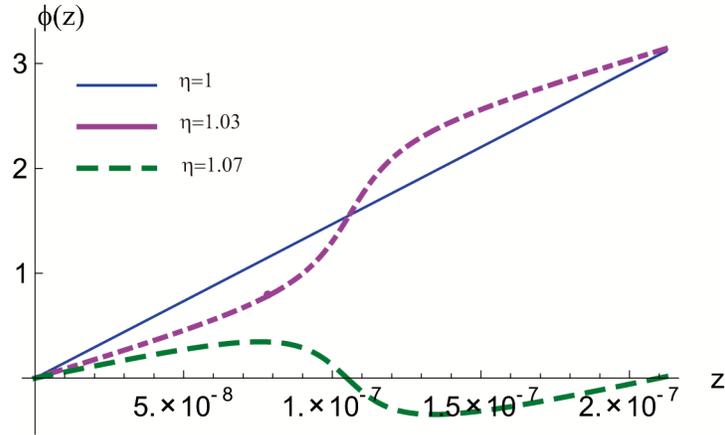


Figura 7.3: Ángulo  $\phi(z)$  formado por el director con el eje  $x$ , para el elastómero sin deformar  $\eta = 1$ , para una deformación menor a la deformación característica  $\eta = 1.03$  y para una deformación mayor a la característica  $\eta = 1.07$  para  $r = 1.16$ .

uniaxial, en ausencia de fuentes,

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (7.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (7.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (7.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (7.4)$$

en este caso se cumple la relación constitutiva  $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})$ , donde

$$\epsilon = \epsilon_{\perp} \mathbb{I} + \epsilon_{\parallel} \hat{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{n}},$$

con  $\hat{\mathbf{n}}$  el vector director de las moléculas mesogénicas. Es necesario encontrar la solución en 3 regiones distintas, mostradas en la Figura 7.4.

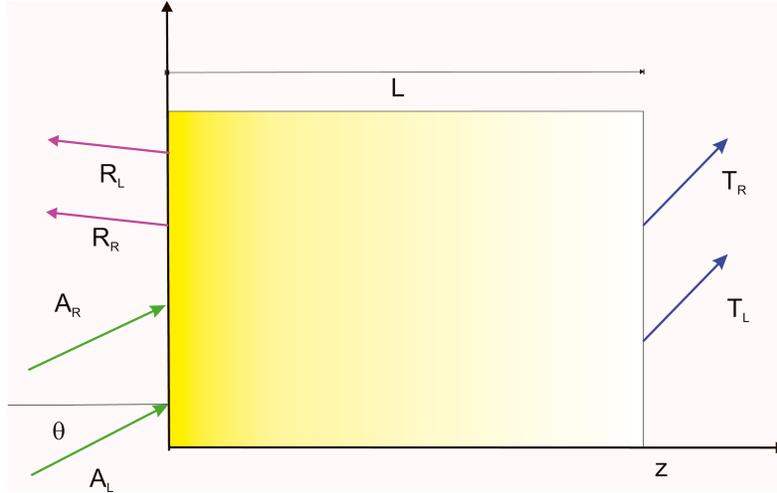


Figure 7.4: Esquema de placa de elastómero

A la izquierda de la placa de elastómero corresponde la región  $z < 0$ , donde solo hay ondas en el vacío, la región  $0 < z < L$ , donde  $L$  es la longitud de la placa de elastómero, finalmente la región a la derecha de la placa  $z > L$ .

Para la región  $z < 0$  los campos corresponden a los de ondas electromagnéticas polarizadas circularmente en sentido izquierdo y derecho, dadas por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = (A_R \mathbf{n}_{-1} + A_L \mathbf{n}_{+1}) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + (R_R \mathbf{n}_{-2} + R_L \mathbf{n}_{+2}) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}}, \quad (7.5)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu_0 \omega} [\mathbf{k}_1 \times (A_R \mathbf{n}_{-1} + A_L \mathbf{n}_{+1}) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{k}_2 \times (R_R \mathbf{n}_{-2} + R_L \mathbf{n}_{+2}) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}}], \quad (7.6)$$

donde  $\omega$  denota a la frecuencia de las ondas electromagnéticas,  $\mathbf{k}_i = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}} - (-1)^i k_z$  con  $(i = 1, 2)$ , corresponde al vector de onda hacia adelante o atrás  $A_{L,R}$  son las amplitudes de las ondas incidentes con polarización circular izquierda y derecha respectivamente,  $R_{L,R}$  son las amplitudes de las ondas reflejadas. Los vectores de las ondas polarizadas circularmente están dados por

$$\mathbf{n}_{\pm j} = \frac{(-1)^{j+1}}{\sqrt{2}} \left( \frac{[\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}_j] \times \mathbf{k}_j}{|\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}_j| k_j} \pm i \frac{\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}_j}{|\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}_j|} \right) \quad (7.7)$$

$j = 1, 2$  donde  $\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}_j$  y  $[\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}_j] \times \mathbf{k}_j$  forman una base para  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  con polarización lineal, mientras que los vectores  $\mathbf{n}_{+1}$  y  $\mathbf{n}_{-1}$  corresponden a la base para una onda incidente con polarización circular. Análogamente  $\mathbf{n}_{+2}$  y  $\mathbf{n}_{-2}$  forman una base para los estados de polarización de una onda reflejada.

Las ondas transmitidas para la región  $z > L$  están representadas por las expresiones

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = (T_R \mathbf{n}_{-1} + T_L \mathbf{n}_{+1}) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + (B_R \mathbf{n}_{-2} + B_L \mathbf{n}_{+2}) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}}, \quad (7.8)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu_0 \omega} [\mathbf{k}_1 \times (T_R \mathbf{n}_{-1} + T_L \mathbf{n}_{+1}) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{k}_2 \times (B_R \mathbf{n}_{-2} + B_L \mathbf{n}_{+2}) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}}], \quad (7.9)$$

donde  $T_{R,L}$  son las amplitudes de transmisión y  $B_{R,L}$  son las amplitudes incidentes del lado derecho, en este caso  $B_R = B_L = 0$ , ya que no hay ondas reflejadas en la región  $z > L$ .

Se construye el vector  $\phi(z)$ , formado por las componentes transversales de los campos eléctrico y magnético, el cual fue definido en el capítulo anterior

$$\phi(z) = \begin{pmatrix} E_x(z) \\ E_y(z) \\ B_x(z) \\ B_y(z) \end{pmatrix}. \quad (7.10)$$

De la continuidad de las componentes transversales de los campos, se deduce que  $\phi(z)$ , que puede ser expresada como

$$\phi(0) = Q \begin{pmatrix} A_L \\ R_L \\ A_R \\ R_R \end{pmatrix}; \quad \phi(L) = \mathbf{A}(L) \cdot Q \begin{pmatrix} T_L \\ 0 \\ T_R \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7.11)$$

al sustituir las condiciones de frontera (7.11) dentro de las ecuaciones de Maxwell (7.5),(7.6),(7.8) y (7.9) se obtienen expresiones para las matrices  $\mathbf{Q}$  y  $\mathbf{A}$  donde

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{k_x^2 + k_y^2}} \begin{pmatrix} \frac{-ik_k y + k_x k_z}{k} & \frac{ik_k y + k_x k_z}{k} & \frac{ik_k y + k_x k_z}{k} & \frac{-ik_k y + k_x k_z}{k} \\ \frac{ik_k x + k_y k_z}{k} & \frac{-ik_k x + k_y k_z}{k} & \frac{-ik_k x + k_y k_z}{k} & \frac{ik_k x + k_y k_z}{k} \\ \frac{-k_y k + ik_x k_z}{k} & \frac{k_y k - ik_x k_z}{k} & \frac{-k_y k + ik_x k_z}{k} & \frac{k_y k + ik_x k_z}{k} \\ \frac{k_x k - ik_y k_z}{\mu_0 \omega} & \frac{-k_x k + ik_y k_z}{\mu_0 \omega} & \frac{k_x k + ik_y k_z}{\mu_0 \omega} & \frac{-k_x k + ik_y k_z}{\mu_0 \omega} \end{pmatrix}, \quad (7.12)$$

con  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ , además

$$\mathbf{A}(L) = \begin{pmatrix} e^{ik_z L} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-ik_z L} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{ik_z L} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-ik_z L} \end{pmatrix}. \quad (7.13)$$

Como se mencionó en el capítulo anterior, las ondas fuera de la placa y en la región interior, pueden ser conectadas por medio de la llamada matriz de transferencia. De acuerdo con la ecuación 6.16, si  $\mathbf{U}$  corresponde a la matriz asociada a la placa de elastómero, entonces tiene la propiedad  $\psi(L) = \mathbf{U} \cdot \psi(0)$ , donde  $\psi(z)$  es un vector análogo al vector  $\phi(z)$  para la región interior del elastómero, la naturaleza de este vector será presentada posteriormente con mayor detalle, sin embargo, puede determinarse que  $\mathbf{U}$  juega el papel de conectar todas las regiones del sistema. Esta propiedad se basa en el hecho de que el tetravector  $\psi$ , debe ser continuo a través de la frontera entre dos medios, ya que por construcción, está formado por las componentes tangenciales de los campos  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$ , los cuales se puede demostrar que son continuos a partir de las ecuaciones de Maxwell[39]. Las amplitudes de las ondas electromagnéticas reflejadas y transmitidas se relacionan por medio de la matriz  $\mathbf{T}(z)$  mediante

$$\begin{pmatrix} T_L \\ 0 \\ T_R \\ 0 \end{pmatrix} = \mathbf{T}(z) \begin{pmatrix} A_L \\ R_L \\ A_R \\ R_R \end{pmatrix}, \quad (7.14)$$

al sustituir las condiciones de frontera de la ecuación (7.11) se obtiene

$$\mathbf{T}(L) = \mathbf{A}^{-1}(L) \cdot \mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{Q}. \quad (7.15)$$

En términos de las amplitudes de las ondas incidentes que pueden obtener las amplitudes de las ondas reflejadas y transmitidas de la siguiente forma

$$\begin{pmatrix} T_L \\ R_L \\ T_R \\ R_R \end{pmatrix} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} A_L \\ 0 \\ A_R \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7.16)$$

donde  $\mathbf{S}$  denota la matriz de dispersión (scattering), cuyas componentes son

$$\begin{pmatrix} T_L \\ R_L \\ T_R \\ R_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{LL} & S_{12} & t_{LR} & S_{14} \\ r_{LL} & S_{22} & r_{LR} & S_{24} \\ t_{LR} & S_{23} & t_{RR} & S_{34} \\ r_{LR} & S_{24} & r_{LR} & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_L \\ 0 \\ A_R \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7.17)$$

en este caso los elementos  $S_{i2}$  y  $S_{i4}$  con  $i = 1, 2, 3, 4$ , no son necesarios, dado que no existen ondas incidiendo en la región  $z > L$ ,  $|t_{nm}|^2$  y  $|r_{nm}|^2$ , con  $n, m = R, L$ , corresponden a los coeficientes de reflexión y transmisión; cuando  $n = m$ , el coeficiente es conocido como copolarizado, si  $n \neq m$  es el coeficiente de polarización cruzada.

Es necesario además, determinar el comportamiento de las ondas al interior del elastómero, con el objetivo de determinar la matriz  $\mathbf{U}$ , que permite el cálculo de los coeficientes de reflexión y transmisión. Con esta finalidad se plantean las ecuaciones de Maxwell en el interior del elastómero dadas por las ecuaciones (7.1), (7.2), (7.3) y (7.4). Dado que  $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})$ , y además el campo eléctrico está dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} E_x(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \\ E_y(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \\ E_z(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \end{pmatrix}, \quad (7.18)$$

y el campo magnético por

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} H_x(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \\ H_y(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \\ H_z(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \end{pmatrix}, \quad (7.19)$$

dado que el medio es uniaxial y el elastómero está dopado por nanoesferas de plata, es necesario utilizar el modelo de respuesta dieléctrica desarrollado en el capítulo 3, para medios uniaxiales anisotrópicos. Por lo tanto el tensor dieléctrico del sistema es

$$\epsilon^e = \epsilon_{\perp}^e(\omega)\mathbb{I} + \epsilon_{\parallel}^e(\omega)\hat{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{n}}, \quad (7.20)$$

donde

$$\epsilon_{\perp}^e(\omega) = \epsilon_{\perp} \left[ 1 + \frac{f}{\epsilon_{\perp}/[\epsilon_m(\omega) - \epsilon_{\perp}] + (1-f)/3} \right], \quad (7.21)$$

$$\epsilon_{\parallel}^e(\omega) = \epsilon_{\parallel} \left[ 1 + \frac{f}{\epsilon_{\parallel}/[\epsilon_m(\omega) - \epsilon_{\parallel}] + (1-f)/3} \right], \quad (7.22)$$

donde  $\epsilon_{\perp}$  y  $\epsilon_{\parallel}$ , corresponden a la respuesta dieléctrica efectiva del elastómero dopado con nanoesferas metálicas, en direcciones perpendiculares y paralelas del material anfitrión respectivamente;  $\epsilon_m(\omega)$  es la respuesta de las inclusiones dada por el modelo de Drude de la ecuación (4.16).

Como se muestra en la ecuación (7.20), la respuesta dieléctrica del elastómero depende de la orientación del vector director  $\hat{\mathbf{n}}$ , como se mencionó en el capítulo 5 la orientación del director puede modificarse si la placa de elastómero es deformada, así como de la magnitud de la deformación.

Como se mencionó en el capítulo 5 el director asociado a una deformación transversal es  $\hat{\mathbf{n}} = \{\cos \phi, \sin \phi, 0\}$ , por lo tanto, el tensor dieléctrico es

$$\epsilon^e = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}^e(\omega) + \epsilon_a^e(\omega) \cos^2 \phi & \epsilon_a^e(\omega) \sin \phi \cos \phi & 0 \\ \epsilon_a^e(\omega) \sin \phi \cos \phi & \epsilon_{\perp}^e(\omega) + \epsilon_a^e(\omega) \sin^2 \phi & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp}^e(\omega) \end{pmatrix} \quad (7.23)$$

donde  $\epsilon_a^e(\omega) = \epsilon_{\parallel}^e(\omega) - \epsilon_{\perp}^e(\omega)$ .

Las ecuaciones de Maxwell para los campos de las ecuaciones (7.21) y (7.22) se plantean como

$$\frac{\partial E_z(\mathbf{r})}{\partial y} - \frac{\partial E_y(\mathbf{r})}{\partial z} = i\omega\mu_0 H_x(\mathbf{r}), \quad (7.24)$$

$$\frac{\partial E_x(\mathbf{r})}{\partial z} - \frac{\partial E_z(\mathbf{r})}{\partial x} = i\omega\mu_0 H_y(\mathbf{r}), \quad (7.25)$$

$$\frac{\partial E_y(\mathbf{r})}{\partial x} - \frac{\partial E_x(\mathbf{r})}{\partial y} = i\omega\mu_0 H_z(\mathbf{r}), \quad (7.26)$$

$$\frac{\partial H_z(\mathbf{r})}{\partial y} - \frac{\partial H_y(\mathbf{r})}{\partial z} = -i\omega\epsilon_0 ((\epsilon_{\perp}^e(\omega) + \epsilon_a^e(\omega) \cos^2 \phi) E_x(\mathbf{r}) + \epsilon_a^e(\omega) \sin \phi \cos \phi E_y(\mathbf{r})), \quad (7.27)$$

$$\frac{\partial H_x(\mathbf{r})}{\partial z} - \frac{\partial H_z(\mathbf{r})}{\partial x} = -i\omega\epsilon_0 (\epsilon_a^e(\omega) \sin \phi \cos \phi E_x(\mathbf{r}) + (\epsilon_{\perp}^e(\omega) + \epsilon_a^e(\omega) \sin^2 \phi) E_y(\mathbf{r})), \quad (7.28)$$

$$\frac{\partial H_y(\mathbf{r})}{\partial x} - \frac{\partial H_x(\mathbf{r})}{\partial y} = -i\omega\epsilon_0 \epsilon_{\perp}^e(\omega) E_z(\mathbf{r}). \quad (7.29)$$

Dado que no existe dependencia en  $x, y$  de los coeficientes asociados a las ecuaciones diferenciales, puede proponerse una solución de la forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(z)e^{i(k_x x + k_y y)}, \quad (7.30)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}(z)e^{i(k_x x + k_y y)}, \quad (7.31)$$

con esta solución, las ecuaciones de Maxwell solo dependerán de las amplitudes y se construye un vector de 4 componentes  $\boldsymbol{\psi}(\mathbf{r})$ , mencionado anteriormente formado por las componentes transversales de los campos electromagnéticos. Al construir el vector mencionado, las ecuaciones de Maxwell pueden expresarse como

$$\frac{d}{dz} \boldsymbol{\psi}(z) = -i\mathbf{M}(z) \cdot \boldsymbol{\psi}(z), \quad (7.32)$$

donde

$$\boldsymbol{\psi}(z) = \begin{pmatrix} E_x(z) \\ E_y(z) \\ H_x(z) \\ H_y(z) \end{pmatrix} \quad (7.33)$$

y

$$\mathbf{M}(z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{k_x k_y}{\rho \epsilon_{zz}^e} & \frac{k_x^2}{\rho \epsilon_{zz}^e} - \zeta \\ 0 & 0 & \zeta - \frac{k_y^2}{\rho \epsilon_{zz}^e} & \frac{k_x k_y}{\rho \epsilon_{zz}^e} \\ \frac{k_x k_y}{\zeta} + \rho \epsilon_{yx}^e & \rho \epsilon_{yy}^e - \frac{k_x^2}{\zeta} & 0 & 0 \\ \frac{k_y^2}{\zeta} - \rho \epsilon_{xx}^e & -\frac{k_x k_y}{\zeta} - \rho \epsilon_{xy}^e & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7.34)$$

donde  $\rho = \epsilon_0 \omega$  y  $\zeta = \mu_0 \omega$ ,  $k_i$  ( $i = x, y$ ); representan las componentes del vector de onda y  $\epsilon_{nm}^e$  ( $n, m = x, y$ ), representan los elementos del tensor dieléctrico para el medio híbrido, la representación desarrollada de las ecuaciones de Maxwell es llamada la representación de Marcuvitz-Schwinger.

Para resolver esta ecuación diferencial se lleva a cabo un cambio de sistema de referencia a uno que gira con el director, esta transformación de sistema de referencia es conocido como la transformada de Oseen; la transformación se efectúa mediante una rotación con respecto al eje  $z$  en sentido inverso a la que sigue el vector director del colestérico. Se introduce la variable  $\varphi(z) = \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\psi}(z)$ , donde  $\mathbf{G}$  representa una rotación en el plano  $xy$ , que es el plano ortogonal al eje de la hélice, para el campo eléctrico y el campo magnético, por lo tanto  $\boldsymbol{\psi}(z) = \mathbf{G}^{-1}\varphi(z)$ , dada esta representación la derivada se puede escribir como

$$\frac{d\boldsymbol{\psi}}{dz} = \frac{d\mathbf{G}^{-1}}{dz}\varphi(z) + \mathbf{G}^{-1}\frac{d\varphi(z)}{dz}, \quad (7.35)$$

al sustituir en la ecuación (7.32) se obtiene

$$\frac{d\mathbf{G}}{dz}\varphi(z) + \mathbf{G}^{-1}\frac{d\varphi(z)}{dz} = -\imath\mathbf{M}(z)\mathbf{G}^{-1}\varphi(z) \quad (7.36)$$

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos\phi(z) & \sin\phi(z) & 0 & 0 \\ -\sin\phi(z) & \cos\phi(z) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\phi(z) & \sin\phi(z) \\ 0 & 0 & -\sin\phi(z) & \cos\phi(z) \end{pmatrix} \quad (7.37)$$

por lo tanto

$$\frac{d\varphi(z)}{dz} = \left( -\imath\mathbf{G}\mathbf{M}(z)\mathbf{G}^{-1} - \mathbf{G}\frac{d\mathbf{G}^{-1}}{dz} \right) \varphi(z) \quad (7.38)$$

el resultado del producto  $\mathbf{R}\frac{d\mathbf{R}^{-1}}{dz}$  es

$$\mathbf{G}\frac{d\mathbf{G}^{-1}}{dz} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{d\phi}{dz} & 0 & 0 \\ -\frac{d\phi}{dz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{d\phi}{dz} \\ 0 & 0 & -\frac{d\phi}{dz} & 0 \end{pmatrix}, \quad (7.39)$$

y se introduce a  $\mathbf{M}'(z) = \imath\mathbf{G}\mathbf{M}(z)\mathbf{G}^{-1} + \mathbf{G}\frac{d\mathbf{G}^{-1}}{dz}$ , que tiene la forma

$$\mathbf{M}'(z) = \begin{pmatrix} 0 & \imath\frac{d\phi}{dz} & \frac{\kappa^2 \sin(2u)}{2\rho\epsilon_{\perp}^e} & \zeta - \frac{\kappa^2 \cos^2 u}{\rho\epsilon_{\perp}^e} \\ -\imath\frac{d\phi}{dz} & 0 & \frac{\kappa^2 \sin^2 u}{\rho\epsilon_{\perp}^e} - \zeta & -\frac{\kappa^2 \sin 2u}{2\rho\epsilon_{\perp}^e} \\ -\frac{\kappa^2 \sin 2u}{2\zeta} & -\rho\epsilon_{\perp}^e + \frac{\kappa^2 \cos^2 u}{\zeta} & 0 & \imath\frac{d\phi}{dz} \\ -\frac{\kappa^2 \sin^2 u}{\zeta} + \rho\epsilon_{\parallel}^e & \frac{\kappa^2 \sin 2u}{2\zeta} & -\imath\frac{d\phi}{dz} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.40)$$

donde  $u = qz - \vartheta$ , donde  $\vartheta$  es el ángulo azimutal en coordenadas esféricas,  $\kappa = k_0 \sin \theta$ .

Mediante la transformada de Oseen, la ecuación (7.38)

$$\frac{d\varphi(z)}{dz} = \imath\mathbf{M}'(z)\varphi(z), \quad (7.41)$$

que corresponde a la representación de Marcuvitz-Schwinger, presentada en el capítulo anterior. Si los elementos de la ecuación (7.41) fueran funciones escalares, la solución tendría forma exponencial, sin embargo, se puede construir una solución análoga de la forma

$$\varphi(z) = \varphi(0) \cdot \mathbf{M}\mathbf{t}(z), \quad (7.42)$$

donde  $\mathbf{M}\mathbf{t}(z) = \exp(\imath \int_0^z \mathbf{M}'(z') dz')$ .

Sin embargo, para obtener la exponencial de una matriz, se requiere que la matriz sea diagonalizable, es decir que tenga coeficientes constantes; como se mencionó en el capítulo anterior en el caso de incidencia

normal, la matriz  $\mathbf{M}'$  es independiente de  $z$ , pero esto no necesariamente se cumple en el caso de incidencia oblicua. Para generalizar la solución, se requiere evaluar la integral numéricamente en regiones donde los coeficientes sean casi constantes, los detalles acerca de la construcción del método de resolución de las ecuaciones electromagnéticas se discutieron en el capítulo anterior; en la Figura 7.5, se ilustra la manera en que la muestra de elastómero será dividida en intervalos de  $5nm$  para determinar numéricamente la integral a lo largo de la dirección  $z$  en un elastómero de longitud  $L$ .

La solución de manera numérica está dada por la expresión

$$\begin{aligned} \mathbf{U}'(z_{N_{sl.}}, k, \theta, \omega) \approx & \exp \left[ i\mathbf{M}' \left( \frac{z_{N_{sl-1}} + z_{N_{sl}}}{2}, k, \theta, \omega \right) \Delta z \right] \exp \left[ i\mathbf{M}' \left( \frac{z_{N_{sl-2}} + z_{N_{sl-1}}}{2}, k, \theta, \omega \right) \Delta z \right] \cdots \\ & \cdots \exp \left[ i\mathbf{M}' \left( \frac{z_1 + z_2}{2}, k, \theta, \omega \right) \Delta z \right] \exp \left[ i\mathbf{M}' \left( \frac{z_0 + z_1}{2}, k, \theta, \omega \right) \Delta z \right], \end{aligned} \quad (7.43)$$

obtenida en el capítulo anterior, donde  $\mathbf{M}'$  es la matriz asociada al sistema de ecuaciones en el sistema de referencia de Oseen, que ya ha sido descrito anteriormente.

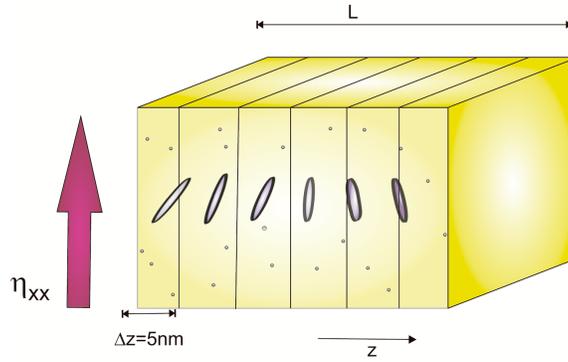


Figura 7.5: Esquema que muestra la implementación del método de integración a desarrollar.

Al determinar la forma de la función  $\varphi(z)$ , puede determinarse explícitamente la matriz  $\mathbf{U}$ . Dado que  $\psi(L) = \mathbf{U} \cdot \psi(0)$  en el sistema de referencia original, la matriz  $\mathbf{U}$  se expresa como  $\mathbf{U} = \mathbf{G}^T(L) \cdot \mathbf{M}t(L) \cdot \mathbf{G}(0)$ , donde  $\mathbf{G}^T$  representa la matriz traspuesta de  $\mathbf{G}$ .

Además es importante recordar, que  $\mathbf{T}(L) = \mathbf{A}^{-1}(L) \cdot \mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{Q}$ ; la expresión para esta matriz permite obtener los coeficientes de transmisión y reflexión, a partir de estos coeficientes se podrán observar los espectros de transmitancia y reflectancia para el LCE colestérico.

### 7.2.2 Deformaciones en la dirección del eje de la hélice

En el caso de deformaciones a lo largo del eje de la hélice del LCE colestérico, el procedimiento para determinar los espectros de reflectancia y transmitancia, es análogo al desarrollado en deformaciones transversales, sin embargo, como se comprobó en el capítulo 5, los directores se mueven alrededor de un cono, formando un ángulo  $\alpha$  medido con respecto del eje  $z$ , cuando el elastómero es deformado en la dirección  $z$ , el ángulo que forma el director con respecto del eje  $x$  es  $\phi(z) = qz$ , como se muestra en la Figura 5.6.

En este caso el tensor dieléctrico efectivo está dado por la expresión

$$\epsilon^e = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}^e + \epsilon_a^e \cos^2 qz \sin^2 \alpha & \epsilon_a^e \cos qz \sin qz \sin^2 \alpha & \epsilon_a^e \cos qz \cos \alpha \sin \alpha \\ \epsilon_a^e \cos qz \sin qz \sin^2 \alpha & \epsilon_{\perp}^e + \epsilon_a^e \sin^2 qz \sin^2 \alpha & \epsilon_a^e \sin qz \cos \alpha \sin \alpha \\ \epsilon_a^e \cos qz \cos \alpha \sin \alpha & \epsilon_a^e \sin qz \cos \alpha \sin \alpha & \epsilon_{\perp}^e + \epsilon_a^e \cos^2 \alpha \end{pmatrix}. \quad (7.44)$$

Las ecuaciones de Maxwell con las hipótesis utilizadas en la sección anterior se escriben como

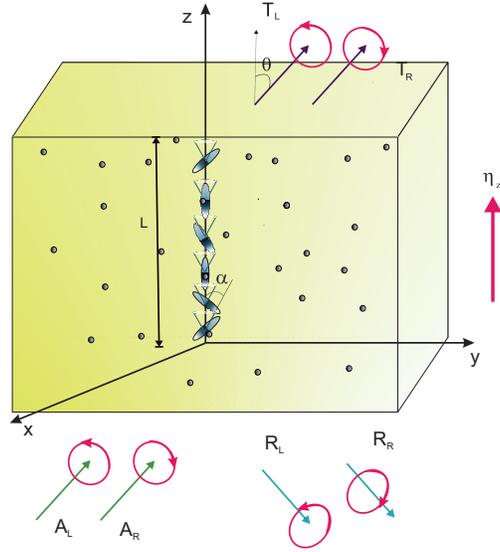


Figura 7.6: Esquema de un LCE colestérico, deformado en la dirección del eje de la hélice, donde inciden ondas electromagnéticas con ángulo  $\theta$ .

$$\frac{\partial E_z(\mathbf{r})}{\partial y} - \frac{\partial E_y(\mathbf{r})}{\partial z} = i\omega\mu_0 H_x(\mathbf{r}), \quad (7.45)$$

$$\frac{\partial E_x(\mathbf{r})}{\partial z} - \frac{\partial E_z(\mathbf{r})}{\partial x} = i\omega\mu_0 H_y(\mathbf{r}), \quad (7.46)$$

$$\frac{\partial E_y(\mathbf{r})}{\partial x} - \frac{\partial E_x(\mathbf{r})}{\partial y} = i\omega\mu_0 H_z(\mathbf{r}), \quad (7.47)$$

$$\frac{\partial H_z(\mathbf{r})}{\partial y} - \frac{\partial H_y(\mathbf{r})}{\partial z} = -i\omega\epsilon_0 (\epsilon_{xx}^e E_x(\mathbf{r}) + \epsilon_{xy}^e E_y(\mathbf{r}) + \epsilon_{xz}^e E_z(\mathbf{r})), \quad (7.48)$$

$$\frac{\partial H_x(\mathbf{r})}{\partial z} - \frac{\partial H_z(\mathbf{r})}{\partial x} = -i\omega\epsilon_0 (\epsilon_{yx}^e E_x(\mathbf{r}) + \epsilon_{yy}^e E_y(\mathbf{r}) + \epsilon_{yz}^e E_z(\mathbf{r})), \quad (7.49)$$

$$\frac{\partial H_y(\mathbf{r})}{\partial x} - \frac{\partial H_x(\mathbf{r})}{\partial y} = -i\omega\epsilon_0 (\epsilon_{zx}^e E_x(\mathbf{r}) + \epsilon_{zy}^e E_y(\mathbf{r}) + \epsilon_{zz}^e E_z(\mathbf{r})). \quad (7.50)$$

En la representación de Marcuvitz-Schwinger, la matriz  $\mathbf{M}(z)$  está dada por

$$\mathbf{M}(z) = \begin{pmatrix} \frac{k_x \epsilon_{zx}^e}{\epsilon_{zz}^e} & \frac{k_x \epsilon_{zy}^e}{\epsilon_{zz}^e} & -\frac{k_x k_y}{\rho \epsilon_{zz}^e} & \frac{k_y^2}{\rho \epsilon_{zz}^e} - \zeta \\ \frac{k_y \epsilon_{zx}^e}{\epsilon_{zz}^e} & \frac{k_y \epsilon_{zy}^e}{\epsilon_{zz}^e} & \zeta - \frac{k_y^2}{\rho \epsilon_{zz}^e} & \frac{k_x k_y}{\rho \epsilon_{zz}^e} \\ \frac{k_x k_y}{\zeta} - \frac{\rho \epsilon_{yz}^e \epsilon_{zx}^e}{\epsilon_{zz}^e} + \rho \epsilon_{yx}^e & \rho \epsilon_{yy}^e - \frac{k_x^2}{\zeta} - \frac{\rho \epsilon_{yz}^e \epsilon_{zy}^e}{\epsilon_{zz}^e} & \frac{k_y \epsilon_{yz}^e}{\epsilon_{zz}^e} & -\frac{k_x \epsilon_{yz}^e}{\epsilon_{zz}^e} \\ \frac{k_y^2}{\zeta} + \frac{\rho \epsilon_{xz}^e \epsilon_{zx}^e}{\epsilon_{zz}^e} - \rho \epsilon_{xx}^e & \frac{\epsilon_{xz}^e \epsilon_{zy}^e \rho}{\epsilon_{zz}^e} - \frac{k_x k_y}{\zeta} - \rho \epsilon_{xy}^e & -\frac{k_y \epsilon_{xz}^e}{\epsilon_{zz}^e} & -\frac{k_x \epsilon_{xz}^e}{\epsilon_{zz}^e} \end{pmatrix}, \quad (7.51)$$

de manera análoga se realiza la transformación de Oseen y la matriz  $\mathbf{M}(z)$  en dicho sistema de referencia es

$$\mathbf{M}'(z) = \begin{pmatrix} -\kappa\delta \cos u & iq & -\frac{\kappa^2 \epsilon_d^e \sin 2u}{2\rho\epsilon_\perp^e \epsilon_\parallel^e} & \zeta - \frac{\kappa^2 \cos^2 u}{\rho\epsilon_\perp^e \epsilon_\parallel^e} \\ -iq + \kappa\delta \sin u & 0 & -\zeta + \frac{\kappa^2 \sin^2 u}{\rho\epsilon_\perp^e \epsilon_\parallel^e} & \frac{\kappa^2 \epsilon_d^e \sin 2u}{2\rho\epsilon_\perp^e \epsilon_\parallel^e} \\ \frac{\kappa^2 \sin 2u}{2\zeta} & -\rho\epsilon_\perp^e + \frac{\kappa^2 \cos^2 u}{\zeta} & 0 & iq \\ \frac{\kappa^2 \sin^2 u}{\zeta} + \rho\epsilon_d^e & -\frac{\kappa^2 \sin 2u}{2\zeta} & -iq - \frac{\kappa^2 \cos^2 u}{\zeta} & -\kappa\delta \cos u \end{pmatrix},$$

donde

$$\epsilon_d^e(\eta) = \frac{\epsilon_\perp^e \epsilon_\parallel^e}{\epsilon_\perp^e \sin^2 \alpha(\lambda) + \epsilon_\parallel^e \cos^2 \alpha(\lambda)}, \quad (7.52)$$

$$\delta(\eta) = \frac{\epsilon_d^e \epsilon_a^e \sin 2\alpha(\lambda)}{2\epsilon_\perp^e \epsilon_\parallel^e}, \quad (7.53)$$

de manera análoga se debe determinar el espectro de reflectancia y transmitancia por medio de la matriz de scattering.

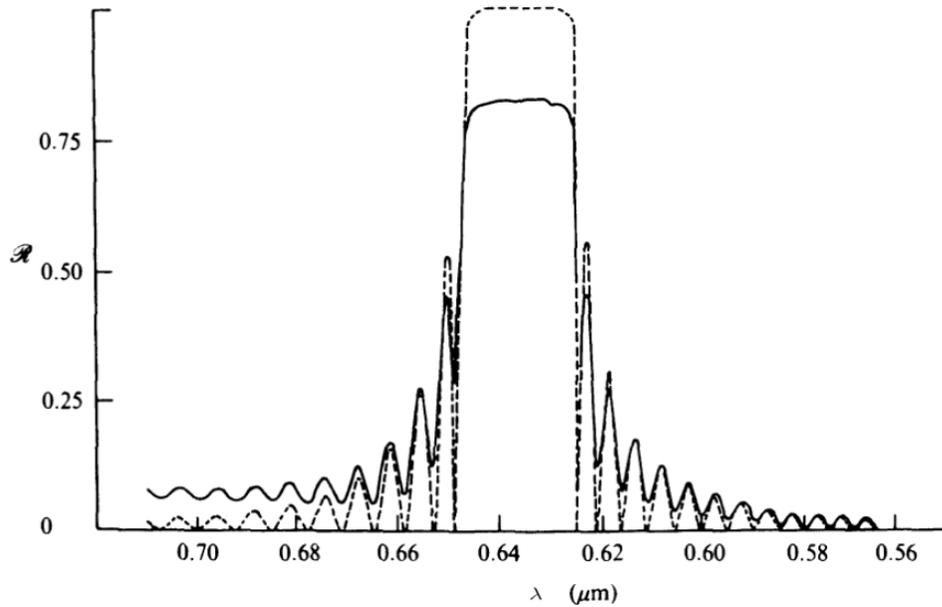


Figure 7.7: Reflectancia de un colestérico comparada con  $\lambda$  o longitud de onda de incidencia medida en  $\mu\text{m}$  a incidencia normal[10].

### 7.3 Resultados esperados

De acuerdo con el marco teórico construido a lo largo de este trabajo, se propone desarrollar un modelo matemático para la descripción de los espectros de elastómeros colestéricos, que permita colaborar en el desarrollo de nuevos dispositivos elasto-ópticos, se espera observar un comportamiento análogo de los espectros al reportado en artículos científicos, donde se han observado espectros característicos de colestéricos como el mostrado en la Figura 7.7, donde se observan dos distintos espectros de cristales líquidos colestéricos, donde

## CAPÍTULO 7. TRANSMITANCIAS Y REFLECTANCIAS DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS EN LCE70

línea sólida representa el espectro de reflectancia de una película formada por una mezcla de nonoato de coleslerilo, cloruro de coleslerilo y acetato de coleslerilo de manera experimental, la línea punteada representa una predicción teórica para la misma mezcla.

De acuerdo con la figura mencionada, se espera hallar bandas de reflexión y transmisión de ondas electromagnéticas para un conjunto de longitudes de onda, así como absorción de energía en la región de la longitud de onda de resonancia de la plata, localizada entre  $400 - 500nm$  dependiendo de las características de las nanopartículas, por lo tanto, se estudiará el comportamiento de los espectros en el intervalo de longitudes de onda de  $300nm-700nm$ .

Cuando existe incidencia oblicua de ondas electromagnéticas, se ha reportado el corrimiento de los espectros de reflectancia y transmitancia, parte del análisis de los resultados obtenidos consiste en medir los desplazamientos por la variación del ángulo de incidencia. Además dado que las propiedades ópticas del sistema dependen de la orientación de las partículas mesogénicas, y dicha orientación cambia si el sistema es deformado, se medirán los efectos de las deformaciones sobre un LCE colestérico.

# Capítulo 8

## Resultados

En este capítulo se mostrarán y analizarán los resultados de la investigación realizada a lo largo de este proyecto, se presentarán y discutirán los espectros de reflectancia para la muestra de elastómero colestérico dopado, que se ha descrito en el capítulo anterior. Se han considerado deformaciones longitudinales y transversales con respecto del eje de la hélice del elastómero.

En un cristal fotónico unidimensional, la dependencia periódica de su índice de refracción, provoca la aparición de bandas en los espectros electromagnéticos de transmitancia y reflectancia. Estas bandas se caracterizan por el hecho de que la propagación de ondas electromagnéticas está prohibida dentro de esas regiones del espectro. Los LCE como se ha mencionado previamente presentan el fenómeno de Bragg circular, en el cual una onda plana polarizada circularmente en un sentido que incide en dichas estructuras, presenta una alta reflectancia, mientras que una onda polarizada en el sentido inverso es transmitida. Como se ha mencionado previamente la región del espectro electromagnético en donde este fenómeno se presenta puede modificarse por medio de la acción de fuerzas mecánicas y por la introducción de impurezas, en este caso las impurezas que se introducen como previamente se ha mencionado son nano-esferas de plata, las esferas metálicas provocan el fenómeno de resonancia de plasmón, por lo que aun con un pequeño factor de llenado, su presencia es capaz de modificar de manera importante la estructura de bandas alrededor de la frecuencia de resonancia del metal, si se introdujera un dopante dieléctrico se requeriría una mayor cantidad del dopante para observar la modificación de los espectros.

A continuación se muestran los espectros para muestras de elastómero deformadas en dirección perpendicular al eje de la hélice y para una muestra de elastómero deformada en dirección longitudinal a esta, los espectros corresponden a los coeficientes de transmisión y reflexión obtenidos en la sección de manera analítica; en este capítulo se muestran los resultados del cálculo numérico desarrollado.

### 8.1 Deformaciones longitudinales con respecto al eje de la hélice

Cuando una onda electromagnética incide sobre el bloque de elastómero descrito en la sección anterior, de longitud  $L = 9.6 \mu m$  se puede observar un comportamiento similar al de un cristal fotónico. En esta sección, se determinarán las bandas de transmitancia y reflectancia, para ondas electromagnéticas polarizadas circularmente cuando el elastómero se encuentra en estado relajado y cuando es sometido a una deformación en la dirección del eje de la hélice colestérica, se considera la presencia de nanoesferas metálicas, los parámetros requeridos de la plata en el modelo de Drude para el cálculo de los espectros son  $\epsilon_0 = 5$ ,  $\omega_p = 1.367 \times 10^{16}$  Hz y  $\gamma = 3.03 \times 10^{13}$  Hz.

Se realizaron cálculos de los espectros para distintos ángulos de incidencia. Se consideraron los valores  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $88^\circ$ , se excluye el valor  $90^\circ$ , ya que para este valor no existe onda incidente, reflejada o transmitida. Se muestran únicamente resultados para los valores  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $60^\circ$ , ya que para otros ángulos de incidencia, no se observan espectros que sean significativamente diferentes.

En la figura 8.1 se observan las transmitancias copolarizadas  $T_{LL}$  para dos distintos intervalos, cada una

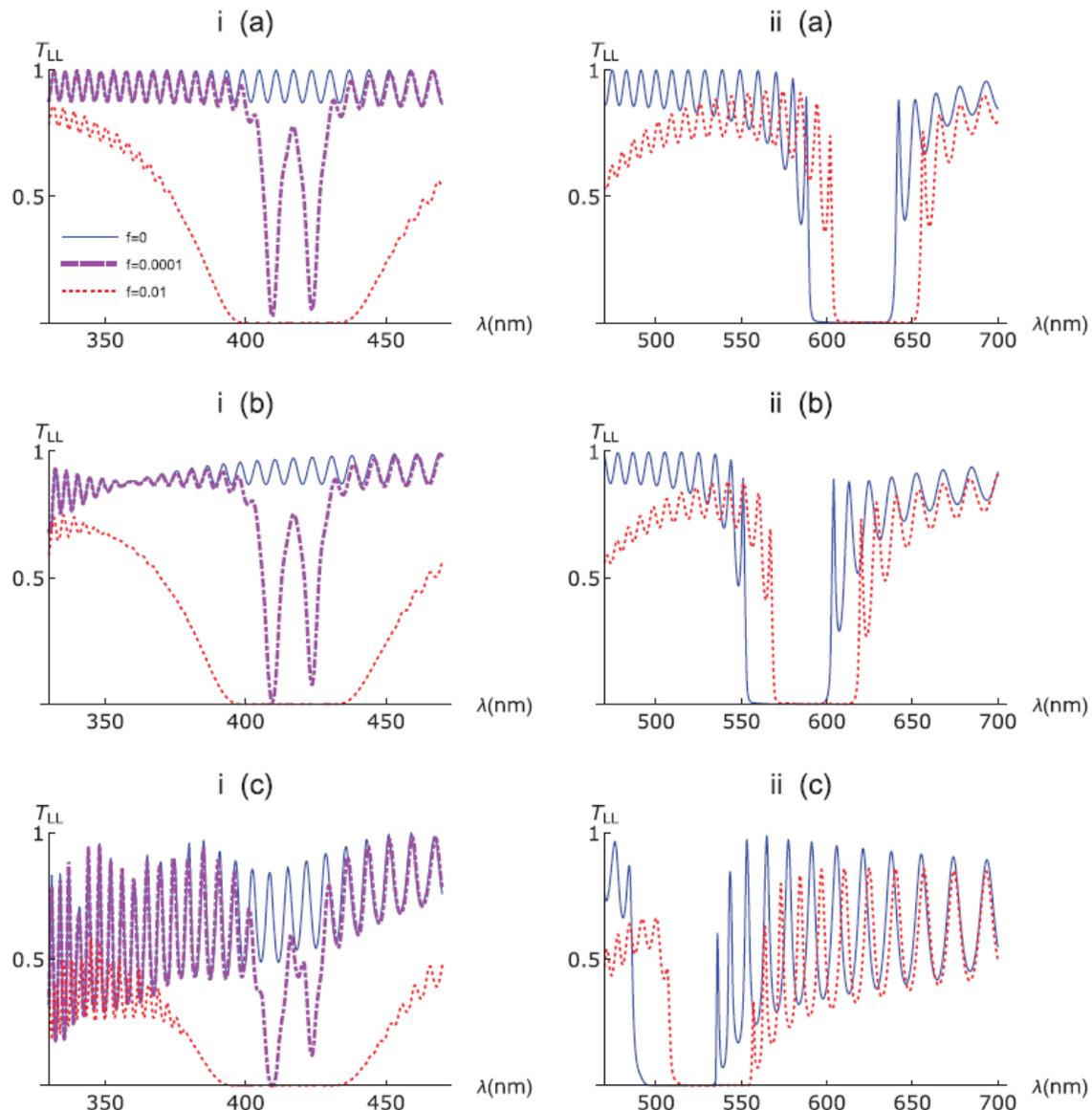


Figura 8.1: Transmitancia copolarizada  $T_{LL}$  vs longitud de onda en los intervalos (i) ( $330 \text{ nm}$ ,  $470 \text{ nm}$ ) y (ii) ( $470 \text{ nm}$ ,  $700 \text{ nm}$ ) para  $\eta = 1$ , parametrizada por el factor de llenado  $f$ . Panel (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 30^\circ$  y (c)  $\theta = 60^\circ$ . [57]

de las gráficas depende del factor de llenado del dopaje metálico para tres ángulos de incidencia,  $\theta = 0^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $60^\circ$  respectivamente en los paneles (a)-(c) de la mencionada figura, para un elastómero que no está deformado, en la columna ii se omitió el factor de llenado  $f = 0.0001$ , para observar más claramente el comportamiento de las otras gráficas. Para el intervalo ( $330 \text{ nm}$ ,  $470 \text{ nm}$ ) (Figura 8.1(i) (a)-(c)) no se observa un band-gap fotónico para el caso de un elastómero sin dopaje. En presencia del dopaje metálico, pueden observarse picos invertidos alrededor de la longitud de onda  $420 \text{ nm}$ , los cuales comienzan a ensancharse a medida que el factor de llenado aumenta, finalmente forma una banda cuyo ancho es de alrededor de  $50 \text{ nm}$ , además, el ancho de banda, se incrementa ligeramente a medida que aumenta el ángulo de incidencia.

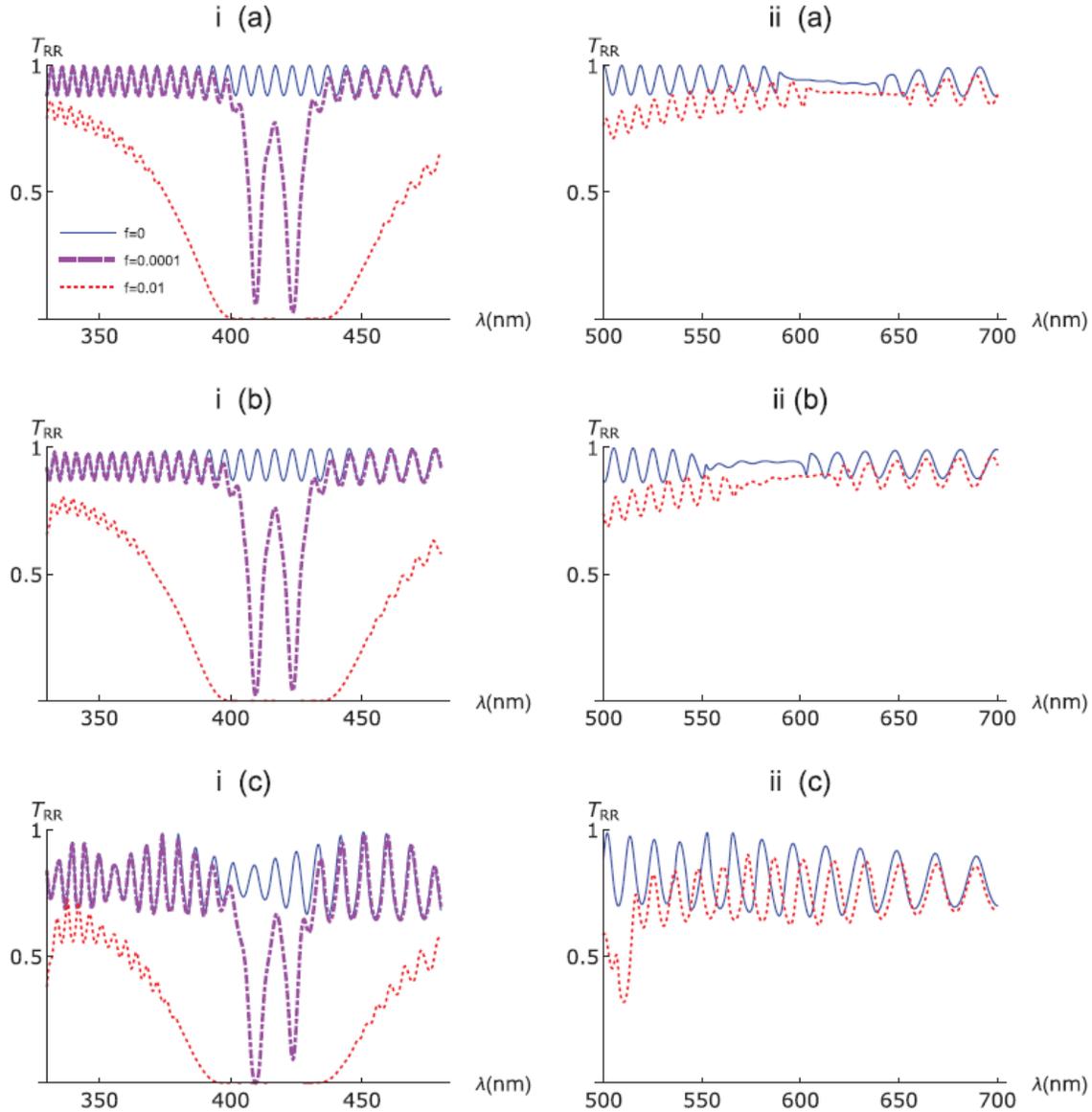


Figura 8.2: Transmitancia copolarizada  $T_{RR}$  vs longitud de onda en los intervalos (i) ( $330 \text{ nm}$ ,  $470 \text{ nm}$ ) y (ii) ( $470 \text{ nm}$ ,  $700 \text{ nm}$ ) para  $\eta = 1$ , parametrizada por el factor de llenado  $f$ . Panel (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 30^\circ$  y (c)  $\theta = 60^\circ$ . [57]

Se puede notar que el centro de la banda permanece fijo, a pesar de la variación del ángulo de incidencia de la luz, sin embargo, más allá de los  $500 \text{ nm}$  se observa una banda en la que no hay transmisión aún en la ausencia de dopaje, esta banda se muestra en las gráficas correspondientes a las figuras 8.1(ii) (a)-(c), que corresponde a la región ( $470 \text{ nm}$ ,  $700 \text{ nm}$ ), la aparición de esta línea es debida a la aparición del fenómeno circular de Bragg, es decir, se produce una reflexión selectiva de luz circularmente polarizada en sentido izquierdo, en un intervalo de longitudes de onda que es del orden de un múltiplo entero del Pitch. Adicionalmente se observa que los espectros calculados se desplazan al rojo hasta aproximadamente  $10 \text{ nm}$  para el factor de llenado de  $f = 0.1$ , este desplazamiento se debe a que la cantidad de plata modifica la longitud de onda en la que ocurre el fenómeno de resonancia de plasmón, mientras que puede desplazarse al azul aproximadamente el doble de ese valor debido a la variación del ángulo de incidencia, de acuerdo

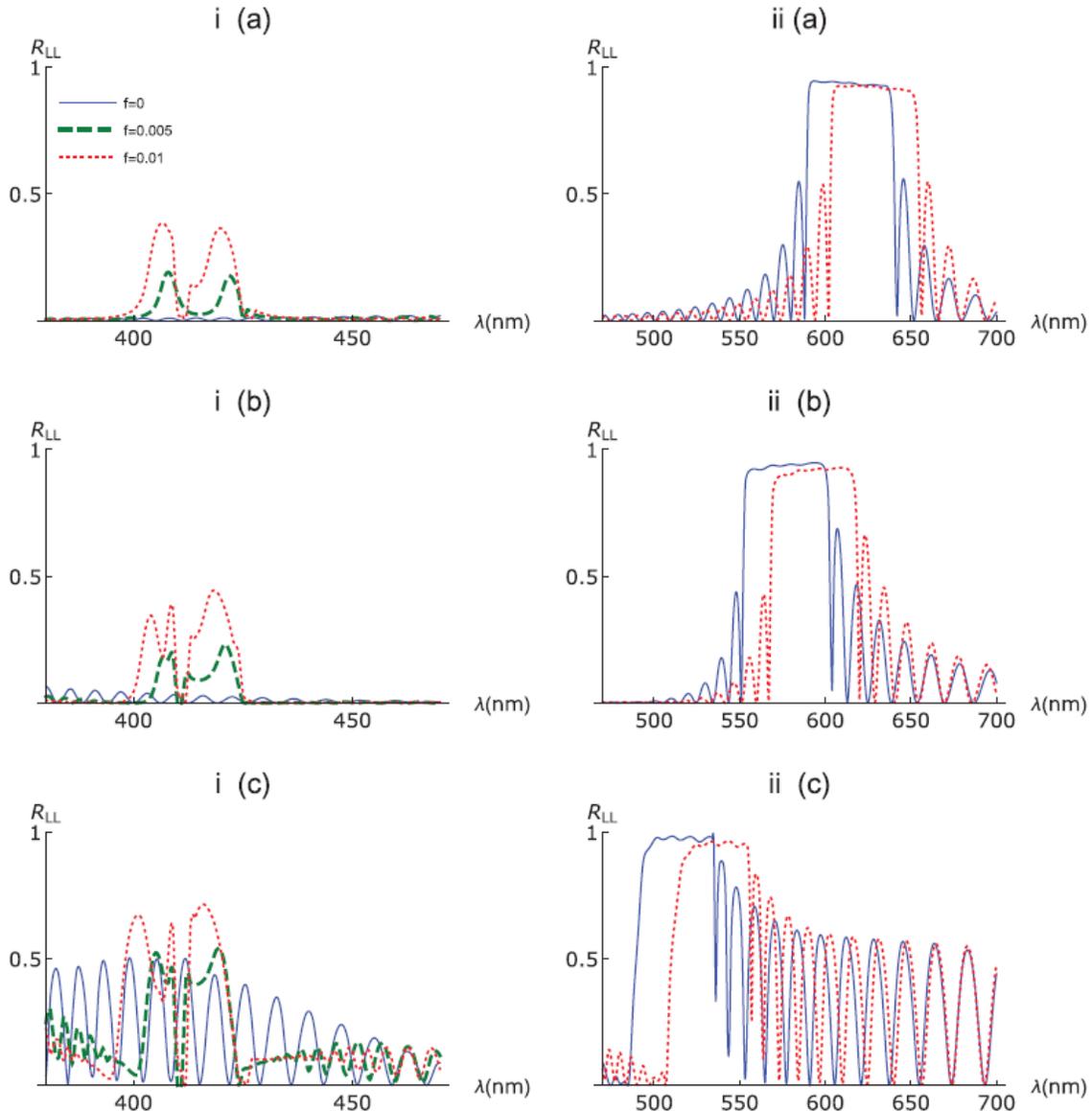


Figura 8.3: Reflectancia copolarizada  $R_{LL}$  vs longitud de onda en los intervalos (i) ( $330 \text{ nm}, 470 \text{ nm}$ ) y (ii) ( $470 \text{ nm}, 700 \text{ nm}$ ) para  $\eta = 1$ , parametrizada por el factor de llenado  $f$ . Panel (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 30^\circ$  y (c)  $\theta = 60^\circ$ . [57]

con la condición  $P \cos \theta_r = m\lambda$ , donde  $\theta_r$  es el ángulo de refracción, el cual se relaciona con el ángulo de incidencia por medio de la ley de Snell, si el ángulo de incidencia aumenta, el ángulo de refracción también lo hará, por lo tanto el valor de la longitud de onda de Bragg disminuye con el incremento del ángulo, provocando el mencionado desplazamiento al azul.

En la figura 8.2 se muestran las componentes co-polarizadas  $T_{RR}$  para los mismos casos de la figura 8.1. Para el intervalo bajo de longitudes de onda se puede observar a semejanza con el caso anterior que el colesterico puro no forma una banda, sin embargo nuevamente la aparición de picos invertidos en presencia del dopaje metálico, que se ensancha cuando aumenta el factor de llenado y que finalmente forma una banda

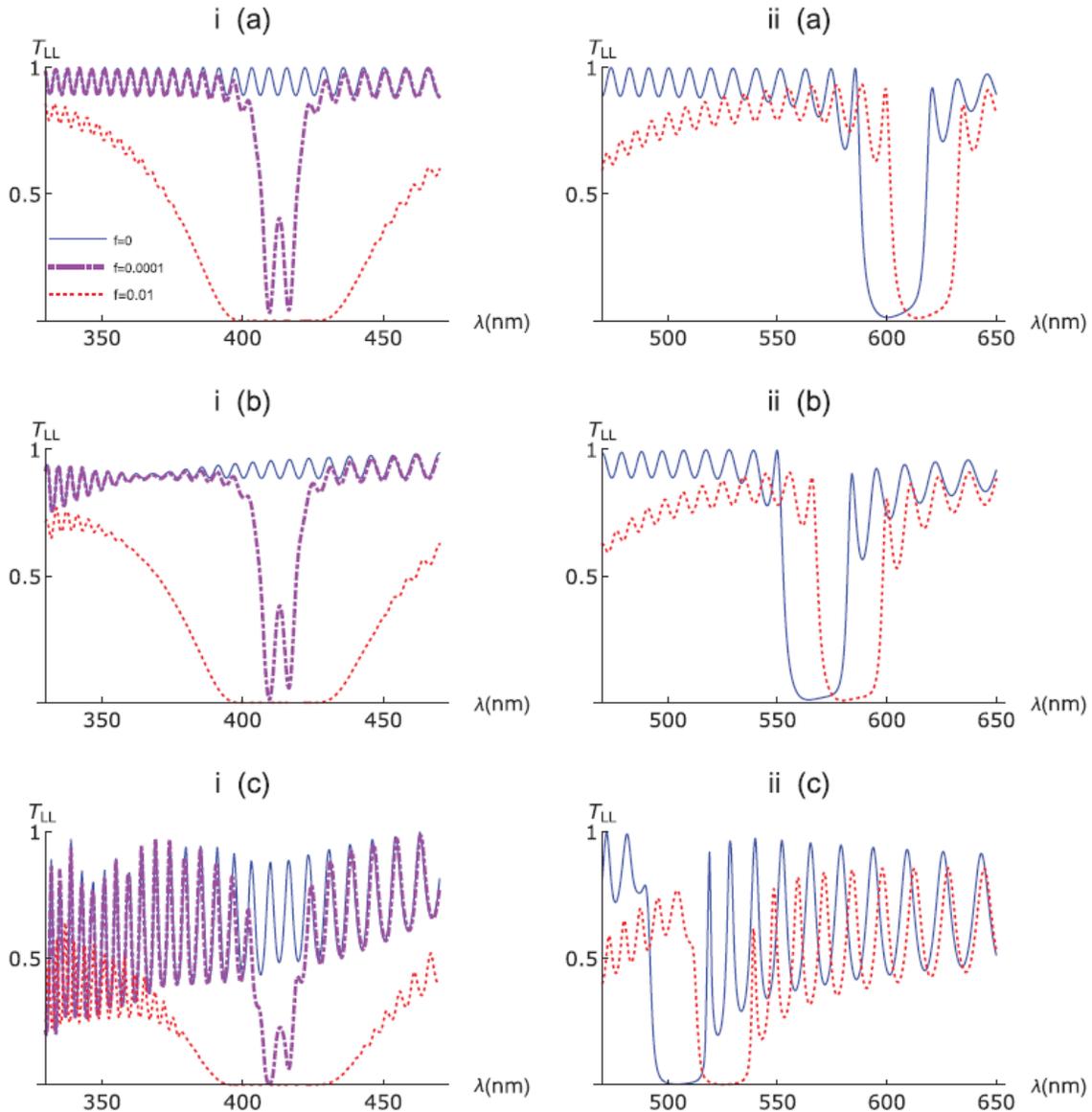


Figura 8.4: Transmitancia copolarizada  $T_{LL}$  vs longitud de onda en los intervalos (i) (330 nm, 470 nm) y (ii) (470 nm, 700 nm) para  $\eta = 1.05$ , parametrizada por el factor de llenado  $f$ . Panel (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 30^\circ$  y (c)  $\theta = 60^\circ$ . [57]

en la que la transmitancia es nula. Para el intervalo más alto de las figuras 8.2(ii) (a)-(c) no se observa una banda prohibida, sin embargo, puede observarse que la intensidad de la transmitancia disminuye alrededor de 20%.

Las curvas de las figuras 8.1 y 8.2, para transmisión copolarizada izquierda y derecha se muestran reducidas en su valor, estas se encuentran siempre presentes y no se mueven sino se ensanchan a medida que crece el factor de llenado. Esto indica que son causados por la presencia del dopaje metálico, porque su posición en el espectro es cercana a la frecuencia de resonancia de la plata, por lo tanto en esa frecuencia se absorbe energía de la luz incidente independientemente del sentido de la polarización de la luz incidente, la absorción es mayor a medida que se incrementa la concentración del dopante.

En la figura 8.3 se muestra la reflectancia copolarizada  $R_{LL}$  para los mismos casos de la figura 8.1,

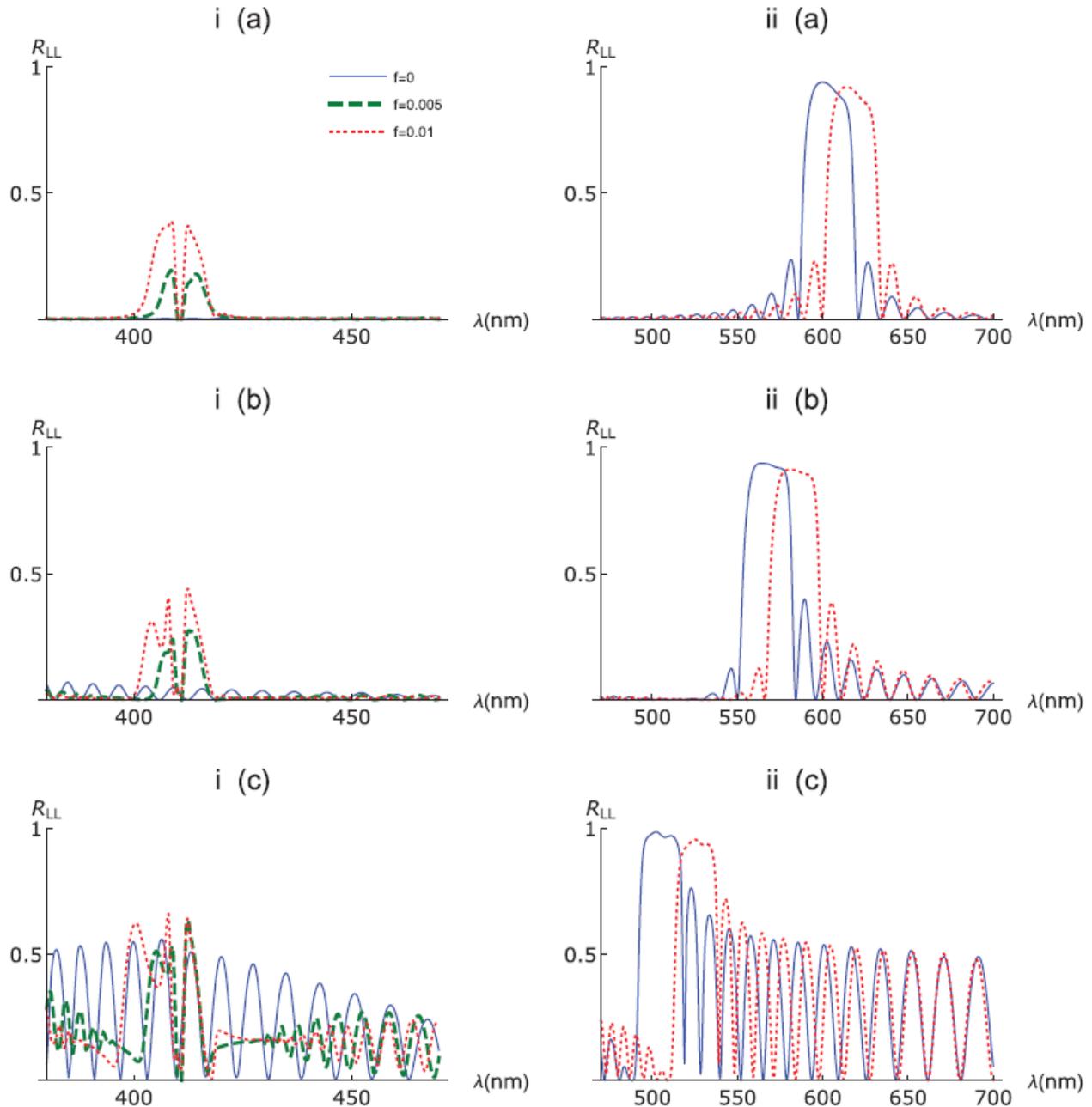


Figure 8.5: Reflectancia copolarizada  $R_{LL}$  vs longitud de onda en los intervalos (i) (330 nm, 470 nm) y (ii) (470 nm, 700 nm) para  $\eta = 1.05$ , parametrizada por el factor de llenado  $f$ . Panel (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 30^\circ$  y (c)  $\theta = 60^\circ$

se puede observar nuevamente que la presencia del dopaje se manifiesta en los espectros alrededor de los 400 nm, que es la región de resonancia de la plata, esta presencia se manifiesta como dos picos anchos, cuya amplitud aumenta a medida que el factor de llenado aumenta. Además para el ángulo de incidencia  $\theta = 60^\circ$  mostrado en la figura 8.3(i) (c) los picos mencionados se encuentran combinados con un área oscilante, que también está presente en el caso de un colestérico puro. por otro lado para las longitudes de onda más

grandes que se pueden observar en la figura 8.3(ii) (a)-(c) existe una banda bien definida que se desplaza hacia el rojo con el aumento del factor de llenado, sin embargo, las bandas pueden desplazarse al azul el doble para  $\theta = 60^\circ$ , dicho comportamiento se ha observado en cristales líquidos colestéricos.

Adicionalmente se analizó el componente de la reflectancia co-polarizada para el mismo intervalo de longitudes de onda. En este caso se pudo observar una región casi plana (con amplitudes muy cercanas a 0) para ángulos de incidencia pequeños ( $\theta \leq 45^\circ$ ). Se observó además que la amplitud de la onda es oscilante, y la frecuencia con la que se presenta la oscilación crece cuando el ángulo de incidencia aumenta. Para el

elastómero dopado se observa que la amplitud no alcanza el mismo valor que en el caso del sistema puro. Se observaron únicamente dos pequeños picos de amplitud aproximadamente de 0.25 para ángulos de incidencia del orden de  $\theta \simeq 60^\circ$  y alcanza un valor de 0.5 para ángulos de incidencia correspondientes a  $\theta \geq 75^\circ$ . Para las longitudes de onda más grandes (en el caso del sistema dopado) y ángulos de incidencia  $\theta > 45^\circ$ , sólo se observan oscilaciones de amplitud constante, la figura se omite por brevedad y porque el comportamiento observado no es demasiado relevante para incluir una figura.

En la figura 8.4 se muestra la componente copolarizada  $T_{LL}$ , cuando el elastómero se deforma  $\eta = 1.05$ , en este caso los picos invertidos que fueron mencionados previamente forman una región de muy baja transmisión, esta banda se vuelve más definida a medida que el factor de llenado aumenta, ese comportamiento se observa en las figuras 8.4 (i) (a)-(c). Para el intervalo de longitudes de onda más grandes de las figuras 8.4 (ii) (a)-(c), la brecha observada para el elastómero sin deformar, es más estrecha. sin embargo, para ángulos de incidencia cercanos a  $90^\circ$  no se encontraron bandas definidas para la transmisión y reflexión.

En el caso de la transmitancia  $T_{RR}$  para  $\eta = 1.05$ , es decir, cuando el elastómero se encuentra en estado deformado, se observan los mismos picos invertidos mencionados, los cuales se ensanchan al aumentar el factor de llenado, en la región de las longitudes de onda más grandes se observa una alta transmitancia con una amplitud de oscilación pequeña; se ha omitido la figura por brevedad, dado que su forma es muy similar a la figura 8.4 en el intervalo (330 nm, 470 nm) y en el intervalo (470 nm, 700 nm) no se hallaron modificaciones sobresalientes.

En la figura 8.5 se presenta el espectro  $R_{LL}$ , para la elongación  $\eta = 1.05$ . En el intervalo de longitudes de onda más pequeñas (8.5(i) (a)-(c)), los picos observados son más estrechos, más cercanos entre ellos y más cortos. Por otro lado las brechas del intervalo (550 nm, 650 nm), observadas en la figura (8.5(ii) (a)-(c)), nuevamente son más estrechas que los mostrados en la figura 8.3 y sus bordes se encuentran menos definidos. Este comportamiento corresponde al observado en otros casos, donde la deformación axial de un elastómero puro causa la disminución del ancho de la banda correspondiente.

Se analizó la reflectancia  $R_{RR}$  para el caso de un elastómero elongado, se observó que para un sistema puro el comportamiento es el mismo que el mencionado anteriormente. Sin embargo, cuando se introduce el dopaje metálico para ángulos mayores a  $\theta = 75^\circ$  y para el factor de llenado  $f = 0.01$  se observan picos invertidos en la región de resonancia de la plata, definiendo una brecha exclusivamente en este intervalo, con un ancho de banda muy estrecho, sin embargo para longitudes de onda más grandes, no se puede definir una banda de reflexión.

Fueron también analizadas las transmitancias y reflectancias copolarizadas, sin embargo, se encontraron regiones casi planas, es decir, no existe reflectancia o transmitancia co-polarizada, por lo tanto las gráficas correspondientes fueron omitidas.

## 8.2 Deformación transversal al eje de la hélice

En este caso se considera que la misma muestra de elastómero mencionada anteriormente será estudiada, se considera una muestra de longitud  $L = 28.8 \mu m$ , el elastómero será deformado a lo largo de la dirección  $x$ , con ángulos de incidencia en el intervalo ( $0^\circ, 88^\circ$ ), para las longitudes de onda (350 nm, 700 nm).

Para el caso del sistema sin deformar, el comportamiento de los espectros es equivalente al observado en el caso anterior. En la figura 8.6 pueden observarse los espectros de transmitancia de la muestra de elastómero sin dopar, es sometido a la deformación  $\eta = 1.03$ , que corresponde a un valor menor que la elongación característica ( $\eta_c \approx 1.04424$ ). La transmitancia copolarizada  $T_{LL}$  se muestra en la figura 8.6 (I) se observa que se alternan regiones de alta transmisión para ondas polarizadas circularmente en sentido

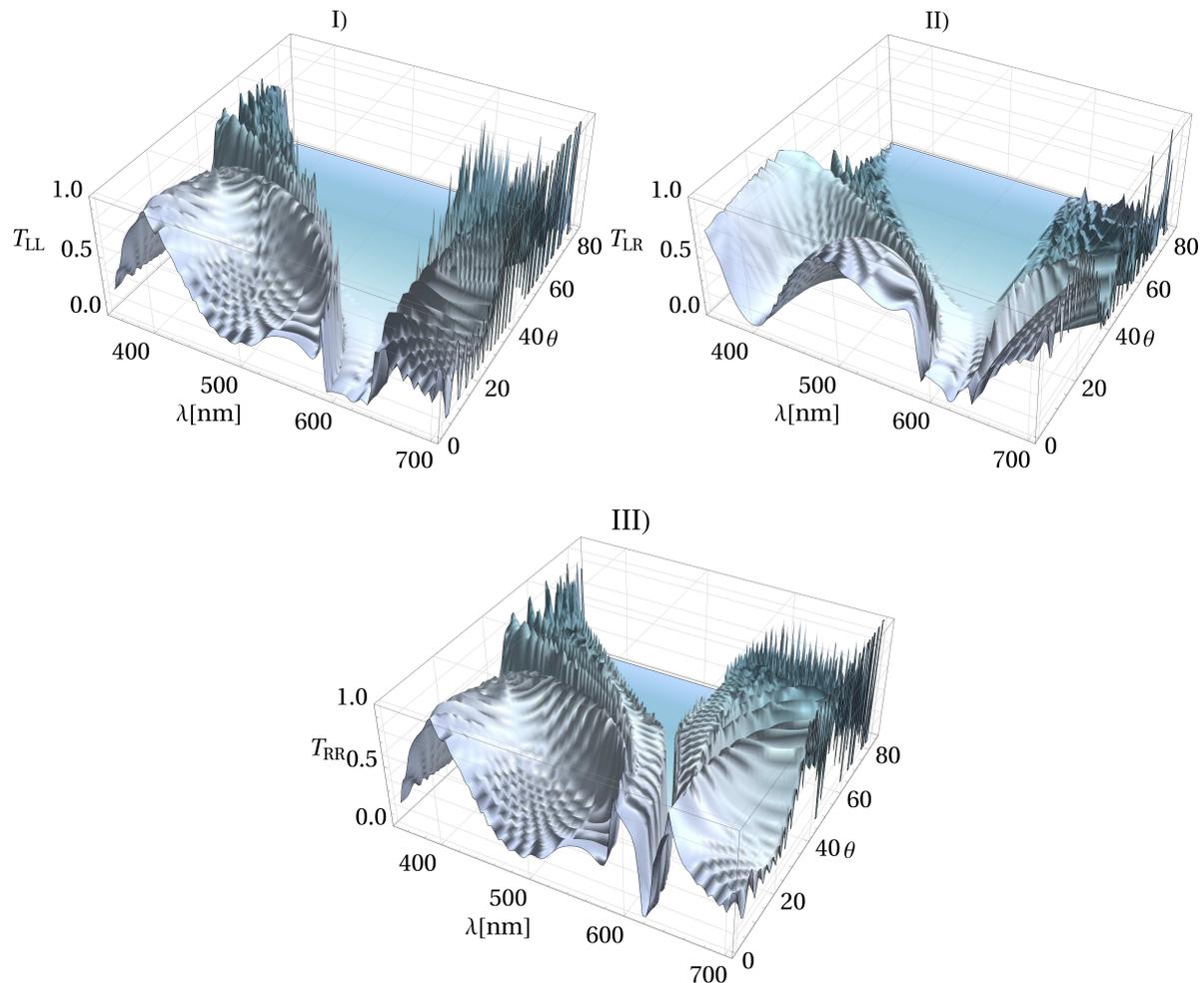


Figura 8.6: Espectros de transmitancia I)  $T_{LL}$ , II)  $T_{LR}$  y III)  $T_{RR}$ , para un elastómero sometido a una elongación  $\eta = 1.03$ , para un factor de llenado  $f = 0$ . [58]

izquierdo, con regiones de menor transmisión, sin embargo, esta no llega a ser nula. Para  $\theta = 0^\circ$  la región que se describe se puede hallar en el intervalo de longitudes de onda localizado entre  $350 \text{ nm}$  y  $700 \text{ nm}$ ; el ancho de estas regiones disminuye conforme aumenta el ángulo de incidencia. Para ángulos menores a  $\theta = 60^\circ$  se observa que estas regiones están muy bien definidas, sin embargo, para ángulos de incidencia mayores a  $60^\circ$ , puede observarse que solo hay una transmisión mucho más intensa, de amplitud cercana a 1, pero de comportamiento oscilante. Para  $\theta = 0^\circ$  en la región entre  $550 \text{ nm}$  y  $650 \text{ nm}$  se observa una brecha, que es característica de cristales líquidos colestéricos como se menciona anteriormente. El ancho de la brecha aumenta con el ángulo de incidencia, sin embargo para ángulos mayores a  $\theta = 60^\circ$ , no se observa una brecha definida para la transmitancia, simplemente se observa una región totalmente plana.

La componente de la transmitancia de polarización cruzada  $T_{LR}$ , denota un cambio en el sentido de la polarización de la onda entrante, es decir, cuando una onda polarizada circularmente en sentido derecho, la onda transmitida está polarizada en dirección izquierda. En la figura 8.6 (II) puede notarse que existe una región del espectro entre  $400 \text{ nm}$  y  $500 \text{ nm}$  donde esta conversión se realiza de manera sobresaliente. En el intervalo entre  $550 \text{ nm}$  y  $650 \text{ nm}$  para el ángulo de incidencia  $\theta = 0^\circ$  se puede observar la presencia de una brecha en la que la conversión no se lleva a cabo de manera eficiente, esta región se ensancha conforme el ángulo de incidencia crece, la región de conversión se vuelve casi plana para ángulos de incidencia mayores a

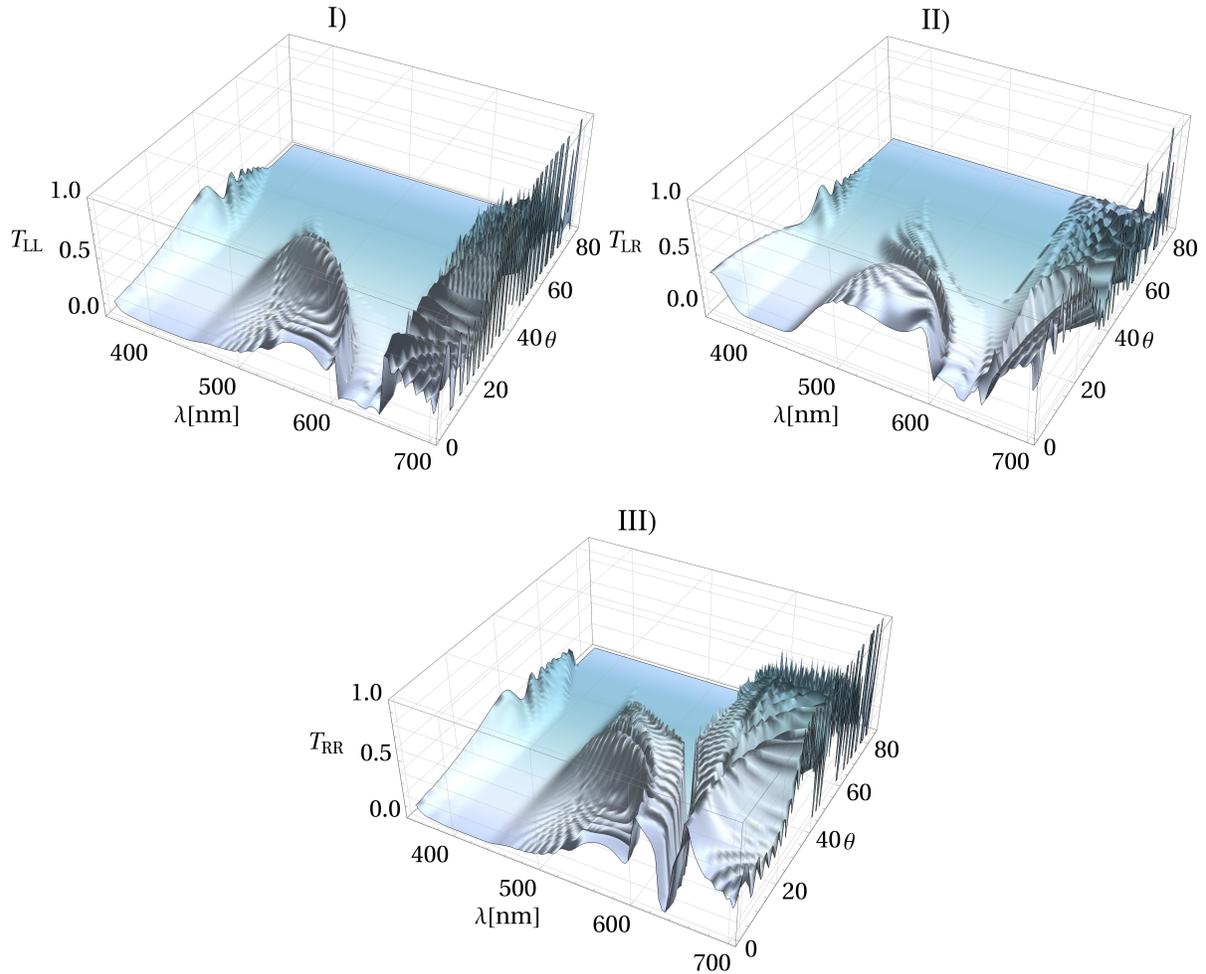


Figura 8.7: Espectros de transmitancia I)  $T_{LL}$ , II)  $T_{LR}$  y III)  $T_{RR}$ , para un elastómero sometido a una elongación  $\eta = 1.03$ , para un factor de llenado  $f = 0.01$ [58]

$35^\circ$ . Se observa además que para el valor de  $\lambda = 400 \text{ nm}$ , la conversión es casi nula hasta el valor del ángulo de incidencia  $\theta \approx 35^\circ$ .

La transmitancia copolarizada  $T_{RR}$  mostrada en la figura 8.6 (III), exhibe una brecha muy delgada de nula transmitancia en  $\lambda \approx 620 \text{ nm}$ , cuando el ángulo de incidencia aumenta, la brecha se desplaza hacia el azul, sin embargo, para ángulos de incidencia de  $\theta \approx 40^\circ$  dicha región se ensancha, por lo tanto se puede observar una zona muy amplia casi plana donde hay baja transmitancia.

Cuando un elastómero dopado con un factor de llenado de esferas de plata  $f = 0.01$ , es deformado en la misma proporción ( $\eta = 1.03$ ), se observa un cambio en el comportamiento con respecto del observado en la figura 8.6. La transmitancia copolarizada  $T_{LL}$  se muestra en la figura 8.7 (I); a diferencia del sistema puro se observa que la región entre  $330 \text{ nm}$  y  $400 \text{ nm}$ , que corresponde a la zona de frecuencia de resonancia, es plana para todos los ángulos de incidencia. Puede notarse que la brecha mencionada para el sistema puro, que se manifestó en longitudes de onda más largas del intervalo analizado, se desplaza hacia el rojo aproximadamente  $15 \text{ nm}$ . En el caso de la componente de polarización cruzada, se puede observar nuevamente que en la región de resonancia de la plata no se observa la conversión de polarización izquierda a derecha (o viceversa), se observa además que en la región entre  $400 \text{ nm}$  y  $600 \text{ nm}$  la amplitud disminuye con respecto al caso puro. La componente  $T_{RR}$  exhibe nuevamente nula transmitancia en la región de resonancia de la

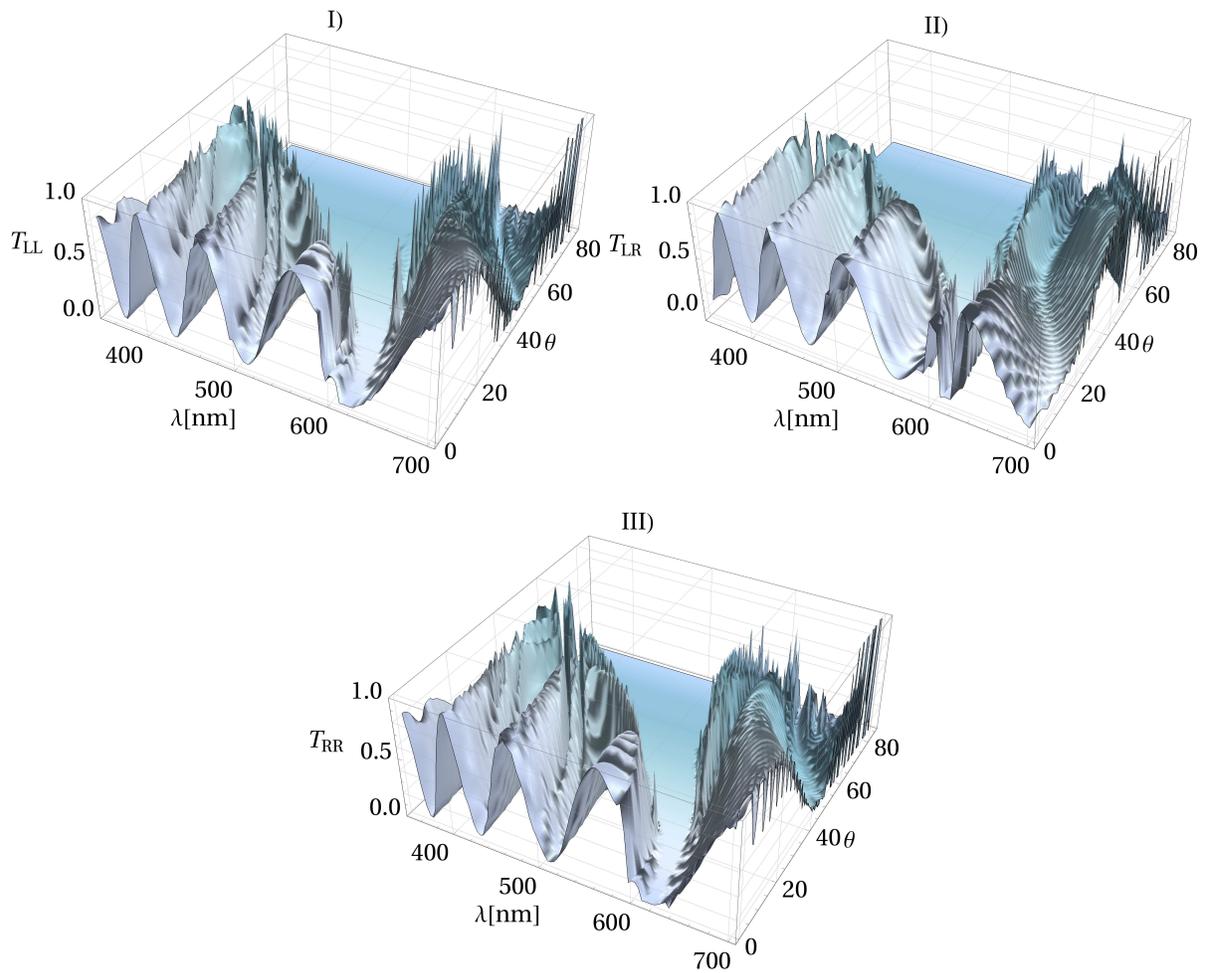


Figura 8.8: Espectros de transmitancia I)  $T_{LL}$ , II)  $T_{LR}$  y III)  $T_{RR}$ , para un elastómero sometido a una elongación  $\eta = 1.07$ , para un factor de llenado  $f = 0$  [58]

plata, nuevamente se observa que los espectros son desplazados hacia el rojo por la presencia del dopaje.

Cuando la elongación es mayor a la elongación característica, sin presencia del dopaje, puede observarse que las figuras 8.8(I) y (III) son muy similares, lo que indica que el sistema no distingue entre estados de polarización, ambos espectros exhiben brechas de transmitancia nula que se ensanchan con el aumento del ángulo de incidencia, y cuyos bordes se desplazan al azul cuando el ángulo de incidencia aumenta. En cuanto a la componente de polarización cruzada, pueden observarse regiones de alta conversión con regiones de conversión nula para las longitudes de onda alrededor de  $400 \text{ nm}$ . Al comparar las figuras 8.8 y 8.9, puede notarse que cuando el elastómero es dopado con esferas metálicas, se forman brechas en la región de resonancia de la plata para las tres componentes del espectro de transmitancia, dichas brechas existen para todos los ángulos de incidencia, por lo tanto no se observa una zona de conversión

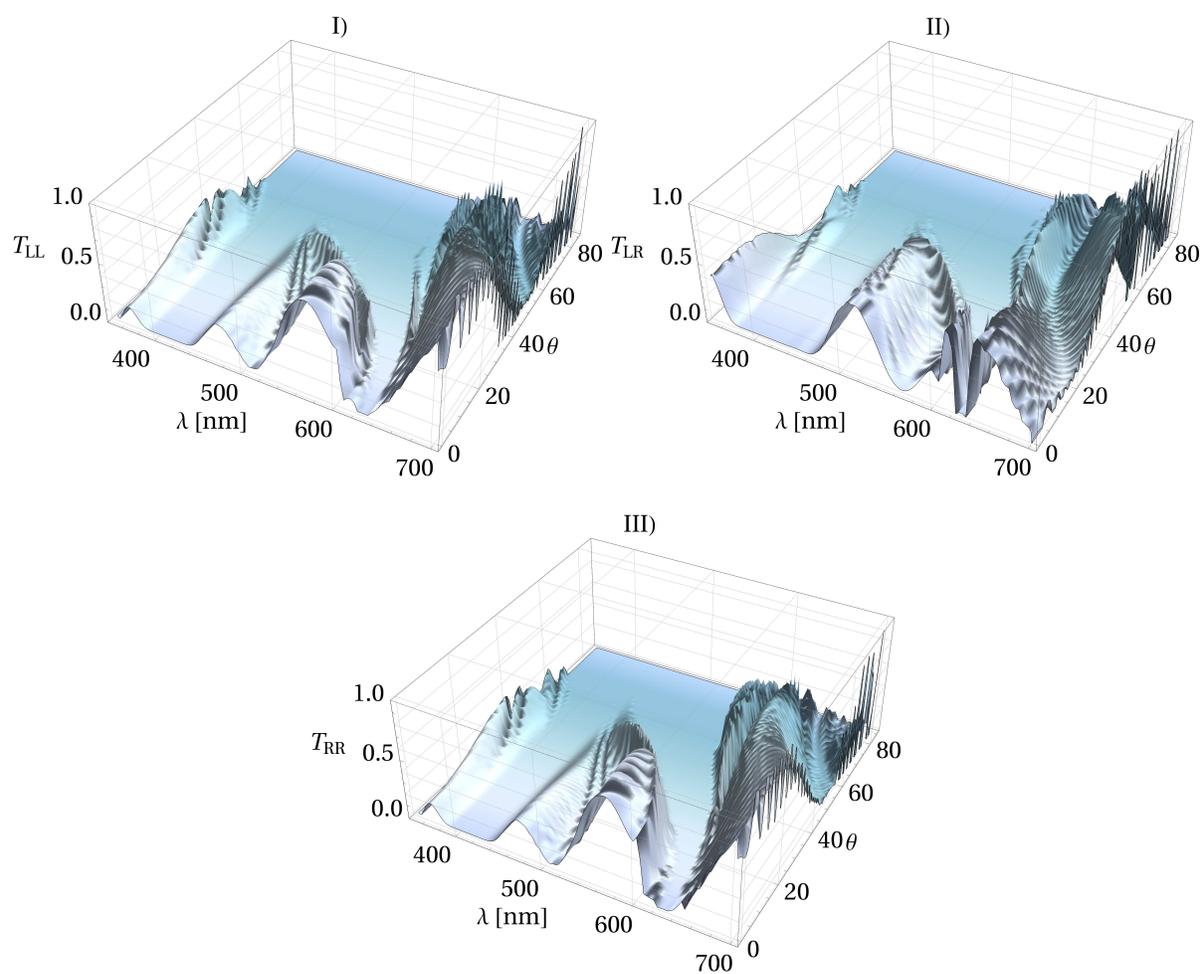


Figura 8.9: Espectros de transmitancia I)  $T_{LL}$ , II)  $T_{LR}$  y III)  $T_{RR}$ , para un elastómero sometido a una elongación  $\eta = 1.07$ , para un factor de llenado  $f = 0.01$ [58]

## Capítulo 9

# Conclusiones

A lo largo de este trabajo se ha llevado a cabo una revisión del marco teórico que permite el desarrollo de la teoría de los LCE, con el fin de determinar los espectros de transmitancia y reflectancia de una muestra de LCE dopado con nanoesferas de plata.

Se han discutido las propiedades generales de las moléculas que componen estos sistemas, como lo son los cristales líquidos, se han discutido aspectos sobresalientes como la dependencia de la orientación de las moléculas mesogénicas en la energía libre de Helmholtz.

Se ha mostrado que los cristales líquidos colestéricos, tienen la propiedad de transmitir o reflejar de manera selectiva, ondas electromagnéticas circularmente polarizadas en sentido izquierdo o derecho, bandas de longitudes de onda tal como ocurre en los cristales fotónicos unidimensionales; esta propiedad de los cristales líquidos colestéricos obedece la ley de Bragg.

Además se ha presentado una generalización de la teoría de Maxwell-Garnett, que permite determinar el tensor dieléctrico efectivo de medios compuestos que presentan anisotropía dieléctrica, a partir de la respuesta dieléctrica de cada uno de los componentes del sistema, la función dieléctrica de la plata es dependiente de la frecuencia y puede ser descrita por medio del modelo de Drude; la respuesta dieléctrica de un LCE colestérico es uniaxial y anisotrópica, por lo tanto, el tensor dieléctrico del sistema exhibe diferentes respuestas dieléctricas en las direcciones perpendicular y paralela al eje óptico del sistema.

Se han presentado además los fundamentos de la teoría neoclásica de LCE, que es una modificación de la teoría clásica de elastómeros, que es capaz de describir las rotaciones del director de los mesógenos que componen la estructura colestérica, originadas por esfuerzos mecánicos que se producen en la estructura.

Con el marco teórico desarrollado, pueden plantearse las ecuaciones que gobiernan la respuesta óptica de un LCE colestérico, para dos casos distintos, una deformación producida en dirección paralela al eje quiral de la estructura colestérica y el otro caso cuando la deformación es producida en dirección transversal al eje quiral. Cada uno de estos casos tiene distintas ecuaciones gobernantes, las cuales no pueden resolverse analíticamente, por lo tanto, se recurre a distintas técnicas, como la transformación de Oseen, que define un nuevo sistema de referencia integración numérica para determinar los espectros fotónicos del sistema.

Después de estudiar los espectros fotónicos, pueden destacarse los siguientes resultados:

- Los espectros de reflectancia para un elastómero sin deformar y sin dopaje, exhiben una alta reflectancia en el intervalo que predicho por la teoría, por medio de la expresión  $P\left(\sqrt{\epsilon_{\parallel}} - \sqrt{\epsilon_{\perp}}\right)$ , en el intervalo de longitudes de onda entre 591 nm y 638 nm. Esto se observa cuando sobre la estructura inciden ondas electromagnéticas polarizadas en sentido izquierdo, esto coincide con el hecho de que la hélice colestérica tiene un giro en sentido izquierdo, por lo tanto los resultados encontrados son congruentes con la teoría.
- La presencia del dopaje metálico, provoca que aparezca una banda de reflectancia en la región de resonancia de la plata debido a la presencia de las nanoesferas metálicas, el aumento en la proporción de nanoesferas provoca el corrimiento al rojo de los espectros fotónicos.

- Para ambas direcciones de deformación, el aumento del valor del ángulo de incidencia de las ondas electromagnéticas con respecto de la frontera del elastómero, provoca que los espectros fotónicos se desplacen al azul.
- La deformación paralela al eje quiral provoca que la banda de reflectancia selectiva sea mas estrecha, debido a la modificación del periodo de la estructura quiral.
- La deformación transversal al eje quiral da origen a distintos regímenes de comportamiento óptico, cuando la elongación es menor a la elongación característica, el sistema óptico se comporta como un convertidor de ondas incidentes con polarización circular izquierda a ondas con polarización circular derecha y viceversa. Cuando la elongación es mayor a la característica, el sistema no distingue entre ondas con polarización circular izquierda o derecha.

Como se ha mencionado el comportamiento óptico del sistema es sobresaliente, ya que su comportamiento puede ser aplicado en el desarrollo de filtros elasto-ópticos. Se espera que el trabajo desarrollado durante este trabajo pueda inspirar la investigación de las propiedades de los LCE, ya que existen propiedades heredadas de los cristales líquidos que no se han discutido, las cuales podrían provocar la aparición de fenómenos aún no observados y dar origen a dispositivos de características inimaginables.

Como perspectivas a futuro de este proyecto, puede considerarse el estudio de propiedades fotónicas debidas a la presencia de distintos defectos en LCE, ya que la existencia de estos es común en cristales líquidos. Como se mencionó anteriormente, los LCE colestéricos tienen propiedades de cristales fotónicos unidimensionales, por lo tanto, puede ser de gran interés conocer la densidad de estados fotónicos de la estructura. Puede estudiarse el acoplamiento entre polaritones superficiales y plasmones en estructuras híbridas formadas por metales y LCE. Pueden estudiarse las propiedades ópticas en LCE donde se aplican esfuerzos mecánicos dependientes del tiempo. Existen como se menciona diferentes investigaciones que pueden llevarse a cabo sobre estas interesantes estructuras, y se espera que el trabajo desarrollado promueva que se lleve a cabo a investigación que permita resolver diferentes problemas abiertos en el campo de los LCE.

## Apéndice A

# Determinación de el poder rotatorio de un cristal líquido colestérico

El campo eléctrico asociado a la propagación de una onda electromagnética en un cristal líquido colestérico, está determinado por las expresiones

$$E^+ = a \exp [i (\ell + q_0) z], \quad (\text{A.1})$$

$$E^- = b \exp [i (\ell - q_0) z], \quad (\text{A.2})$$

donde  $a, b$  son constantes que cumplen las relaciones

$$\left[ (\ell + q_0)^2 - k_0^2 \right] a - k_1^2 b = 0, \quad (\text{A.3})$$

$$-k_1^2 a + \left[ (\ell - q_0)^2 - k_0^2 \right] b = 0, \quad (\text{A.4})$$

se define

$$k_0^2 = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}}{2}, \quad (\text{A.5})$$

$$k_1^2 = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{\epsilon_a}{2}, \quad (\text{A.6})$$

$\ell$  es el número de onda,  $q_0 = 2\pi/P$ , donde  $p$  es el paso del colestérico.

Para determinar el poder rotatorio de un elastómero colestérico es necesario encontrar las soluciones a la ecuación (2.19), la cual está dada por la expresión

$$\ell_{1,2}^2 = q_0^2 + k_0^2 \pm \sqrt{4q_0^2 k_0^2 + k_1^4}, \quad (\text{A.7})$$

si  $k_1^4 = 0$ , los posibles valores de  $\ell$  estarán dados por las relaciones

$$\ell_1 = k_0 + q_0, \quad (\text{A.8})$$

$$\ell_2 = k_0 - q_0. \quad (\text{A.9})$$

Por ejemplo, el modo  $\ell_1$ , corresponde a una onda circularmente polarizada donde el modo puede expresarse en términos del índice de refracción como

$$\ell_1 - q_0 = \frac{\omega}{c} n_1, \quad (\text{A.10})$$

de manera análoga el modo  $\ell_2$  representa una onda circularmente polarizada en el sentido opuesto y con vector de onda

$$\ell_2 + q_0 = \frac{\omega}{c} n_2, \quad (\text{A.11})$$

el poder rotatorio puede definirse mediante la diferencia de ambos vectores de onda, es decir

$$\frac{\psi}{d} = \frac{\omega}{2c} (n_1 - n_2), \quad (\text{A.12})$$

es importante obtener el poder rotatorio para un mayor orden de aproximación, por lo tanto

$$\frac{\psi}{d} = \frac{\omega}{2c} (n_1 - n_2) = \frac{1}{2} (\ell_1 - q_0 - (\ell_2 + q_0)), \quad (\text{A.13})$$

por lo tanto

$$\frac{\psi}{d} = \frac{1}{2} \left[ \left( q_0^2 + k_0^2 + \sqrt{4q_0^2 k_0^2 + k_1^4} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( q_0^2 + k_0^2 - \sqrt{4q_0^2 k_0^2 + k_1^4} \right)^{\frac{1}{2}} - 2q_0 \right] \quad (\text{A.14})$$

$$= \frac{1}{2} \left[ \left( q_0^2 + k_0^2 + 2k_0 q_0 \sqrt{1 + \frac{k_1^4}{8k_0^2 q_0^2}} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( q_0^2 + k_0^2 - 2k_0 q_0 \sqrt{1 + \frac{k_1^4}{8k_0^2 q_0^2}} \right)^{\frac{1}{2}} - 2q_0 \right], \quad (\text{A.15})$$

por medio de un desarrollo en series de Taylor con respecto del término  $\sqrt{1 + \frac{k_1^4}{4k_0^2 q_0^2}}$  se obtiene

$$\frac{\psi}{d} = \frac{1}{2} \left[ \left( (q_0 + k_0)^2 + \frac{k_1^4}{4k_0 q_0} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( (k_0 - q_0)^2 - \frac{k_1^4}{4k_0 q_0} \right)^{\frac{1}{2}} - 2q_0 \right] \quad (\text{A.16})$$

$$= \frac{1}{2} \left[ (q_0 + k_0) \left( 1 + \frac{k_1^4}{4k_0 q_0 (q_0 + k_0)^2} \right)^{\frac{1}{2}} - (k_0 - q_0) \left( 1 - \frac{k_1^4}{4k_0 q_0 (k_0 - q_0)^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 2q_0 \right], \quad (\text{A.17})$$

realizando un nuevo desarrollo en series de Taylor con respecto de las raíces se obtiene

$$\frac{\psi}{d} = \frac{1}{2} \left[ (q_0 + k_0) \left( 1 + \frac{k_1^4}{4k_0 q_0 (q_0 + k_0)^2} \right) - (k_0 - q_0) \left( 1 - \frac{k_1^4}{4k_0 q_0 (k_0 - q_0)^2} \right) - 2q_0 \right] \quad (\text{A.18})$$

$$= \frac{1}{2} \left( \frac{k_1^4}{4k_0 q_0 (q_0 + k_0)} - \frac{k_1^4}{4k_0 q_0 (k_0 - q_0)} \right) \quad (\text{A.19})$$

$$= \frac{k_1^4}{4k_0^2 q_0 \left( 1 + \left( \frac{q_0}{k_0} \right)^2 \right)} \quad (\text{A.20})$$

finalmente en términos de la cantidad  $\lambda' = \lambda/P$  y los índices de refracción el poder rotatorio puede expresarse como

$$\frac{\psi}{d} = \frac{1}{32} \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \left( \frac{n_{eh}^2 - n_{oh}^2}{n_{eh}^2 + n_{oh}^2} \right) \left( \frac{q_0}{\lambda'^2 (1 - \lambda'^2)} \right). \quad (\text{A.21})$$

# Bibliografía

- [1] D L Thomsen et. al, *Macromolecules*, 2001 , 34, 5868–5875.
- [2] A Buguin et. al, *J Am Chem Soc*, 2006 , 128, 1088–1089.
- [3] H Finkelmann et.al, *Makromol Chem Rapid Commun*, 1981, 2,317-322.
- [4] D Rogez, S. Krause and P. Martinoty,*Soft Matter*, 2018,14, 6449-6462.
- [5] W Fan , ZJ Wang and S. Cai, *Int. J. Appl. Mech*, 2016, 08, 1640001.
- [6] J Küpfer and H Finkelmann, *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1991 12, 717- 726.
- [7] H L de Vries, *Acta Crystallogr*, 1951, 4, 19.
- [8] B A Umanskii and I V Simdyankin, *Crystallogr Rep*, 2019, 64, 437-442.
- [9] T Myles, A A Peracchio and W K S Chiu, *Int J Appl Phys*, 2015, 117, 025101.
- [10] K Sakoda “Optical Properties of photonic crystals”, Springer, 2004.
- [11] P Cicuta, A R Tajbakhsh and E. M. Terentjev, *Phys Rev E*, 2004, 70, 011703
- [12] T Espinosa-Ortega and J A Reyes, *Opt Commun*, 2007, 281
- [13] M Rivera, J A Reyes, *Appl Phys Lett* 90, 2007, 023513
- [14] J C Hernández, J A Reyes, *Phys Rev E*, 2017, 96, 062701
- [15] F R S Chandrasekhar, “Liquid Crystals”, Second Editon, Cambridge University Press, 1997.
- [16] G Barbero, L R Evangelista, “Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals”, Taylor and Francis Group, 2005.
- [17] M Warner, E M Terentjev, “Liquid crystal elastomers”, Clarendon Press, 2003.
- [18] R K Pathria, P D Beale, “Statistical Mechanics”, Elsevier, 2009.
- [19] D Demus et.al , “Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1: Fundamentals”, Wiley-VCH, 1998.
- [20] S V Pasechnik, V G Chiriginov, D V Shmeliova , “Liquid Crystals: Viscous ans Elastic Properties”, Wiley-VCH, 2009.
- [21] I Dierking, “Textures of liquid crystals”, Wiley-VCH, 2003.
- [22] I Khoo, “Liquid Crystals”, Wiley, 2007.
- [23] P Oswald and P Pieranski “Nematic and cholesteric Liquid Crystals”, Taylor and Francis Group, 2005.
- [24] P G de Gennes and J Prost, “The physics of Liquid Crystals”, Clarendon Press.

- [25] M Kleman, O. D. Lavrentovich “Soft Mater Physics. An Introduction”, Springer 2001
- [26] G Chilaya, “Cholesteric Liquid Crystals: Optics, Electro-optics and Photo-optics”, H Kitzerow, C Bahr, “Chirality in Liquid Crystals”, Springer, 2001.
- [27] E Hecht, “Optics”, AddisonWesley, 2002.
- [28] R W Collins, I An, C Chen, “Rotating Polarizer and Analyzer ellipsometry”, H. G. Tomkins and E. A. Irene, “Handbook of ellipsometry”, William Andrew Publishing (2005).
- [29] G H Brown, J J Wolken, “Liquid crystals and Biological structures”, Academic Press, 1979.
- [30] L T McDonald, E D Finlayson and P Vukusic, Proceedings 2015, volume 9341, Bioinspired, Biointegrated, Bioengineered Photonic Devices III.
- [31] G D Fasman, “Circular dichroism and the conformational analysis of biomolecules”, Springer Science+Business Media, 1996.
- [32] J S Prasad, J. Phys. Colloques, 1975, 36
- [33] S Mazkedian, S Melone and F Rustichelli, Le journal de physique, 1976, 37, 731.
- [34] A H Gevorgyan, A N Kocharian, G A Vardanyan, Liq Cryst, 2016 43,4 .
- [35] Y Gnanou, M Fontanille, “Organic and physical chemistry of polymers”, Wiley Interscience, 2008.
- [36] Encyclopedia Britannica.
- [37] L R G Treloar “The Physics of rubber elasticity”, Clarendon Press, 2005.
- [38] N W Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State Physics”, Brooks Cole, 1976.
- [39] J D Jackson, “Classical Electrodynamics”, John Wiley and sons, 1999.
- [40] A Lakhtakia, B Michel, W S Weiglhofer, J Phys D Appl Phys, 1997, 30, 230 .
- [41] J C M Garnett Philos. Trans. R. Soc. London A, 1904, 203, 385–420.
- [42] V. A. Markel, Opt. Soc. Am. A, 2016, 33, 1244-1256.
- [43] A Lakhtakia, W Weiglhofer, Acta Crystallogr A, 1993, 49, 266–9.
- [44] W Weiglhofer, IEE Proceedings H - Microwaves, Antennas and Propagation, 1990, 137, 1.
- [45] A Lakhtakia, W Weiglhofer, Int J Appl Electromagn Mech, 1997, 8 .
- [46] P I C Teixeira, M Warner, Phys Rev E, 1999, 60,1, 603-609.
- [47] M Warner, E M Terentjev, Prog Polym Sci, 1996, 21, 853-891.
- [48] W Meier, H Finkelmann, Macromol Chem, Rapid Commun, 1990, 11, 599-605.
- [49] S T Kim, H Finkelmann, Macromol Rapid Commun, 2001, 22, 429–433.
- [50] T Tsutsui, R Tanaka, Polymer, 1981, 22(1), 117–123.
- [51] C D Hasson, F J Davis, G R Mitchell, Chem Commun, 1998, 2515–2516.
- [52] Y. Mao, E. M. Terentjev, M. Warner. Phys Rev E, 2001 64, 041803.
- [53] A Lakhtakia, R Messier, “Sculptured thin films. Nanoengineered Morphology and Optics”, SPIE, the international society for optical engineering, 2005.

- [54] M Born, E Wolf, “Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light.” Oxford, Pergamon Press, 1964.
- [55] T. Mackay and A. Lakhtakia, “The transfer-Matrix method in Electromagnetics and Optics”, Morgan & Claypool Publishers, 2020.
- [56] S Courty, A R Tajbakhsh, E M Terentjev, Eur Phys J E, 2003, 12, 617–625.
- [57] G Reyes, J A Reyes, J Condens Matter Phys, 2019, 31, 32.
- [58] G. Reyes and J. A. Reyes, Phys Rev E, 2020, 102, 032702.