

Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado

Fisikako Gradua / Grado en Física

Determinación estructural de cristales líquidos mediante difracción resonante de rayos x

Egilea/Autor:

Oier Arcelus Elcorobarrutia

Zuzendaria/Director/a:

Cesar Luis Folcia Basa

ÍNDICE:

- 0.0. Introducción y Objetivos.....	2
- 1.0. Cristales Líquidos.....	2
• 1.1. Cristales Calamíticos.....	3
• 1.2. Tipos de cristales esmécticos calamíticos.....	8
- 2.0. Vista del Problema.....	10
- 3.0. Difracción resonante de Rayos-X.....	13
• 3.1. Extinciones Sistemáticas.....	14
• 3.2. Intensidades y polarización de rayos difractados.....	16
- 4.0. Experimento.....	18
• 4.1. Preparación de la muestra.....	19
• 4.2. Resultados obtenidos en experimentos.....	19
- 5.0. Simulación y resultados.....	22
• 5.1. Estructuras SmC^*	22
• 5.2. Estructuras Clock-6.....	27
- 6.0. Conclusiones.....	34
- 7.0. Bibliografía.....	35
- APÉNDICE A	
- APÉNDICE B	
- APÉNDICE C	
- APÉNDICE D	
- APÉNDICE E	
- APÉNDICE F	

0.0. Introducción y Objetivos

Hoy en día todo el mundo conoce a los cristales líquidos por su importante contribución a las ya conocidas pantallas LCD (*Liquid Crystal Display*), cuya aplicación alcanza desde calculadoras y relojes digitales, hasta tecnologías más modernas: pantallas de televisión, ordenadores portátiles etc. El interés en estos materiales despertó en los años 60 cuando por primera vez se estudiaron sus excepcionales propiedades. Pero cabe decir que casi cien años antes (1887) Friedrich Reinitzer ya descubrió que el colesterol extraído de zanahorias tenía propiedades de lo que conocemos como cristales líquidos. Hasta el día de hoy, ha sido una línea de investigación importante, ya que aunque los cristales líquidos sean estructuras orgánicas, no se encuentran en la naturaleza y tienen que ser sintetizadas. Es por esto que conocer tanto la estructura molecular como la cristalina de los cristales líquidos, así como sus propiedades físicas, es una tarea crucial para el desarrollo futuro de sus aplicaciones tecnológicas.

Con este trabajo, en el primer capítulo se pretende dar una idea general sobre los tipos de formaciones estructurales (mesofases) que aparecen en los cristales líquidos.

En el siguiente capítulo, se explicará cuál es el problema que nos encontramos al tratar de analizar la estructura de distintas mesofases mediante difracción de rayos-X convencional.

En el tercer y cuarto capítulos se intenta explicar cómo solucionar el problema y se introducirá brevemente cuál sería la puesta en escena del experimento que necesitamos.

El trabajo se limita a la simulación y no a llevar a cabo el experimento, el objetivo del apartado cuarto esta en dar al lector una idea generalizada sobre cuál es el procedimiento experimental. También se mostrarán distintos resultados experimentales referentes a los diagramas de difracción que se consiguen.

Después, en el quinto capítulo, se cotejarán estos resultados con los cálculos que se han llevado a cabo usando el programa "Mathematica" para las mesofases, *esméticas helicoidales* y las recientes *esméticas Clock-6* para moléculas *calamíticas*.

1.0. Cristales Líquidos

Cuando hablamos de cristales líquidos nos referimos a un estado intermedio de la materia sólida y líquida. Es decir, estos materiales gozan de propiedades cristalinas en unas direcciones específicas, no obstante son totalmente isotropos en otras direcciones. Esto quiere decir que las moléculas que forman el cristal se organizan de manera que se pueden mover libremente (fluir) como si fuesen líquidos, pero en al menos una dirección se ordenan de manera periódica.

Las moléculas que forman el cristal son estructuras orgánicas cuya forma es de suma importancia, ya que es una de las condiciones más importantes a la hora de determinar la estructura del cristal.

Pueden, por ejemplo, ser moléculas alargadas (*calamíticas*) o planas (*discóticas*). No obstante, recientemente se han descubierto nuevas moléculas entre las cuales encontramos las llamadas "bananas" (se llaman así por la forma característica que tienen, parecida a la de una banana).

Dado que estos cristales líquidos son estados intermedios de la materia, es lógico pensar que los modos de agrupación (mesofases) varíen con la temperatura. En este caso, decimos que los cristales son termotrópicos. A medida que aumenta la temperatura en el cristal, las vibraciones térmicas hacen que las moléculas se muevan cada vez más libremente hasta el punto de volverse un líquido real (totalmente isotrópico).

Por otro lado, si enfriamos suficientemente el material, las moléculas se ordenarán y formarán un cristal.

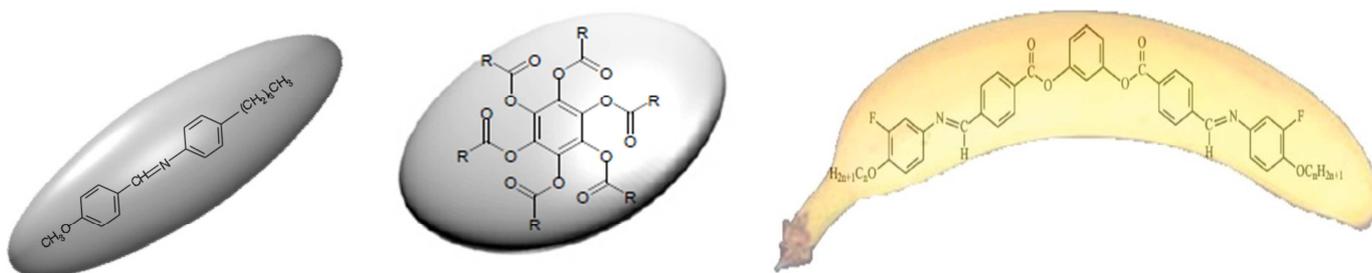


Figura 1.1 Se ven los tres tipos de moléculas con las que se forman los cristales líquidos. *Calamíticas*(izquierda), *discóticas*(centro), *bananas* (derecha)[10]

1.1. Cristales Calamíticos

En este trabajo nos restringiremos exclusivamente a cristales líquidos calamíticos que dan forma a una gran variedad de mesofases. Su forma alargada (Fig 1.1) hace que las moléculas tiendan a distribuirse en capas, concediendo libertad de movimiento en direcciones paralelas a las propias capas, pero restringiendo de alguna manera el cambio a otras capas. Claro que esto depende de la temperatura a la que se encuentra el cristal líquido.

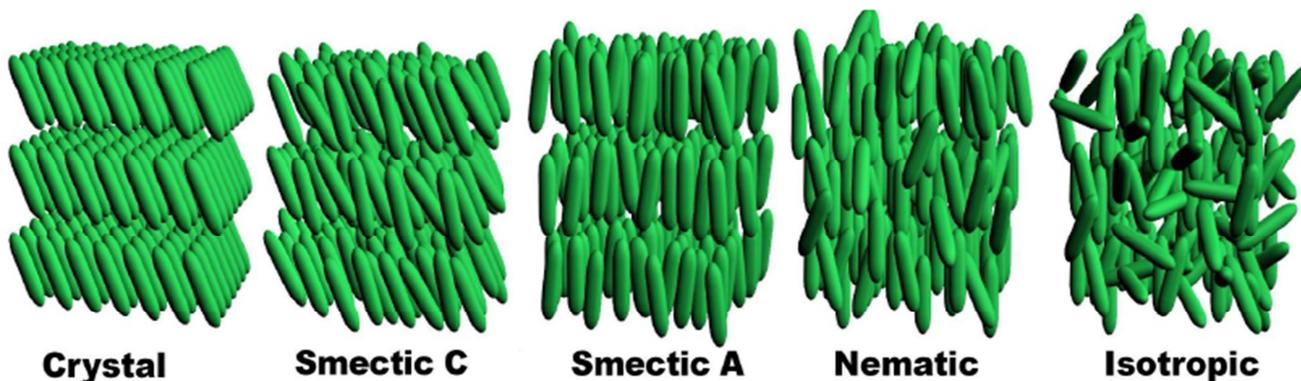


Figura 1.2 De izquierda a derecha, con temperatura creciente, se ve la formación de distintas mesofases de cristales calamíticos[11].

Como vemos en la Figura 1.2, los estados intermedios entre sólido y líquido, que se dan a temperaturas intermedias en las que el cristal; o se convierte un líquido totalmente isotrópico, o se cristaliza del todo. Se clasifican claramente en dos tipos de mesofases:

Nemática : En las fases nemáticas, las moléculas son libres de moverse entre ellas en cualquier dirección. Esto podría hacer pensar que las fases nemáticas son totalmente líquidas. No obstante, las moléculas se encuentran orientadas en torno a una dirección concreta \vec{n} . Esta dirección solo se mantiene localmente y puede variar a medida que nos movemos en el material.

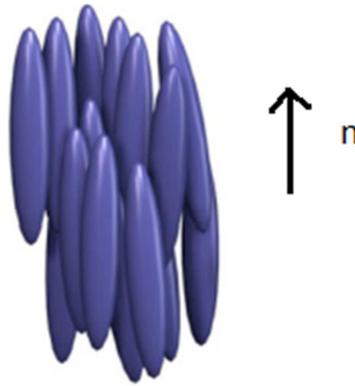


Figura 1.3 Régimen local en el que las moléculas calamíticas en la fase nemática están orientadas en la misma dirección [10].

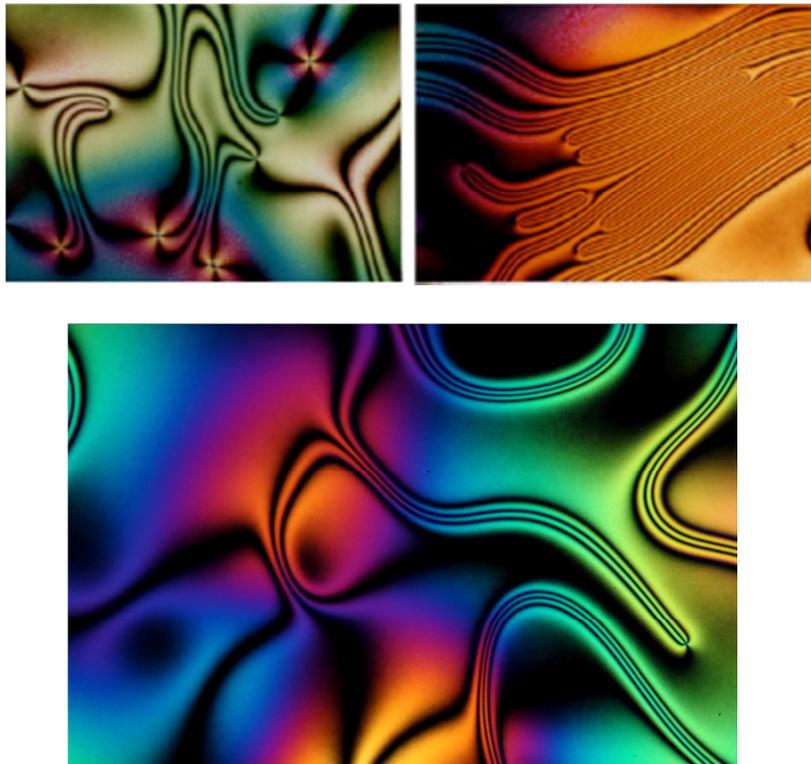


Figura 1.4 Imágenes de MOP (Microscopía óptica de polarización) de una fase nemática. Los cambios de color son debidos a las variaciones del vector director \vec{n} en el material [10].

Esméctica C* : Es una fase esméctica C formada por moléculas quirales. En química, la quiralidad es una propiedad de simetría de las moléculas, que dice que si una molécula es quiral, no se puede superponer con su imagen especular. Esto quiere decir que, aunque la estructura molecular sea la misma, hay que diferenciarlas en dos familias (“dextro” y “levo”).

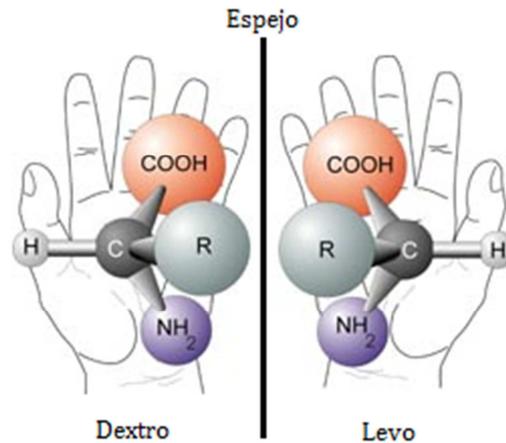


Figura 1.7 Representación de una molécula quiral. Al igual que nuestras manos, si reflejásemos la molécula en el espejo, su imagen no se superpondría[10].



Figura 1.8 Representación de la mesofase SmC^* (derecha). Se ve el tildado de las moléculas con respecto al normal a las capas y su helicidad[10].

Como consecuencia de lo anterior, una fase SmC^* no puede tener planos de reflexión ni centros de inversión entre los elementos de simetría. Esto da lugar a las fases helicoidales en el que el director molecular \vec{n} precesa alrededor de la normal a los planos, a medida que nos movemos por los sucesivos planos esmécticos (Fig 1.9).

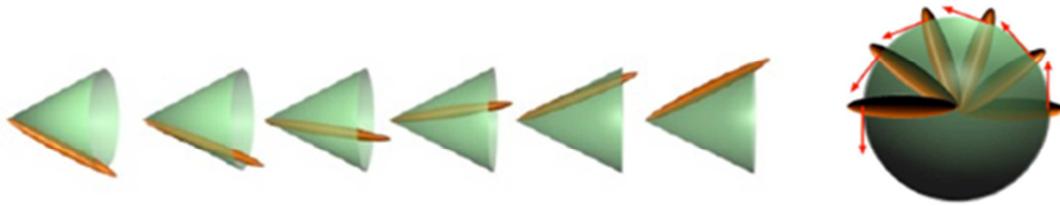


Figura 1.9 Representación de un medio giro de la mesofase SmC^* . Las moléculas en sucesivos planos esmécticos giran como se ve en la imagen izquierda.

En una fase SmC^* el vector director gira un ángulo $q \cdot d$ en el paso de uno a otro plano (Fig 1.10). Aquí q es el vector de onda de la hélice, de modo que el giro en los planos separados una distancia T será $l = q \cdot T$.

Normalmente el ángulo de paso $q \cdot d$ es pequeño, de modo que el paso de hélice es normalmente del orden de cientos de planos esmécticos.

Aún con todo esto, es difícil encontrarnos con una situación en la que el paso de hélice completo sea de 360° exactos, de manera que una celdilla unidad está ligeramente girada con respecto a las anteriores.

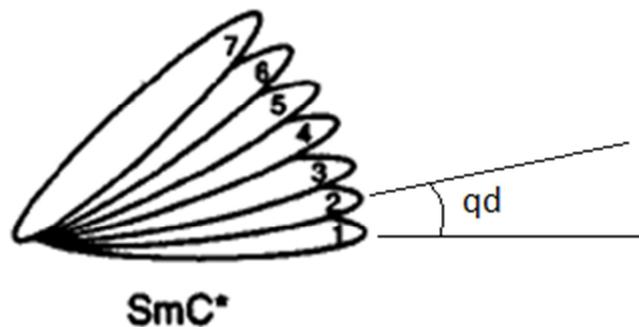


Figura 1.10 Diagrama de la fase SmC^* , con un giro $q \cdot d$ entre planos esmécticos.

En el siguiente apartado veremos que superponiendo esta hélice a otros tipos de estructuras de cristales líquidos conseguimos sus variantes quirales.

1.2. Tipos de cristales esmécticos calamíticos.

En general estas fases quirales ocurren por superponer dos estructuras: una mesofase esméctica y una hélice homogénea. De este modo, conseguimos una hélice antiferroeléctrica o una hélice de 3,4,6 capas esmécticas.

Nos encontramos con las siguientes estructuras esmécticas calamíticas[5]:

-Hélice Antiferroeléctrica: Consiste en una fase esméctica en la que el giro de las moléculas entre planos esmécticos es de 180° . La polarización de las moléculas también se invierte entre capas esmécticas. Como ya hemos dicho anteriormente, la hélice se obtiene al superponer una estructura esméctica antiferroeléctrica con una SmC^* .

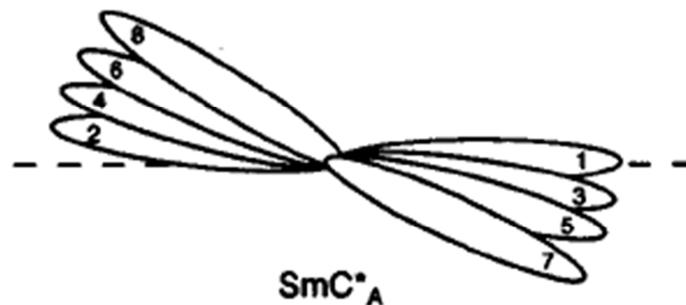


Figura 1.11 Diagrama de la fase SmC_A^* , como se ve hay una pequeña desviación en el giro entre planos esmécticos (no son 180° exactos), de modo que tenemos una estructura en espiral.

-Clock-3: Cuando el ángulo $q = 120^\circ$, la celda definida por la red de Bravais será una formada por tres planos esmécticos. No obstante, para una clock-3, así como para las estructuras que introduciremos después, este ángulo de giro q no tiene por qué ser exacto en cada cambio de plano. Este tipo de variantes pueden aparecer de cualquier forma.

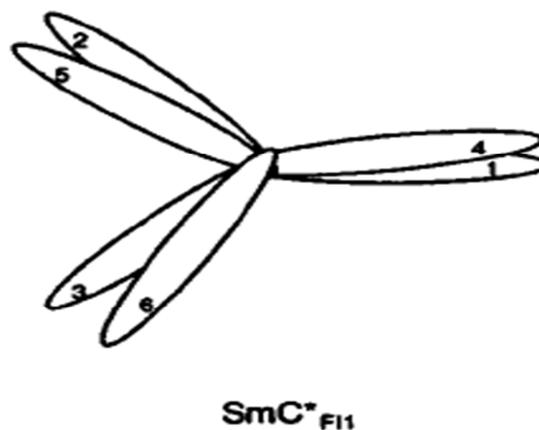


Figura 1.12 Diagrama de una fase clock-3, también hay una desviación en el giro entre planos esmécticos. Se ve que la celdilla unidad que daría cuenta de las moléculas 1,2 y 3 está girada con respecto a la siguiente, formada por las moléculas 4,5 y 6.

-Clock-4 : El clock-4 tiene una periodicidad de cuatro capas esmécticas. De nuevo, el giro de las moléculas entre planos no tiene por qué ser de 90° exactos.

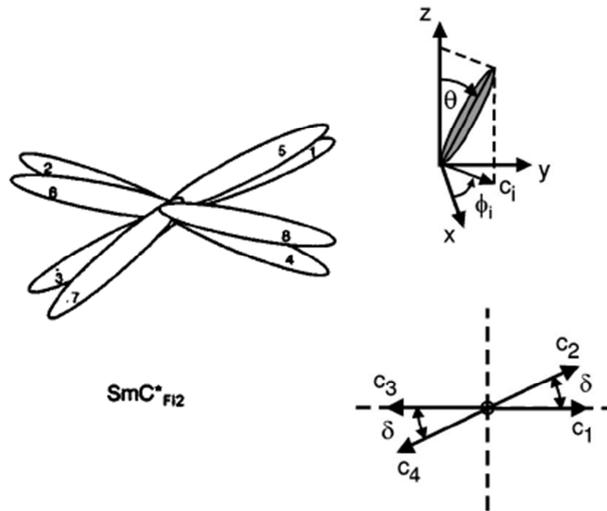


Figura 1.13 Diagrama de la fase clock-4. La celda unidad vuelve a estar girada con respecto a la siguiente (Izquierda). Se ve una gráfica de cómo están dispuestas las moléculas en las capas esmécticas y con respecto a qué ángulo giran (Derecha)

-Clock-6 : Este trabajo se centrará en esta mesofase. Al ser muy recientemente descubierta, ha sido objeto de discusión durante estos últimos meses. En este caso se presenta una periodicidad de seis capas esmécticas. Se modelizarán varias estructuras, con distintos cambios de ángulo entre capas esmécticas.

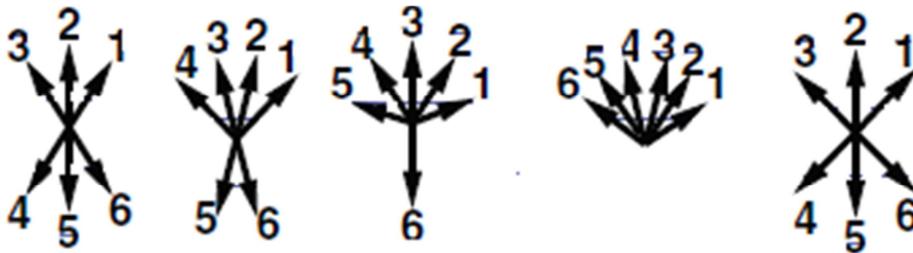


Figura 1.14 Modelización de posibles estructuras esmécticas clock-6 propuestas por LiDong Pan (Phys Rev E89 022501 (2014)). Las flechas indican la dirección del tiltado de las moléculas.

2.0. Vista del Problema.

Desde hace años, en cristalografía, la difracción de rayos-X ha sido el método más usado a la hora de determinar la estructura de los cristales. Fotones con longitudes de onda del orden de armstrong (tamaño de la densidad electrónica de los átomos) se hacen incidir en muestras cristalinas, los electrones (de las capas electrónicas más internas) funcionan como antenas absorbiendo estos fotones y reemitiéndolos de manera elástica (manteniendo la frecuencia). Dependiendo de la disposición del cristal y el ángulo de incidencia del haz de rayos-X, la radiación difractada de cada uno de los átomos de la red interferirá constructiva o destructivamente, creando así un patrón de interferencia. Este resultado es el que nos da información acerca de la estructura cristalina.

Un cristal tridimensional convencional viene descrito por una red de Bravais en el que se cumple la periodicidad del mismo.

$$\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

Entonces, la amplitud difractada por todo el cristal será:

$$G(\vec{S}) = F(\vec{S}) \sum_{n=n_1n_2n_3} e^{2\pi i\vec{R}\cdot\vec{S}}$$

Donde $F(\vec{S})$ es el factor de estructura, que es la amplitud difractada por el conjunto de átomos de la celda unidad. $\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ es el conjunto de vectores de la red recíproca de índices (h,k,l), que son los vectores normales a los planos de red del espacio directo.

De aquí obtenemos las ecuaciones de Laue, que son las siguientes:

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{S} &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{S} &= k \\ \vec{c} \cdot \vec{S} &= l \end{aligned}$$

Y representan justamente las condiciones que son necesarias para que exista haz difractado, que dice que el haz difractado aparecerá cuando los vectores de difracción son vectores de la red recíproca.

En este desarrollo el factor de estructura $F(\vec{S})$ juega un papel determinante, ya que será el que marque la diferencia a la hora de analizar los cristales líquidos. Como hemos dicho, en los cristales convencionales el factor de estructura viene dado por la transformada de Fourier de la densidad electrónica atómica integrada en la celda unidad.

$$F(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i\vec{r}\cdot\vec{S}} d\vec{r}$$

Donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica del átomo que es una magnitud escalar. En el caso de un cristal tenemos $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho(\vec{r} - \vec{r}_i)$ donde \vec{r}_i es el vector posición de los átomos. Haciendo un cambio de variable $\vec{r} - \vec{r}_i = \vec{u}$:

$$F(\vec{S}) = \int \sum_{i=1}^N \rho_i(\vec{u}) \cdot e^{2\pi i(\vec{r}_i + \vec{u})\cdot\vec{S}} d\vec{u} = \sum_{i=1}^N \left(\int \rho_i(\vec{u}) e^{2\pi i\vec{u}\cdot\vec{S}} d\vec{u} \right) e^{2\pi i\vec{r}_i\cdot\vec{S}}$$

Esta suma puede reducirse a sumar solo sobre los átomos de la celda. Por lo que tendríamos la siguiente expresión:

$$F(\vec{S}) = \sum_{\text{átomos en celda}} f_i(\vec{S}) e^{2\pi i \cdot \vec{r}_i \cdot \vec{S}}$$

El valor $f_i(\vec{S})$ se denomina factor de forma y depende del tipo de átomo que encontremos dentro de la celda.

Para entender el problema que se nos presenta con los cristales líquidos, primero debemos conocer también a qué se deben las extinciones sistemáticas en los cristales.

La determinación del grupo de simetría espacial del cristal es decisiva en este proceso. Dentro de la celda, los átomos se colocan de distintas maneras, muchas de ellas son equivalentes por diferentes elementos de simetría (rotaciones, translaciones e inversiones). No obstante hay ciertos elementos de simetría cuyo eje de rotaciones es paralelo a la translación, se llaman elementos de simetría no-simórficos. Estos operadores en particular hacen que ciertas clases de reflexiones posean intensidades sistemáticamente nulas (extinciones). Las extinciones son debidas a ejes helicoidales, planos de deslizamiento y al centrado de la celda.

En los cristales líquidos por otro lado, la carga electrónica dentro de la celda no determina cuál es la verdadera disposición de las moléculas en la misma, siendo su diagrama de difracción muy diferente a la que se predice de las extinciones. Para entenderlo mejor supongamos las siguientes estructuras:



Figura 2.1 Densidad electrónica para diferentes estructuras esmécticas

Desarrollemos las fórmulas que vemos en la teoría, en este caso (Fig 2.1) la periodicidad solo se da en la dirección z (normal a los planos de la estructura esméctica). De modo que si suponemos la distancia interplanar d la densidad electrónica será $\sum_{n=1}^N \rho(z - nd)$.

Entonces la amplitud difractada será:

$$G(S_z) = G(00\ell) = \int \sum_{n=1}^N \rho(z - nd) \cdot e^{2\pi i z \cdot S_z} dz$$

Si hacemos un cambio de variables $z - nd = z' \rightarrow dz = dz'$ obtenemos:

$$G(S_z) = G(00\ell) = \int \sum_{n=1}^N \rho(z') \cdot e^{2\pi i (z' + nd) \cdot S_z} dz' = \sum_{n=1}^N \left(\int \rho(z') \cdot e^{2\pi i z' \cdot S_z} dz' \right) e^{2\pi i nd \cdot S_z}$$

La integral es el factor de forma del plano.

$$G(S_z) = f(S_z) \sum_{n=1}^N e^{2\pi i n d \cdot S_z} = f(S_z) \frac{\text{sen}(\pi N d S_z)}{\text{sen}(\pi d S_z)}$$

Si $N \rightarrow \infty$ entonces:

$$G(S_z) = \frac{1}{d} f(S_z) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(S_z - \frac{n}{d}) = \frac{1}{d} f(S_z) \sum_G \delta(S_z - G)$$

Siendo G un vector de la red recíproca en dirección z .

En resumen, como la periodicidad de la densidad electrónica es d en cualquiera de los casos, el diagrama de difracción mostrará picos con una separación de $\frac{1}{d}$.

No obstante, si nos fijamos en la Figura 2.1 la estructura de la mitad (SmC_A) no tiene una periodicidad marcada por la distancia interplanar. Aunque, la forma de la densidad electrónica es la misma en cualquiera de las estructuras, debido a la orientación de las moléculas a lo largo del cristal, la red cristalina es periódica en $2d$.

Para ir un poco más a fondo analicemos las extinciones sistemáticas en la estructura SmC_A (Figura 2.1). Veamos en la celda unidad cuáles son los elementos de simetría no-simórficos que encontramos.

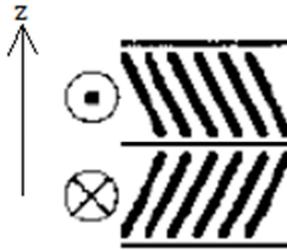


Figura 2.2 Celdilla unidad de la estructura SmC_A .

Tenemos un eje helicoidal paralelo al eje z . El elemento $\{C_{2z} | 00 \frac{1}{2}\}$ es no-simórfico; entonces, la rotación aplicada a un vector de la red recíproca en dirección z deja al vector invariante. Se cumple que para un elemento de simetría con translación $\{R | \vec{t}\}$ el factor de estructura se transforma de la siguiente manera:

$$\{R | \vec{t}\} F(\vec{S}) = F(R\vec{S}) e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{t}} = F(\vec{S}) e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{t}}$$

En nuestro caso tenemos que

$$\left\{ C_{2z} \left| 00 \frac{1}{2} \right. \right\} F(S_z) = F(C_{2z} S_z) e^{-2\pi i (0,0,\ell) \cdot (0,0,1/2)} = F(S_z) e^{-\pi i \ell}$$

Entonces, las extinciones se darán cuando $\ell = 2n + 1$.

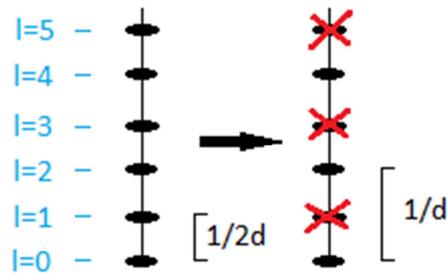


Figura 2.3 Extinciones sistemáticas en la estructura SmC_A . Como vemos recuperamos el diagrama de difracción con los picos de periodicidad $\frac{1}{d}$.

Es evidente que la difracción de rayos-X convencional falla al tratar de diferenciar distintas estructuras de cristales líquidos. Ya que, como hemos visto, los diagramas de difracción son idénticos para estructuras que no son iguales. Sabiendo esto, necesitamos proponer una solución en la que de una manera u otra seamos capaces de distinguir diferentes estructuras viendo diagramas de difracción.

3.0. Difracción resonante de rayos-X

La solución a nuestros problemas reside en utilizar difracción resonante de rayos-X. Consiste en utilizar una fuente de rayos-X que nos permita cambiar su longitud de onda de manera que la fijamos en el borde de absorción de un átomo que es único, pesado y que está dentro de las moléculas que forman el cristal líquido.

Haciendo esto conseguimos que el átomo que hemos introducido también difracte rayos-X, pero esta vez de manera que dependa de la orientación relativa de la molécula con respecto al haz de fotones [5]. Esto significa que la difracción es sensible a la orientación de los niveles desocupados de ese átomo pesado y de su densidad de estados, así como de sus orbitales moleculares [3].

En este caso, deberíamos tratar el factor de difusión atómico como una magnitud tensorial referente a las componentes de polarización de los rayos-X. Necesitaremos definir el tensor de susceptibilidad $\chi(\vec{r})$, que será el análogo de la densidad electrónica que usábamos en un escenario de rayos-X convencional, para un régimen de rayos-X resonante.

Para el tensor de susceptibilidad que es simétrico, debemos conseguir una forma que sea invariante frente al grupo espacial del cristal [1]. En una celdilla unidad, todos los átomos que están en el borde de absorción de la radiación X, tienen sus equivalentes por transformaciones de simetría. De modo que esta forma general del tensor invariante que queremos encontrar, resultará en la suma de todos los tensores de susceptibilidad que son equivalentes.

Si definimos un elemento de simetría $\{R|\vec{t}\}$ y consideramos un tensor $\chi(\vec{r})$ cualquiera, se transforma de la siguiente manera:

$$\{R|\vec{t}\} \chi(\vec{r}) = R \cdot \chi(R^{-1}(\vec{r} - \vec{t})) \cdot R^{-1}$$

Si el tensor de susceptibilidad es invariante, directamente:

$$\chi(\vec{r}) = R \cdot \chi(R^{-1}(\vec{r} - \vec{t})) \cdot R^{-1}$$

Aplicamos este elemento de simetría a cada uno de los átomos resonantes en la celdilla unidad. Es decir, cogemos un átomo "base" de susceptibilidad $\chi_b(\vec{r})$ y aplicamos el elemento de simetría $\{R|\vec{t}\}$ para obtener la expresión del tensor de susceptibilidad del átomo n ésimo $\chi_n(\vec{r})$ dentro de la celdilla unidad [3].

Finalmente, sumando sobre todas las n , nos sale la forma más general del tensor de susceptibilidad que es invariante frente al grupo espacial del cristal.

3.1. Extinciones sistemáticas.

En el apartado anterior se han analizado las extinciones sistemáticas dadas por un experimento de rayos-X convencional. Veremos una diferencia crucial en el uso de rayos-X resonantes que será el mecanismo que nos permitirá observar diferentes estructuras de cristales líquidos. Como hemos dicho antes, la no esfericidad de la densidad electrónica, que es dependiente de los orbitales vacíos del átomo resonante, hace que el tensor de susceptibilidad sea anisótropo[1] (depende de la dirección de la molécula con respecto al haz). Esta anisotropía hace que las reglas de extinción puedan ser violadas, el centrado de la red evidentemente se seguirá respetando ya que los operadores de translación actuarán del mismo modo tanto para magnitudes escalares como para tensoriales. No obstante las reglas de extinción referentes a ejes helicoidales y a planos de deslizamiento son violadas en el régimen resonante.

El factor de estructura es:

$$F(\vec{S}) = \int \chi(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

Si le aplicamos un operador de simetría no simórfico $\{R|\vec{t}\}$ teniendo en cuenta la invariancia frente al grupo espacial del tensor de susceptibilidad en una dirección \vec{S} invariancia frente a la rotación obtenemos el siguiente resultado[1]:

$$F(\vec{S}) = R \left[\int \chi(R^{-1}\vec{r} - R^{-1}\vec{t}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right] R^{-1}$$

Con un cambio de variable $R^{-1}\vec{r} - R^{-1}\vec{t} = \vec{r}'$ obtenemos la siguiente expresión:

$$F(\vec{S}) = R \left[\int \chi(\vec{r}') \exp(2\pi i \vec{S} \cdot R\vec{r}') d\vec{r}' \right] R^{-1} e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{t}}$$

Si se dan las siguientes relaciones $\vec{S} \cdot R\vec{r}' = R^{-1}\vec{S} \cdot \vec{r}' = R\vec{S} \cdot \vec{r}'$ y las rotaciones dejan el vector de difracción invariante $R\vec{S} = \vec{S}$ entonces[1,9].

$$F(\vec{S}) = R \left[\int \chi(\vec{r}') \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}') d\vec{r}' \right] R^{-1} e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{t}} = R F(\vec{S}) R^{-1} e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{t}}$$

Supongamos un factor de estructura, el más general posible en dirección $(0,0, \ell)$

$$F(00\ell) = \begin{pmatrix} a & b & c \\ b & d & e \\ c & e & f \end{pmatrix}$$

Supongamos también el elemento de simetría $\left\{C_{2z} \left| 00 \frac{1}{2} \right. \right\}$ que deja invariante la dirección $(0,0, \ell)$. Entonces según la fórmula anterior, si la matriz de rotación es:

$$R_{z\theta} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Si } \theta = 180^\circ \rightarrow C_{2z} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Entonces, si le pedimos invariancia frente al grupo espacial obtenemos:

$$F(00\ell) = C_{2z} F(00\ell) C_{2z}^{-1} e^{i\pi\ell}$$

De forma matricial tenemos lo siguiente (más adelante veremos qué relaciones cumplen estos elementos):

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ b & d & e \\ c & e & f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & -c \\ b & d & -e \\ -c & -e & f \end{pmatrix} e^{i\pi\ell}$$

Como vemos, no hay un caso en el que la intensidad difractada sea nula, se violan las reglas de extinción:

$$\ell = 2n \quad \rightarrow \quad F(00\ell) = \begin{pmatrix} a & b & 0 \\ b & d & 0 \\ 0 & 0 & f \end{pmatrix}$$

$$\ell = 2n + 1 \quad \rightarrow \quad F(00\ell) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & e \\ c & e & 0 \end{pmatrix}$$

La anisotropía en el factor de estructura, hace que se observen picos de difracción debidos a la resonancia (condición $\ell = 2n + 1$) del átomo pesado de la molécula, ya que como se ve el factor de estructura tiene elementos no nulos.

Todo esto ocurre cuando estamos en el borde de absorción del átomo resonante dentro de las moléculas, de no ser así, todos los elemento de la condición $\ell = 2n + 1$ se volverían nulos y el tensor de la condición $\ell = 2n$ se volvería totalmente isótropo.

Este proceso se puede generalizar para cualquier elemento de simetría no-simórfico.

Screw axis or glide plane	F_{xx}^H	F_{xy}^H	F_{xz}^H	F_{yz}^H	l	Type
2_1	0	0	F_1	F_2	$2n + 1$	I
3_1	F_1	$\mp iF_1$	F_2	$\pm iF_2$	$3n \pm 1$	II
3_2	F_1	$\pm iF_1$	F_2	$\mp iF_2$	$3n \pm 1$	II
4_1	0	0	F_1	$\pm iF_1$	$4n \pm 1$	I
4_1	F_1	F_2	0	0	$4n + 2$	II
4_2	F_1	F_2	0	0	$2n + 1$	II
4_3	0	0	F_1	$\mp iF_1$	$4n \pm 1$	I
4_3	F_1	F_2	0	0	$4n + 2$	II
6_1	0	0	F_1	$\pm iF_1$	$6n \pm 1$	I
6_1	F_1	$\pm iF_1$	0	0	$6n \pm 2$	II
6_1	0	0	0	0	$6n + 3$	
6_2	F_1	$\pm iF_1$	0	0	$3n \pm 1$	II
6_3	0	0	0	0	$2n + 1$	
6_4	F_1	$\mp iF_1$	0	0	$3n \pm 1$	II
6_5	0	0	F_1	$\mp iF_1$	$6n \pm 1$	I
6_5	F_1	$\mp iF_1$	0	0	$6n \pm 2$	II
6_5	0	0	0	0	$6n + 3$	
c	0	F_1	F_2	0	$2n + 1$	II

Tabla 3.1 Las componentes del factor de estructura tensorial e índices l para distintos elementos de simetría no-simórficos. Otras identidades:

$$F_{yy}(\vec{S}) = -F_{xx}(\vec{S}); F_{zz}(\vec{S}) = 0; F_{yx}(\vec{S}) = F_{xy}(\vec{S}); F_{zx}(\vec{S}) = F_{xz}(\vec{S});$$

$$F_{zy}(\vec{S}) = F_{yz}(\vec{S})$$

3.2. Intensidades y polarización de rayos difractados.

Sabemos que la intensidad difractada es proporcional al cuadrado del factor de estructura:

$$I \propto |F(\vec{S})|^2$$

Esto es válido si no tenemos en cuenta la anisotropía del tensor de susceptibilidad y si el factor de estructura es una magnitud escalar. Si tenemos en cuenta la anisotropía del tensor $\chi(\vec{r})$ en cambio, es favorable introducir las intensidades difractadas en términos de los vectores unitarios $\vec{\pi}$ y $\vec{\sigma}$ para rayos incidentes y difractados. Estos dos son perpendiculares y paralelos (respectivamente) al plano de difracción.

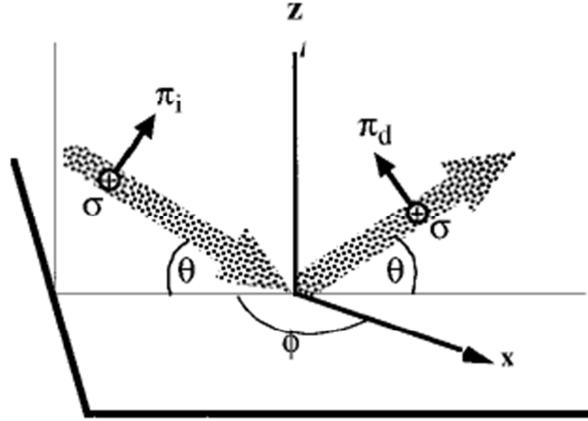


Figura 3.2 Representación de un experimento de difracción. Las flechas punteadas representan el haz incidente y el difractado. θ Representa el ángulo de Bragg. ϕ Define la orientación del plano de difracción con respecto a los ejes "x" y "z".

De modo que nos es posible definir intensidades polarizadas[1,6].

$$I_{\sigma\sigma} = |\vec{\sigma}F(\vec{S})\vec{\sigma}|^2$$

$$I_{\pi\pi} = |\vec{\pi}_d F(\vec{S})\vec{\pi}_i|^2$$

$$I_{\sigma\pi} = I_{\pi\sigma} = |\vec{\pi}_d F(\vec{S})\vec{\sigma}|^2 = |\vec{\sigma}F(\vec{S})\vec{\pi}_i|^2$$

Fijándonos en la Figura 3.2 definimos estos dos vectores unitarios en coordenadas cartesianas:

$$\vec{\sigma} = \sin \phi \hat{x} - \cos \phi \hat{y}$$

$$\vec{\pi}_d = -\sin \theta \cos \phi \hat{x} - \sin \theta \sin \phi \hat{y} + \cos \theta \hat{z}$$

$$\vec{\pi}_i = \sin \theta \cos \phi \hat{x} + \sin \theta \sin \phi \hat{y} + \cos \theta \hat{z}$$

Tomemos por ejemplo una reflexión con un vector de difracción $(0,0,\ell)$ en un cristal con un eje helicoidal de rotación de 180 grados paralelo a z. Como hemos visto antes, las extinciones sistemáticas son violadas bajo la condición $\ell = 2n + 1$. Estos darán los picos de difracción debidos a la resonancia, siendo su polarización:

$$I_{\sigma\sigma} = \left| (\sin \phi \ -\cos \phi \ 0) \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & e \\ c & e & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \phi \\ -\cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = 0$$

$$I_{\sigma\pi} = \left| (-\sin \theta \cos \phi \ -\sin \theta \sin \phi \ \cos \theta) \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & e \\ c & e & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \phi \\ -\cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 =$$

$$= |\cos \theta (c \cdot \sin \phi - e \cdot \cos \phi)|^2 = [|c|^2 \sin^2 \phi + |e|^2 \cos^2 \phi - 2\text{Re}(c \cdot e^*) \sin \phi \cos \phi] \cos^2 \theta$$

Como vemos en estos casos, la radiación incidente polarizada- σ nos da una radiación difractada polarizada- π . También ocurre en casos de tener radiación incidente polarizada- π que nos da una radiación difractada polarizada- σ .

Todo este proceso se puede generalizar para cristales con otros elementos de simetría no-simórficos. Estos darán distintos factores de estructura, de modo que si medimos polarización de la intensidad difractada, en las condiciones en las que se observan los picos resonantes ($\ell = 2n + 1 \dots$), sabríamos qué tipo de reflexiones se dan (ver Tabla 3.1) y cuál es el grupo espacial del cristal líquido.

En general vemos que en cualquiera de estos casos, la intensidad difractada tiene una dependencia con el ángulo azimutal ϕ de manera que esta puede variar si la muestra gira alrededor del vector de difracción que es paralela a la dirección z (ver figura 3.2).

Por otro lado, la propiedad de transformar un haz de polarización σ en uno de polarización π es bastante inusual, por lo que vemos que no solo la intensidad sino las propiedades de polarización son dependientes del ángulo azimutal.

4.0. Experimento

Este trabajo se limita a simular el experimento y no llevarlo a cabo. El objetivo de este apartado reside en dar a conocer un poco mejor qué tipo de métodos se usan en los experimentos de difracción con cristales líquidos.

Como hemos dicho antes, para analizar los cristales líquidos necesitamos utilizar rayos-X que estén en el borde de absorción de un átomo dentro de la molécula. Para esto tenemos que ser capaces de variar la longitud de onda de los rayos-X (cosa que no es posible usando un tubo convencional). Usaremos la radiación que emite un sincrotrón y analizaremos la muestra en la configuración de reflexión.

Los sincrotrones son aceleradores en los que se llevan partículas cargadas a velocidades relativistas en un recorrido circular. Con esto conseguimos generar los rayos-X que necesitaremos para llevar a cabo el experimento. En cuanto a la polarización, la disposición de nuestra muestra frente a la polarización de los rayos-X generados por radiación de sincrotrón será siempre paralela, por lo que estaremos en polarización σ . Así, restringiremos el análisis del apartado anterior a este caso.

Los cristales líquidos muestran unas diferencias, sobre todo cuantitativas, con las redes cristalinas sólidas. En primer lugar, ya que los cristales líquidos están formados por moléculas y no átomos, tienen periodicidades espaciales d de varios nanómetros[10], que son varios órdenes de magnitud más grandes que los cristales sólidos. En consecuencia, si formulamos la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Donde λ es la longitud de onda del haz de rayos-X, vemos que las reflexiones de Bragg se localizan a ángulos θ más pequeños. Por lo tanto, necesitaremos equipamiento para ángulos pequeños.

4.1. Preparación de la muestra

Para preparar la muestra, podemos, por ejemplo, esparcir un cristal líquido en un anillo de acero de manera que el cristal líquido forma un film que queda suspendido en el aire. Así, las moléculas se reordenan de manera que las capas esmécticas quedan paralelas al film[5]. Este ordenamiento proporciona un alineamiento muy conveniente para llevar a cabo experimentos de rayos-X.

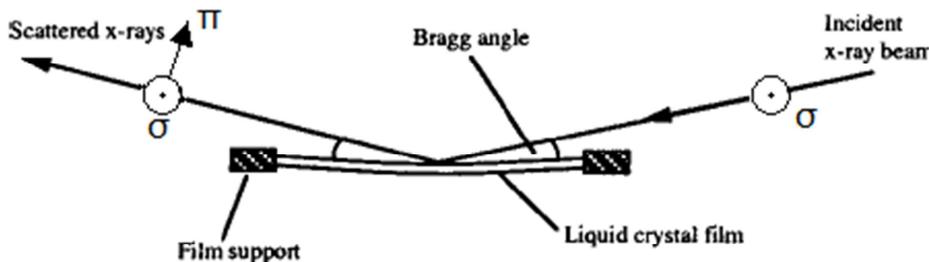


Figura 4.1 Representación de un experimento de difracción. Se ve cómo la muestra está suspendida en el aire. El ángulo de Bragg es bastante pequeño, típicamente de unos pocos grados.

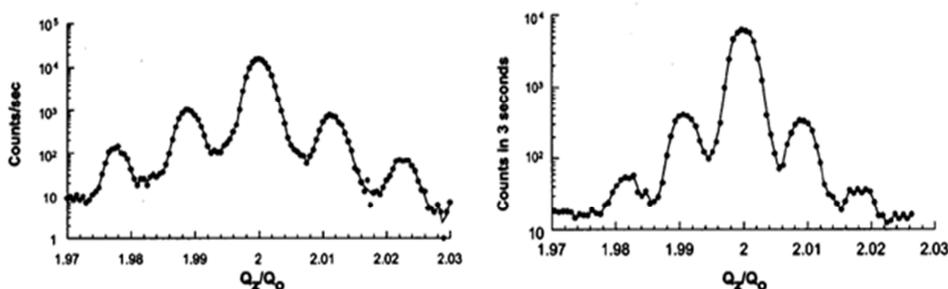
Ya que nosotros analizaremos fases esmécticas, necesitaremos calentar la muestra hasta llevarla a esta fase. Para ello se requiere de un horno[5,8], que permita controlar la temperatura del cristal líquido de forma muy precisa, ya que no nos interesa que ocurran transiciones de fase mientras se lleva a cabo el experimento. También necesitaremos un dispositivo que sea capaz de medir la polarización de los haces difractados.

Por otro lado cuanto más ancho sea el film que está suspendido en el aire, más capas esmécticas tendrá y mayor será la intensidad difractada, de manera que podremos distinguir mejor los picos resonantes menos intensos en el diagrama de difracción.

4.2. Resultados Obtenidos en experimentos

En este apartado ilustraremos cuáles son o deberían ser los diagramas de difracción obtenidos con radiación resonante, en distintas estructuras de cristales líquidos. Con esto podremos después, ver y comparar si nuestras simulaciones se han acercado a lo correcto.

Veamos primero la estructura SmC^* . En este caso los experimentos revelan picos de difracción resonantes (satélites) alrededor de los picos de Bragg. En nuestro caso, siempre veremos dos y nada más que dos satélites a cada lado del pico de Bragg.



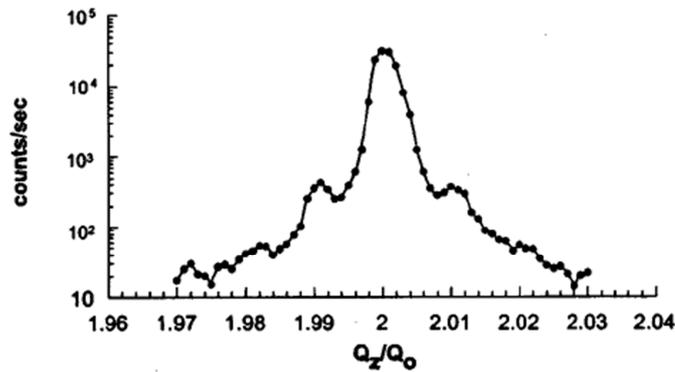


Figura 4.2 Picos de difracción resonantes alrededor del pico de Bragg que se encuentra en $Q_z/Q_0 = 2$. Siendo $Q_0 = 2\pi/d$ donde d es el espaciado entre planos esmécticos. Según L.S.Hirst (Phys. Rev E 65 (041705) (2014))

Si analizásemos las componentes de polarización de los picos resonantes, teniendo en cuenta que la polarización del haz incidente es σ , observaríamos lo siguiente:

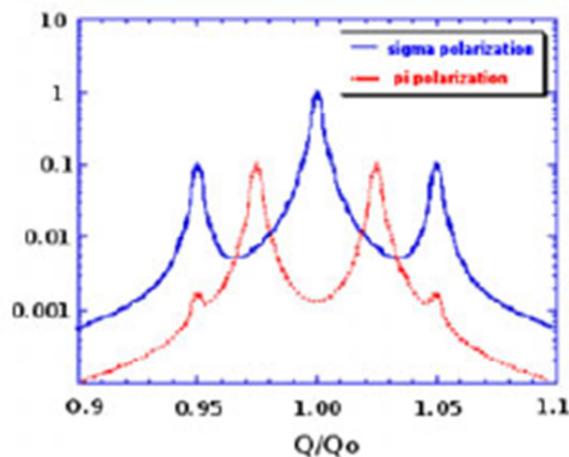


Figura 4.3 Picos de difracción resonantes alrededor del pico de Bragg que se encuentra en $Q_z/Q_0 = 1$ en este caso. Según P.Barois (Eur. Phys.J.Special Topics 208, 333-350 (2012)).

Si observamos ambas figuras, vemos que los satélites están realmente cerca de los picos de Bragg y que son varios órdenes de magnitud menos intensos. Esto es de esperar en cuanto nos encontramos en un régimen resonante, puesto que los picos solo los da uno de los átomos que está en las moléculas que componen el cristal líquido.

También es de esperar que si salimos del régimen resonante el factor de estructura en las condiciones de resonancia se anule por completo, anulándose así la intensidad de los satélites y quedándonos solo con los picos de Bragg.

Continuamos con las nuevas estructuras esmécticas clock-6. Todavía no se sabe mucho de estas últimas, por eso se están simulando distintas posibles estructuras con una celdilla unidad de seis capas esmécticas. Las simulaciones[7] predicen los siguientes resultados:

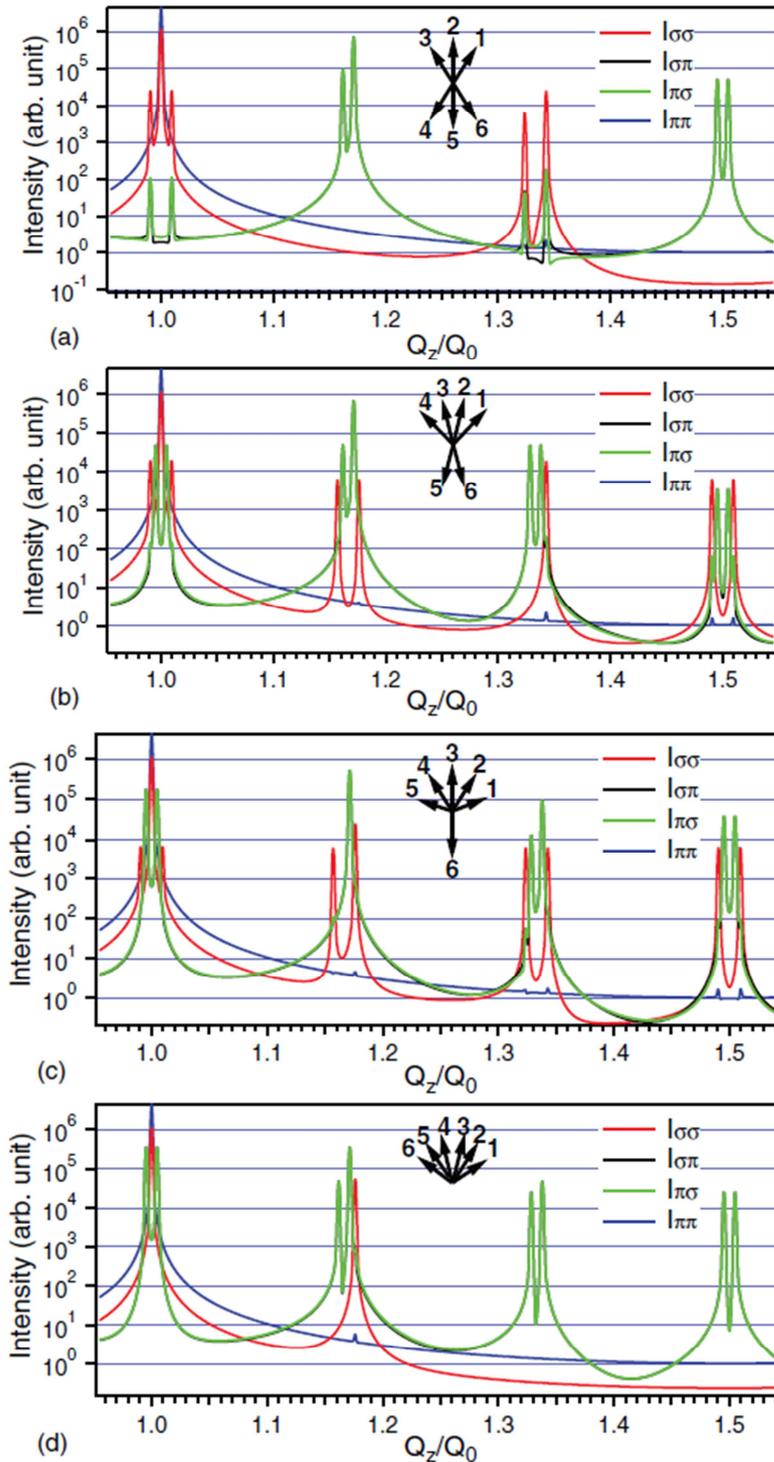


Figura 4.4 Picos de difracción resonantes en estructuras esmécticas clock-6. Los estados de polarización se estudian para rayos incidentes con polarizaciones π y σ , típicamente la polarización del haz incidente es σ . Se simula para modelos a) $\phi_{12} = \phi_{23} = \phi_{45} = \phi_{56} = 30^\circ$ b) $\phi_{12} = \phi_{23} = \phi_{34} = \phi_{56} = 30^\circ$ c) $\phi_{12} = \phi_{23} = \phi_{34} = \phi_{45} = 30^\circ$ d) $\phi_{12} = \phi_{23} = \phi_{34} = \phi_{45} = \phi_{56} = 30^\circ$

Como vemos, los estados de polarización cruzados $I_{\pi\sigma}$ y $I_{\sigma\pi}$ se solapan casi de manera perfecta en todos los casos; por otro lado, el estado de polarización $I_{\pi\pi}$ no es significativo salvo en el pico de Bragg en $Q_z/Q_0 = 1$. La razón de que hasta ahora hayamos dicho que la radiación incidente siempre es polarizada σ en los experimentos de sincrotrón es justamente esta, ya que los picos de difracción que se observan cuando la radiación incidente es polarizada π no son significativos a la hora de analizar la estructura del cristal líquido.

En las figuras aparecen claramente picos resonantes alrededor del pico de Bragg, El pico resonante en primer orden, que aparece en $Q_z/Q_0 \sim 1.17$ [7], siempre tiene como mínimo parte de polarización cruzada, en algunos de los modelos (b, c y d) aparecen también picos resonantes con polarización σ saliente. No obstante, los picos de polarización cruzada son bastante más intensos. Por otro lado, es obvio que cuanto más nos alejamos de los picos de Bragg menos intensos son los picos resonantes.

Otra característica importante que vemos es “splitting” de los picos resonantes. Esos dobles picos aparecen por efecto del giro relativo de las moléculas en la celdilla unidad con respecto a la hélice homogénea. Si ambos, las moléculas de la celdilla unidad y la propia hélice, giran en el mismo sentido habrá, en el doble pico, un pico de mayor intensidad que el otro a un valor de Q_z/Q_0 más grande.

Por último, vemos que los picos de polarización cruzada alrededor del pico de Bragg, que son los que están muy cerca del punto $Q_z/Q_0 = 1$, ganan en intensidad a medida que el modelo se acerca cada vez más a una estructura ferroeléctrica (es evidente la similitud del modelo d) con la figura 1.11).

5.0. Simulación y resultados

Entremos directamente en la resolución del problema, como hemos mostrado en los resultados experimentales, estudiaremos primero la hélice homogénea formada por moléculas calamíticas (SmC^*) y después la estructura clock-6.

5.1. Estructuras SmC^*

Para definir la forma del factor de estructura, así como el del tensor de susceptibilidad de las moléculas calamíticas tendremos en cuenta que el átomo resonante ocupa dos espacios equivalentes a una distancia concreta fijada desde el centro de la molécula, también asumiremos que el tensor es diagonal en la terna propia de la molécula y que la traza del tensor es cero[4.6]. Tendríamos un tensor de la forma:

$$\begin{pmatrix} f1 & 0 & 0 \\ 0 & f2 & 0 \\ 0 & 0 & f3 \end{pmatrix} \text{ donde } f1 + f2 + f3 = 0$$

No obstante, es más sencillo realizar las operaciones en la terna del cristal y no de las moléculas, que es la terna (x,y,z) . Para referir este tensor a la terna (x,y,z) con z perpendicular a los planos esmécticos, aplicaremos primero una matriz de rotación

paralela a "y" siendo este, dependiente del ángulo de tilt de las moléculas. Así, obtendremos un tensor con la siguiente estructura.

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f1 & 0 & 0 \\ 0 & f2 & 0 \\ 0 & 0 & f3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & -\sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix} = \dots = \begin{pmatrix} a & 0 & c \\ 0 & d & 0 \\ c & 0 & f \end{pmatrix}$$

Luego tendremos que volver a rotar esta matriz que hemos obtenido un ángulo $l = q \cdot T$, que representa cómo las moléculas giran alrededor del eje "z" un ángulo $q \cdot d$ en cada cambio de plano esméctico.

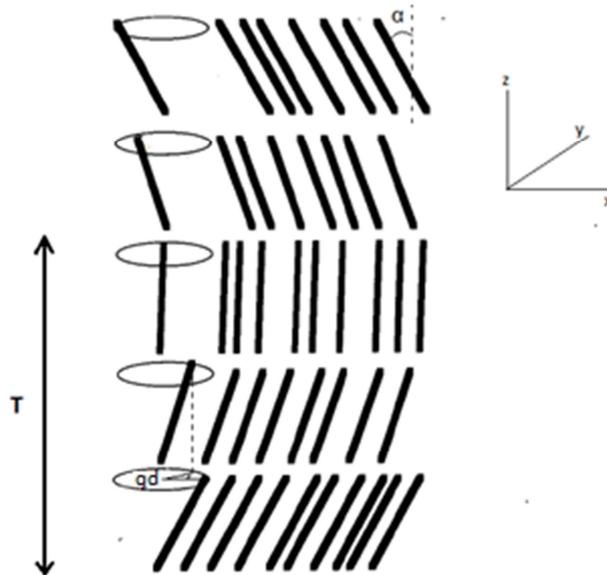


Figura 5.1 Estructura SmC* y representación del ángulo de tilt así como del ángulo de giro en planos esmécticos

Esta última rotación nos dará unos elementos del tensor, que después de separar los elementos trigonométricos en exponenciales, serán o constantes o dependientes de un factor $\pm q$ y $\pm 2q$. Entonces siguiendo a Anne-Marie Levelut (Phys.Rev E 60 N°6 (1999)) separaremos estos tensores a través de la dependencia que tienen con el factor de "q" del ángulo de giro entre capas esmécticas. Con lo que conseguiremos los siguientes cinco tensores;

$$\chi_0(z) = \begin{pmatrix} \frac{a+d}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a+d}{2} & 0 \\ 0 & 0 & f \end{pmatrix} ; \quad \chi_q(z)e^{i \cdot q \cdot T} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{c}{2} \\ 0 & 0 & \frac{ic}{2} \\ \frac{c}{2} & \frac{ic}{2} & 0 \end{pmatrix} e^{i \cdot q \cdot T}$$

$$\chi_{-q}(z)e^{i \cdot q \cdot T} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{c}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{ic}{2} \\ \frac{c}{2} & -\frac{ic}{2} & 0 \end{pmatrix} e^{-i \cdot q \cdot T} \quad ; \quad \chi_{2q}(z)e^{2i \cdot q \cdot T} = \begin{pmatrix} \frac{a-d}{4} & i\frac{a-d}{4} & 0 \\ i\frac{a-d}{4} & \frac{d-a}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} e^{2i \cdot q \cdot T}$$

$$\chi_{-2q}(z)e^{-2i \cdot q \cdot T} = \begin{pmatrix} \frac{a-d}{4} & -i\frac{a-d}{4} & 0 \\ -i\frac{a-d}{4} & \frac{d-a}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} e^{-2i \cdot q \cdot T}$$

Claro está que este tensor de susceptibilidad es periódico con las capas esmécticas.

$$\chi(z) = \chi_0(z) + \chi_q(z)e^{i \cdot q \cdot T} + \chi_{-q}(z)e^{-i \cdot q \cdot T} + \chi_{2q}(z)e^{2i \cdot q \cdot T} + \chi_{-2q}(z)e^{-2i \cdot q \cdot T}$$

De modo que podemos definir:

$$\chi(z) = \sum_T \chi(z - T)$$

Recordando las fórmulas del apartado tercero, la transformada de Fourier del tensor de susceptibilidad nos da el factor de estructura.

$$F(S_z) = \int \chi(z) \exp(iS_z \cdot z) dz = \sum_T \int \chi(z - T) \exp(iS_z \cdot z) dz$$

Haciendo un cambio de variables de $z - T = z'$ por lo tanto $dz = dz'$ y con su respectivo cambio de nombre tenemos la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} F(S_z) &= \sum_T \left[\int \chi(z) \exp(iS_z \cdot z) dz \right] \exp(i \cdot S_z \cdot T) \\ &= \sum_T \left[\int (\chi_0(z) + \chi_q(z)e^{i \cdot q \cdot T} + \chi_{-q}(z)e^{-i \cdot q \cdot T} + \chi_{2q}(z)e^{2i \cdot q \cdot T} \right. \\ &\quad \left. + \chi_{-2q}(z)e^{-2i \cdot q \cdot T}) \exp(2\pi i S_z \cdot z) dz \right] \exp(i \cdot S_z \cdot T) \end{aligned}$$

Si desarrollamos la expresión anterior, obtenemos la siguiente:

$$\begin{aligned} F(S_z) &= \chi_0(S_z) \sum_T e^{i \cdot S_z \cdot T} + \chi_q(S_z) \sum_T e^{i \cdot (S_z + q) \cdot T} + \chi_{-q}(S_z) \sum_T e^{i \cdot (S_z - q) \cdot T} \\ &\quad + \chi_{2q}(S_z) \sum_T e^{i \cdot (S_z + 2q) \cdot T} + \chi_{-2q}(S_z) \sum_T e^{i \cdot (S_z - 2q) \cdot T} \end{aligned}$$

El número de capas esmécticas es muy grande, de modo que aproximando $T \rightarrow \infty$ y recordando el desarrollo del apartado segundo se consigue lo siguiente:

$$F(S_z) = \frac{1}{d} \left[\chi_0(S_z) \sum_G \delta(S_z - G) + \chi_q(S_z) \sum_G \delta(S_z + q - G) + \chi_{-q}(S_z) \sum_G \delta(S_z - q - G) + \chi_{2q}(S_z) \sum_G \delta(S_z + 2q - G) + \chi_{-2q}(S_z) \sum_G \delta(S_z - 2q - G) \right]$$

Donde G es un vector de la red recíproca. Nos esperamos entonces encontrar picos resonantes alrededor de los picos de Bragg que estarán en los puntos $S_z - G$ de la red recíproca. El pico resonante que le corresponde al término $\chi_0(S_z)$ será invisible porque estará eclipsado por el propio pico de Bragg, que es mucho más intenso. Los otros cuatro términos, en cambio, aparecerán como satélites cada uno con un estado de polarización que analizaremos a continuación.

Usando el "Mathematica" procedemos a repetir todo el procedimiento anterior. Para una muestra de un cristal SmC^* con cincuenta capas esmécticas, ángulo de tilt de treinta grados, con una distancia interplanar de un nanómetro y un ángulo de incidencia $\theta = 10^\circ$ y $\phi = 40^\circ$ de los rayos-X. Supondremos también que el giro entre capas esmécticas $q \cdot d = 1/10$ rad.

Por otro lado, obtendremos la polarización[1,6] de los picos resonantes, recuperando las fórmulas del apartado tercero y suponiendo que la polarización del haz incidente es siempre σ .

$$I_{\sigma\sigma} = |\vec{\sigma}F(\vec{S})\vec{\sigma}|^2 \quad \text{y} \quad I_{\sigma\pi} = |\vec{\pi}_d F(\vec{S})\vec{\sigma}|^2$$

Operamos los vectores $\vec{\sigma}$ y $\vec{\pi}$ sobre el factor tensorial $F(S_z)$ y así obtenemos lo siguiente:

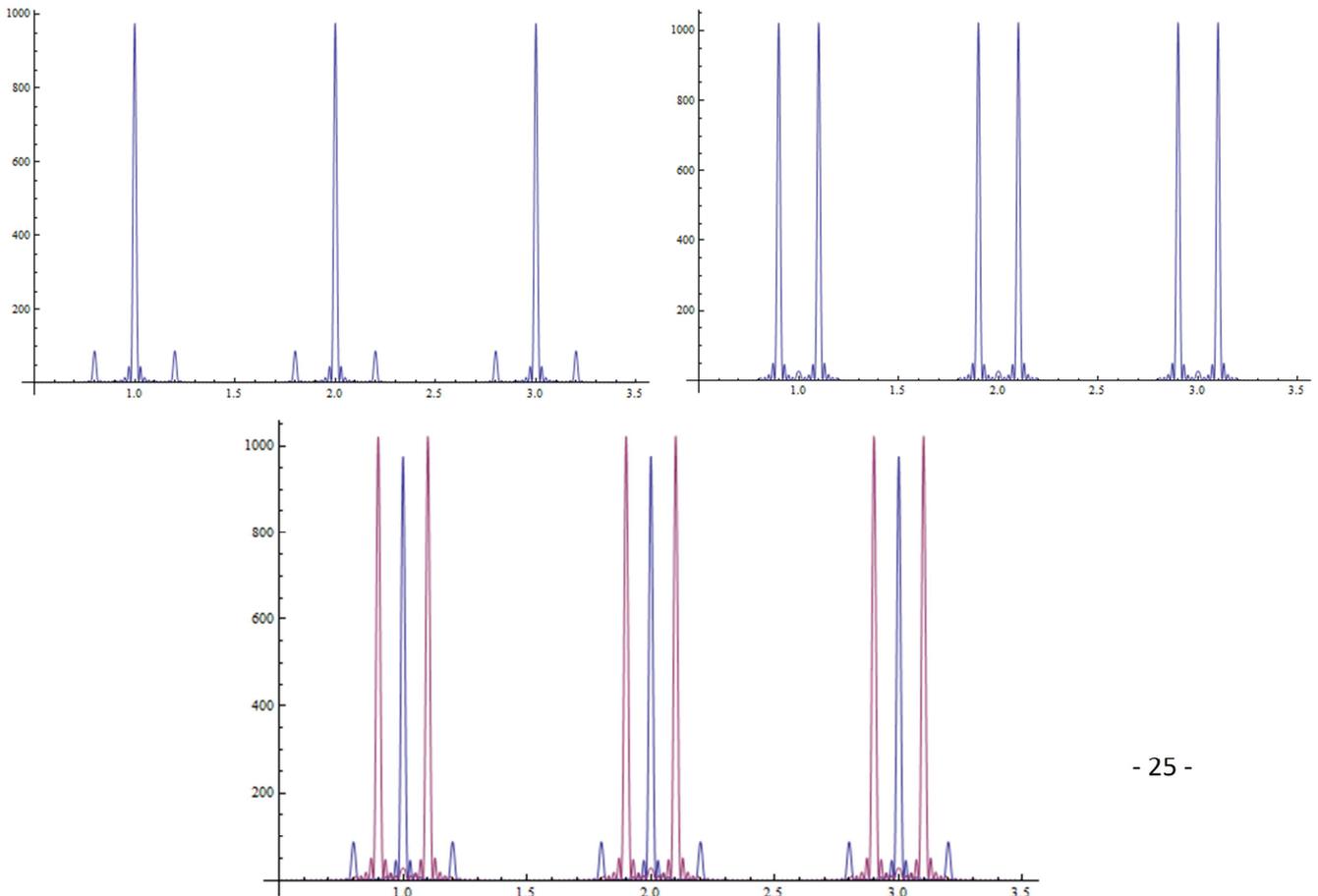


Figura 5.2 Picos resonantes de polarización σ (Arriba izquierda), Picos resonantes de polarización π (Arriba Derecha) y representación de ambas (abajo)

Si comparamos lo obtenido con los resultados experimentales vemos que, efectivamente, en una estructura del tipo SmC^* siempre tenemos dos satélites a cada lado de los picos resonantes que se encuentran alrededor de $Q_z/Q_0 = 1,2,3 \dots$ Estos son prácticamente invisibles, dada su reducida intensidad, en comparación con los picos de Bragg que estarán en estos mismos puntos.

En cuanto a los estados de polarización, vemos que también concuerdan con los resultados experimentales, los picos resonantes más cercanos a los picos de Bragg están en un estado de polarización π (los picos rojos de la figura 5.2) los más alejados, en cambio, están en polarización σ .

En cuanto a la intensidad, vemos que los picos resonantes rojos son aproximadamente diez órdenes de magnitud más intensos que los picos azules más alejados, lo cual concuerda con los datos obtenidos por L.S.Hirst (Figura 4.2).

La única discrepancia está en la separación de los picos resonantes, los resultados experimentales muestran que los picos deberían de estar mucho más cerca unos de los otros. Los picos obtenidos en la simulación tienen una separación de 0.1 unidades mientras que los picos experimentales tienen separación de entre 0.01 a 0.02. Esto no quiere decir que la simulación sea errónea sino que resalta la sensibilidad de la respuesta de los rayos-X resonantes a los parámetros del cristal.

Como prueba trivial hagamos un ligero cambio. Sea el giro entre capas esmécticas de $q \cdot d = 1/40 \text{ rad}$. Obtenemos el siguiente resultado:

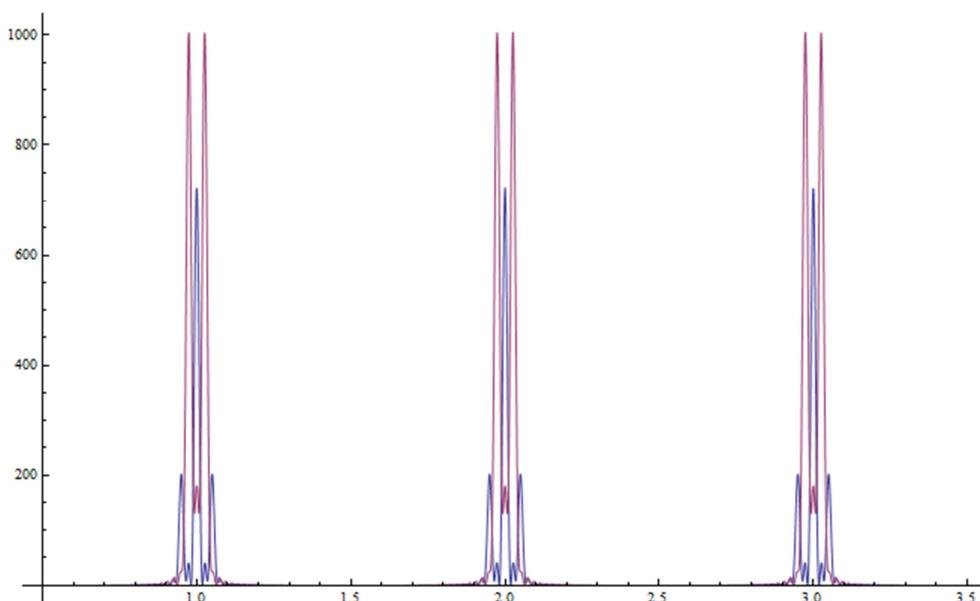


Figura 5.3 Representación de los picos resonantes en estados de polarización σ (azul) y π (rojo)

Vemos que la distancia entre picos es ahora del orden de 0.05 unidades que son, sin duda, bastante más cercanos al experimento.

5.2. Estructuras Clock-6

Por último, analicemos las estructuras helicoidales esmécticas calamíticas de seis layers (clock-6). Al igual que en la SmC^* el tensor de las moléculas en su terna propia será diagonal y de traza nula.

De nuevo, para referir el tensor de susceptibilidad en la terna (x,y,z) necesitaremos primero aplicar una rotación alrededor de la dirección "y" con el ángulo de tilt. Obtendremos entonces factores tensoriales para moléculas calamíticas de la forma ya citada antes:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & c \\ 0 & d & 0 \\ c & 0 & f \end{pmatrix}$$

A continuación, tendremos que rotar esta matriz alrededor de la dirección "z" teniendo en cuenta que debemos superponer una estructura esméctica de seis layers a una hélice homogénea. Es decir, debemos sumar una rotación en un ángulo $l = q \cdot (T + nd)$ por cada una de las capas esmécticas n dentro de la celdilla unidad que rotan un ángulo ϕ_n , donde d es la distancia interplanar de las capas esmécticas y T es la posición de la celdilla unidad.

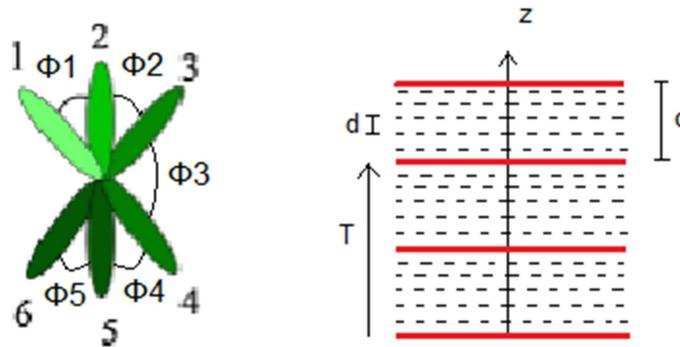


Figura 5.4 Representación de una celdilla unidad de una estructura clock-6, se ven los giros ϕ_n en planos esmécticos sucesivos. En este caso no se le ha superpuesto una hélice homogénea (izquierda). Celdillas de unidad de seis capas (líneas rojas) y las capas esmécticas (líneas entrecortadas).

Definamos entonces el tensor de susceptibilidad de la celda unidad.

$$\chi(z) = \sum_T \chi_c(z - T) \quad \text{donde } c = 6d ; T = mc$$

El factor de estructura en este caso:

$$F(S_z) = \int \left[\sum_T \chi_c(z - T) \right] e^{iS_z z} dz = \sum_T \int \chi_c(z - T) e^{iS_z z} dz$$

Con un cambio de variables $z - T = z'$

$$F(S_z) = \sum_T \left[\int \chi_c(z') e^{iS_z z'} dz' \right] e^{iS_z T}$$

Podemos hacer un cambio de nombre $z' \rightarrow z$.

El tensor de susceptibilidad de la celda unidad se puede escribir como combinación de los tensores de susceptibilidad de cada una de las capas esmécticas. Aplicando los siguientes operadores de rotación alrededor del eje "z".

$$\chi_c(z) = \sum_{n=0}^5 R[\phi_n + q \cdot (T + nd)] \cdot \chi_l(z - nd) \cdot R^{-1}[\phi_n + q \cdot (T + nd)] \quad \text{donde } \phi_0 = 0$$

Tal y como hemos hecho en la SmC^* podemos separar el tensor que obtenemos de estas rotaciones a través de la dependencia del factor "q". Obtenemos cinco tensores que tienen la misma forma que los de la SmC^*

$$\chi_0(z - nd) = \begin{pmatrix} \frac{a+d}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a+d}{2} & 0 \\ 0 & 0 & f \end{pmatrix} ; \quad \chi_q(z - nd) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{c}{2} \\ 0 & 0 & \frac{ic}{2} \\ \frac{c}{2} & \frac{ic}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{-q}(z - nd) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{c}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{ic}{2} \\ \frac{c}{2} & -\frac{ic}{2} & 0 \end{pmatrix} ; \quad \chi_{2q}(z - nd) = \begin{pmatrix} \frac{a-d}{4} & i\frac{a-d}{4} & 0 \\ i\frac{a-d}{4} & \frac{d-a}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{-2q}(z - nd) = \begin{pmatrix} \frac{a-d}{4} & -i\frac{a-d}{4} & 0 \\ -i\frac{a-d}{4} & \frac{d-a}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

De modo que la expresión de la susceptibilidad de la celda unidad:

$$\begin{aligned} \chi_c(z) = & \sum_{n=0}^5 \chi_0(z - nd) + \sum_{n=0}^5 \chi_q(z - nd) e^{i[\phi_n + q \cdot (T + nd)]} + \sum_{n=0}^5 \chi_{-q}(z - nd) e^{-i[\phi_n + q \cdot (T + nd)]} \\ & + \sum_{n=0}^5 \chi_{2q}(z - nd) e^{2i[\phi_n + q \cdot (T + nd)]} + \sum_{n=0}^5 \chi_{-2q}(z - nd) e^{-2i[\phi_n + q \cdot (T + nd)]} \end{aligned}$$

Si integramos esta expresión:

$$\int \chi_c(z) e^{iS_z z} dz = f_0 + f_q + f_{-q} + f_{2q} + f_{-2q}$$

Estos sumandos son los siguientes:

$$f_0 = \sum_{n=0}^5 \int \chi_0(z - nd) e^{iS_z z} dz = \sum_{n=0}^5 \left[\int \chi_0(z') e^{iS_z z'} dz' \right] e^{iS_z nd} = \chi_0(S_z) \sum_{n=0}^5 e^{iS_z nd}$$

Operando de la misma manera para los demás elementos siempre haciendo el cambio de variable $z - nd = z'$ obtenemos lo siguiente:

$$f_q = \chi_q(S_z) \sum_{n=0}^5 e^{i[\phi_n + q \cdot (T + nd) + S_z \cdot nd]}$$

$$f_{-q} = \chi_{-q}(S_z) \sum_{n=0}^5 e^{-i[\phi_n + q \cdot (T + nd) - S_z \cdot nd]}$$

$$f_{2q} = \chi_{2q}(S_z) \sum_{n=0}^5 e^{i[2\{\phi_n + q \cdot (T + nd)\} + S_z \cdot nd]}$$

$$f_{-2q} = \chi_{-2q}(S_z) \sum_{n=0}^5 e^{-i[2\{\phi_n + q \cdot (T + nd)\} - S_z \cdot nd]}$$

De modo que el factor de estructura:

$$F(S_z) = \sum_T [f_0 + f_q + f_{-q} + f_{2q} + f_{-2q}] e^{iS_z T}$$

Lo escribimos de la siguiente manera:

$$F(S_z) = \sum_{n=0}^5 \left[\chi_0(S_z) e^{iS_z nd} \sum_T e^{iS_z T} \right. \\
 + \chi_q(S_z) e^{i[\phi_n + (S_z + q) \cdot nd]} \sum_T e^{i(S_z + q) \cdot T} \\
 + \chi_{-q}(S_z) e^{-i[\phi_n - (S_z - q) \cdot nd]} \sum_T e^{i(S_z - q) \cdot T} \\
 + \chi_{2q}(S_z) e^{i[2\phi_n + (S_z + 2q) \cdot nd]} \sum_T e^{i(S_z + 2q) \cdot T} \\
 \left. + \chi_{-2q}(S_z) e^{-i[2\phi_n - (S_z - 2q) \cdot nd]} \sum_T e^{i(S_z - 2q) \cdot T} \right]$$

Como hemos dicho antes, el tamaño de la celda unidad es el de seis capas esmécticas $c = 6d$ (ver Fig 5.4). También hemos dicho que $T = nc$ donde n no es el número del plano esméctico dentro de la celda unidad sino el número de la celda en la que nos ponemos desde el origen.

Los vectores de la red recíproca $S_z = \frac{2\pi}{c}x$ y el factor q que tienen las mismas dimensiones $q = \frac{2\pi}{c}\Delta$. Entonces podemos escribir la expresión anterior en función de los factores adimensionales x y Δ tal y como hemos visto en los resultados simulados por LiDong Pan, que están, en este caso, en función de un factor Q_z/Q_0 donde $Q_z = \frac{2\pi}{a}z$ y donde $Q_0 = \frac{2\pi}{a}$ siendo d la distancia entre planos esméticos.

Escribimos las sumatorias en T del factor de estructura de la siguiente manera;

$$\sum_T e^{i(S_z+q)\cdot T} = \sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i n(x+\Delta)} = \frac{\sin N\pi(x+\Delta)}{\sin \pi(x+\Delta)}$$

Donde N es el número total de celdas unidad que tiene el cristal. De modo que el factor de estructura queda así:

$$\begin{aligned} F(S_z) = & \frac{\sin N\pi x}{\sin \pi x} \chi_0(S_z) \sum_{n=0}^5 e^{i\frac{2\pi}{c}x \cdot nd} + \frac{\sin N\pi(x+\Delta)}{\sin \pi(x+\Delta)} \chi_q(S_z) \sum_{n=0}^5 e^{i[\phi_n + (\frac{2\pi}{c}x + \frac{2\pi}{c}\Delta) \cdot nd]} \\ & + \frac{\sin N\pi(x-\Delta)}{\sin \pi(x-\Delta)} \chi_{-q}(S_z) \sum_{n=0}^5 e^{-i[\phi_n - (\frac{2\pi}{c}x - \frac{2\pi}{c}\Delta) \cdot nd]} \\ & + \frac{\sin N\pi(x+2\Delta)}{\sin \pi(x+2\Delta)} \chi_{2q}(S_z) \sum_{n=0}^5 e^{i[2\phi_n + (\frac{2\pi}{c}x + 2 \cdot \frac{2\pi}{c}\Delta) \cdot nd]} \\ & + \frac{\sin N\pi(x-2\Delta)}{\sin \pi(x-2\Delta)} \chi_{-2q}(S_z) \sum_{n=0}^5 e^{-i[2\phi_n - (\frac{2\pi}{c}x - 2 \cdot \frac{2\pi}{c}\Delta) \cdot nd]} \end{aligned}$$

Tal y como hemos hecho en la SmC^* procederemos a usar el Mathematica para resolver la expresión del factor de estructura. Cambiaremos los valores de ϕ_n para analizar distintos tipos de estructuras (ver Fig 1.15). Al mismo tiempo, también analizaremos los estados de polarización de los distintos picos resonantes.

Para un cristal líquido de seis layers en el que la celdilla unidad $c = 1$, con ángulo de tilt de 35° , siendo el ángulo de incidencia $\theta = 20^\circ$ y $\phi = 30^\circ$ y superponiendo una hélice homogénea con un giro $q \cdot c = \frac{6}{210} rad$, analizaremos las siguientes estructuras dependiendo del factor ϕ_n que es el ángulo de giro total entre capas esméticas dentro de la celda unidad:

-Estructura Clock-6 perfecta: En este caso no se le superpone una hélice homogénea a la estructura de modo que $q = 0$. Por otro lado el ángulo de giro entre sucesivas capas esméticas siempre es $\phi_{n \rightarrow n+1} = 60^\circ$. El diagrama de difracción es el siguiente[7]:

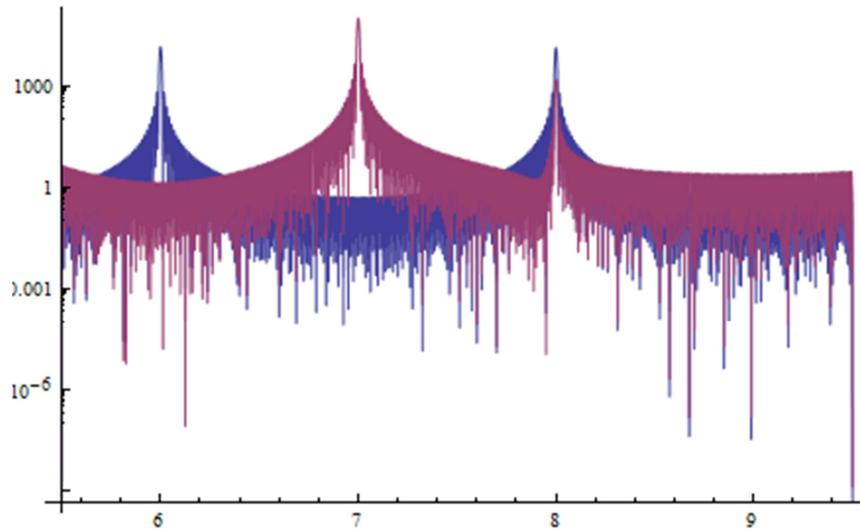


Figura 5.5 Picos resonantes de polarización σ (azul) y π (rojo), la ordenada representa las cuentas por segundo y la abscisa el vector de onda de las seis capas esmécticas

-Hélice Clock-6 modelo-A: Superponiendo esta vez una hélice homogénea, el ángulo de giro entre sucesivas capas esmécticas es $\phi_{12} = \phi_{23} = \phi_{45} = \phi_{56} = 30^\circ$ (ver Fig 4.4)[7]:

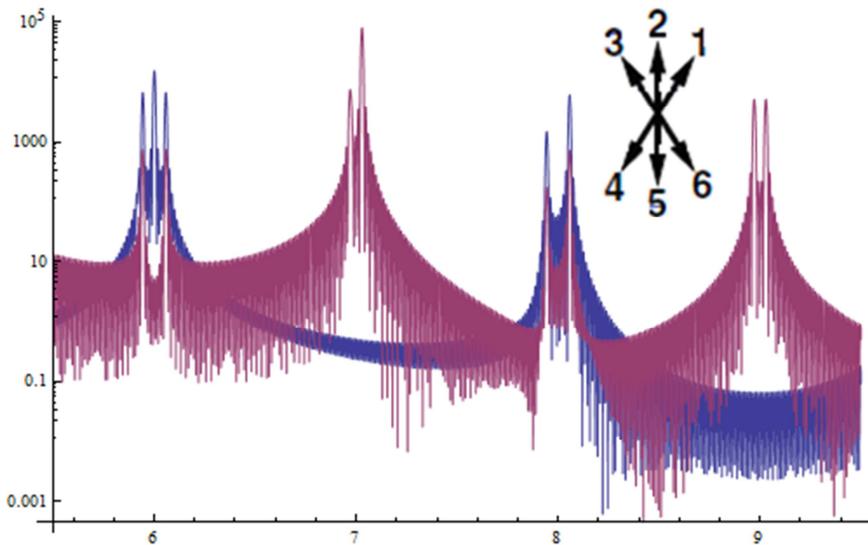


Figura 5.6 Picos resonantes de polarización σ (azul) y π (rojo) del modelo-A

-Hélice Clock-6 modelo-B: Siendo el ángulo de giro entre sucesivas capas esméticas $\phi_{12} = \phi_{23} = \phi_{34} = \phi_{56} = 30^\circ$ (Fig 4.4)[7]:

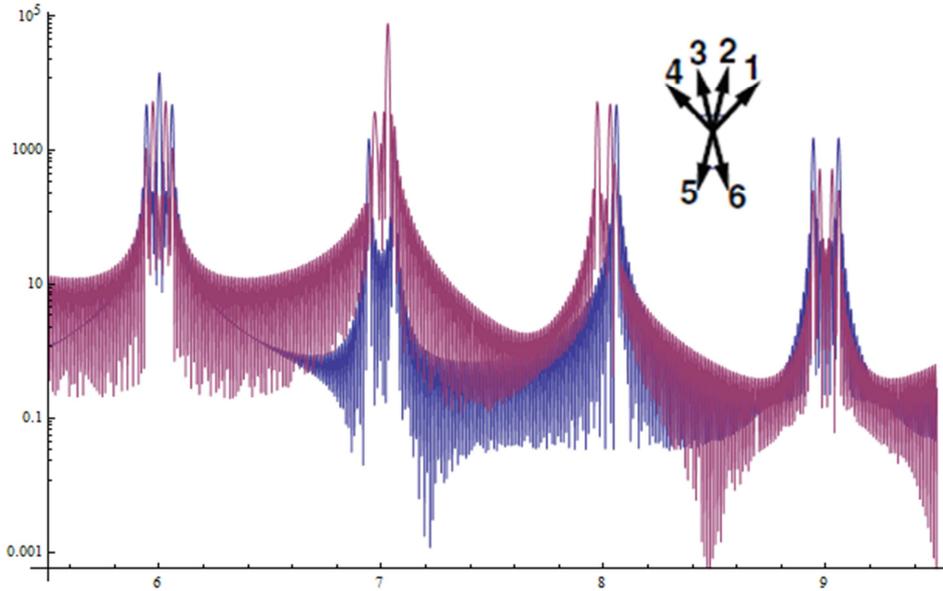


Figura 5.7 Picos resonantes de polarización σ (azul) y π (rojo) del modelo-B

-Hélice Clock-6 modelo-C: $\phi_{12} = \phi_{23} = \phi_{34} = \phi_{45} = 30^\circ$ (Fig 4.4)[7]:

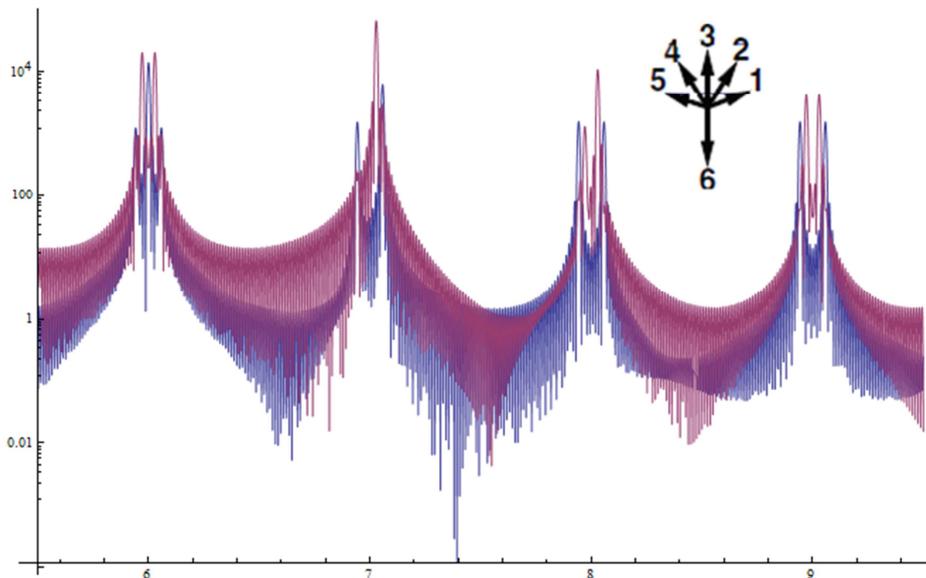


Figura 5.8 Picos resonantes de polarización σ (azul) y π (rojo) del modelo-C

-Hélice Clock-6 modelo-D: $\phi_{12} = \phi_{23} = \phi_{34} = \phi_{45} = \phi_{56} = 30^\circ$ (Fig 4.4)[7]:

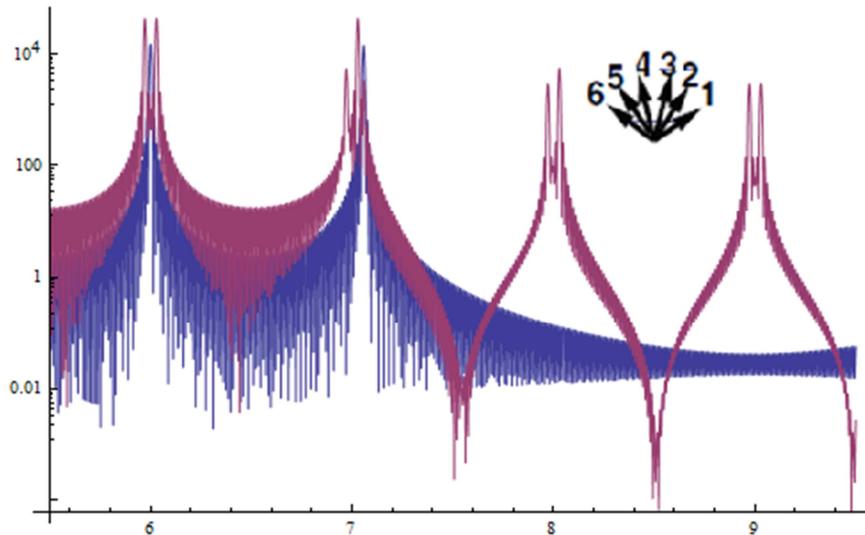


Figura 5.8 Picos resonantes de polarización σ (azul) y π (rojo) del modelo-D

Tal y como vemos en las figuras anteriores, los picos de Bragg aparecen en los puntos $Q_z/Q_0 = 1,2,3 \dots$. Vemos también cómo los picos resonantes que se observan alrededor de los picos de Bragg concuerdan exactamente con lo predicho en el apartado cuarto. Es significativa la aparición de picos resonantes dobles “spliteados”, que se debe justamente a la superposición de una hélice homogénea a la propia estructura de seis “layers”. Esto se aprecia en la diferencia que hay entre la gráfica correspondiente a la estructura clock-6 perfecta con las siguientes, ya que en esta primera no aparece ningún pico resonante doble. En cambio, todos los modelos planteados después los tienen.

En cuanto a estos picos resonantes dobles ya hemos dicho que dependiendo de la dirección relativa del giro de la hélice homogénea con respecto al giro de las moléculas en la celda unidad, cambiará la intensidad de un pico con respecto a otro. Tomemos por ejemplo el modelo-A, que tiene un pico doble de polarización π en $x = 6$. Vemos que el pico más alejado es el más intenso. Si ahora hacemos que la hélice homogénea gire en dirección contraria, es decir, $q \cdot c = -6/210 \text{ rad}$, la comparación es clara:

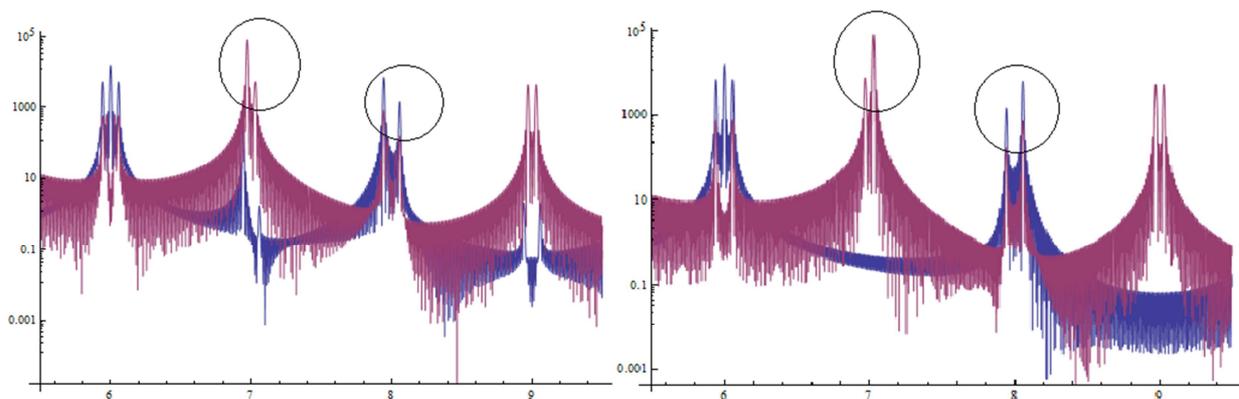


Figura 5.8 Picos resonantes de polarización σ (azul) y π (rojo) en casos en lo que la hélice homogénea gira a favor o en contra del giro de las moléculas en las capas esmécticas

De nuevo, existen ciertas discrepancias con los resultados de la simulación del apartado cuarto. Tales como la separación entre los picos resonantes, sus intensidades etc. Pero son todas dependientes de los parámetros introducidos en el programa como propiedades del experimento (ángulo de tilt, incidencia de los rayos-X...).

6.0 Conclusiones:

En este trabajo, he conseguido entender las bases acerca del estudio estructural de los cristales líquidos. Así como refrescar y profundizar un poco más en mis conocimientos sobre la difracción de rayos-X.

La necesidad del uso de rayos-X resonantes, que se extraen de la radiación de sincrotrón nos muestra la complicación que puede llegar a tener el análisis de estas estructuras, tanto a nivel técnico, como a nivel de comprensión, en un mundo (de cristales líquidos) en el que este trabajo ni siquiera ha rozado la superficie.

En cuanto a los programas, usando el Mathematica y de una manera sencilla, he conseguido simular los diagramas de difracción que se observarían al llevar a cabo experimentos de difracción resonante en las estructuras SmC^* [5] con resultados satisfactorios, ya que las comparativas con los resultados experimentales concuerdan.

Del mismo modo, he conseguido simular distintas estructuras esmécticas de seis "layers" (clock-6). Los resultados de estos últimos concuerdan con las simulaciones hechas por los autores de [7]. Según los mismos, ser capaces de determinar, basados en esta simulación, que las estructuras observadas experimentalmente se deben a las estructuras propuestas (u otras parecidas) no está tan claro.

Lo que se pretende en este trabajo es presentar una simulación de difracción resonante de rayos-X para diferentes estructuras propuestas[7], en el que se muestra el detalle con el que se deben analizar los picos resonantes para ser capaces de hacer diferencias entre estas estructuras. Un plus es que se haya conseguido determinar la dirección en la que gira la hélice con respecto a las moléculas en las seis capas esmécticas analizando los picos dobles "splitados" en el diagrama de difracción.

Por último, remarcar que este programa es capaz de simular no solo estas estructuras sino cualquier otra estructura esméctica calamítica que exista o esté por existir.

7.0. BIBLIOGRAFÍA:

- [1] V.E.Dmitrienko, Acta Cryst. (1983). A39, 29-35
- [2] P.Barois, H.Gleeson, C.C.Huang, y R.Pindak, Eur.Phys.J.Special Topics 208, 333-350 (2012)
- [3] J.Kokubun y V.E.Dmitrienko, Eur.Phys.J.Special Topics 208, 39-52 (2012)
- [4] P.Fernandes, P.Barois, S.T.Wang, B.K.MacCoy, C.C.Huang, R.Pindak, W.Caliebe, y H.T-Nguyen, Phys.Rev. PRL 99, 227801 (2007)
- [5] L.S.Hirst, S.J.Watson, H.F.Gleeson, P.Cluzeau, P.Barois, R.Pindak, J.Pitney, A.Cady, P.M.Johnson, C.C.Huang, A-M Levelut, G.Srajer, J.Pollmann, W.Caliebe, A.Seed, M.R. Herbert, J.W.Goodby, y M.Hird, Phys.Rev. E, Volume 65, 041705
- [6] Anne-Marie Levelut y Brigitte Pansu, Phys.Rev. E, Volume 60 N°6 (1999)
- [7] LiDong Pan, R.Pindak, y C.C.Huang, Phys.Rev. E 89, 022501 (2014)
- [8] P.Mach, R.Pindak, A-M.Levelut, P.Barois, H.T.Nguyen, H.Baltes, M.Hird, K.Toyne, A.Seed, J.W.Goodby, C.C.Huang, y L.Furenlid, Phys.Rev E, Volume 60 N°6 (1999)
- [9] C.L.Folcia, J.Etxebarria, J.Ortega, y M.B.Ros, Phys.Rev. E74 031702 (2006)
- [10] Tesis Doctoral, Ibon Alonso Villanueva. Dres. C.L.Folcia y J.Ortega como directores
- [11] Tesis Doctoral, Josu Martinez. Dr J.Etxebarria como director.

AGRADECIMIENTOS:

A mi tutor Cesar Folcia, por haberme guiado a lo largo del año y por haber estado dispuesto a ayudarme en todo momento.

(*APÉNDICE A*)

```
(*Un modelo de hélice homogénea*)
(*Suponemos la distancia interplanar d=1*)
NN = 50 ; (*50 layers*)
fi = 40 * (Pi / 180); (*Ángulo de incidencia del haz con el eje x*)
theeta = 10 * (Pi / 180);
(*Ángulo de incidencia del haz con el plano de la muestra*)
alfa = 30 * (Pi / 180); (*Ángulo de tiltado de las moléculas con el eje z*)
qAdim = 6 / 80 ; (*factor de proporcionalidad adimensional.Tenemos l=
  q*T donde l es el ángulo de giro en unidades (2*Pi) a una distancia T=
  n*d del primer plano esméctico en nuestro sistema de referencia,
  de modo que q está en unidades (2*Pi/d) entonces q=(2*Pi/d)*qAdim *)
f1 = 1;
CC = (3 * f1 / 4) * Sin[2 * alfa];
AA = - (f1 * (Cos[alfa]) ^2 + f1 * Cos[2 * alfa]) / 2;
DD = (3 * f1 / 4) * (Sin[alfa]) ^2;
FF = -f1 * (Sin[alfa]) ^2 + 2 * f1 * (Cos[alfa]) ^2;

Tensor = {{AA, 0, 0}, {0, AA, 0}, {0, 0, FF}} Sin[NN * Pi * x] / Sin[Pi * x] +
  {{0, 0, CC}, {0, 0, I * CC}, {CC, I * CC, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x + qAdim)] / Sin[Pi * (x + qAdim)] +
  {{0, 0, CC}, {0, 0, -I * CC}, {CC, -I * CC, 0}} Sin[NN * Pi * (x - qAdim)] /
  Sin[Pi * (x - qAdim)] + {{DD, I * DD, 0}, {I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x + 2 * qAdim)] / Sin[Pi * (x + 2 * qAdim)] +
  {{DD, -I * DD, 0}, {-I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x - 2 * qAdim)] / Sin[Pi * (x - 2 * qAdim)];

SigmaPol = ( Sin[fi] -Cos[fi] 0 ).Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$ ;

PiPol = (- Sin[theeta] * Cos[fi] -Sin[theeta] * Sin[fi] Cos[theeta]).
  Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$ ;
```

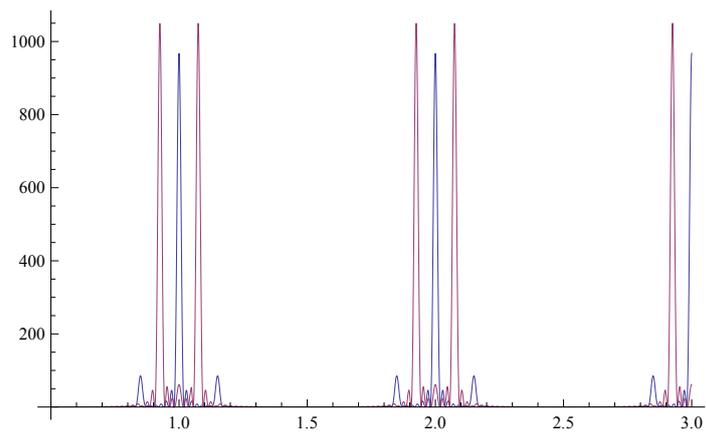
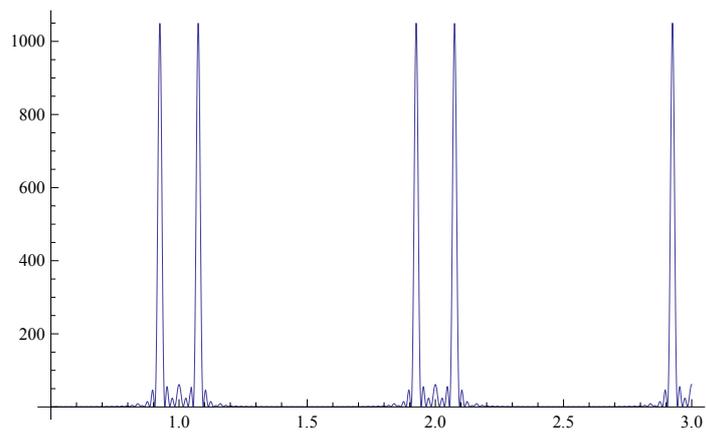
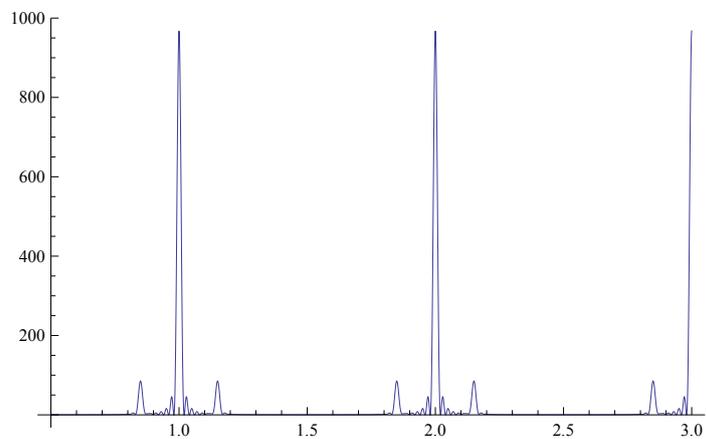
```
InSigmaPol = Abs[SigmaPol]^2;
```

```
InPiPol = Abs[PiPol]^2;
```

```
Plot[InSigmaPol, {x, 0.5, 3}, PlotRange → All]
```

```
Plot[InPiPol, {x, 0.5, 3}, PlotRange → All]
```

```
Plot[{InSigmaPol, InPiPol}, {x, 0.5, 3}, PlotRange → All]
```



(*APÉNDICE B*)

```
(*Un modelo de hélice de 6 capas esmécticas perfecta*)
(*Suponemos el tamaño de la celda unidad cc=1*)
cc = 1;
NN = 80 ; (*80 layers*)
fi = 30 * (Pi / 180); (*Ángulo de incidencia del haz con el eje x*)
theeta = 20 * (Pi / 180);
(*Ángulo de incidencia del haz con el plano de la muestra*)
alfa = 35 * (Pi / 180); (*Ángulo de tiltado de las moléculas con el eje z*)
q = 0 * (2 * Pi * 6) / (210 * cc) ;
(*factor de proporcionalidad adimensional.Tenemos l=
q*(T+nd) donde l es el ángulo de giro en unidades (2*Pi) a una distancia T=
n*cc del primer plano esméctico en nuestro sistema de referencia,
de modo que q está en unidades (2*Pi/cc) entonces q=(2*Pi/cc)*delta *)
delta = (q * cc) / (2 * Pi) ;
FiCapa = {(0 * Pi) / 180, (60 * Pi) / 180,
(120 * Pi) / 180, (180 * Pi) / 180, (240 * Pi) / 180, (300 * Pi) / 180};
f1 = 1;
GG = (3 * f1 / 4) * Sin[2 * alfa];
AA = -(f1 * (Cos[alfa]) ^2 + f1 * Cos[2 * alfa]) / 2;
DD = (3 * f1 / 4) * (Sin[alfa]) ^2;
FF = -f1 * (Sin[alfa]) ^2 + 2 * f1 * (Cos[alfa]) ^2;

Tensor = Sum[Exp[I * (2 * Pi / cc) * x * n * (cc / 6)], {n, 0, 5}]
  {{AA, 0, 0}, {0, AA, 0}, {0, 0, FF}} Sin[NN * Pi * x] / Sin[Pi * x] +
Sum[Exp[I * (FiCapa[[n + 1]] + ((2 * Pi / cc) * x + q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{0, 0, GG}, {0, 0, I * GG}, {GG, I * GG, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x + delta)] / Sin[Pi * (x + delta)] +
Sum[Exp[-I * (FiCapa[[n + 1]] - ((2 * Pi / cc) * x - q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{0, 0, GG}, {0, 0, -I * GG}, {GG, -I * GG, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x - delta)] / Sin[Pi * (x - delta)] +
Sum[Exp[I * (2 * FiCapa[[n + 1]] + ((2 * Pi / cc) * x + 2 * q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{DD, I * DD, 0}, {I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x + 2 * delta)] / Sin[Pi * (x + 2 * delta)] +
Sum[Exp[-I * (2 * FiCapa[[n + 1]] - ((2 * Pi / cc) * x - 2 * q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{DD, -I * DD, 0}, {-I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x - 2 * delta)] / Sin[Pi * (x - 2 * delta)];

SigmaPol = (Sin[fi] -Cos[fi] 0).Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$ ;

PiPol = (- Sin[theeta] * Cos[fi] -Sin[theeta] * Sin[fi] Cos[theeta]).
  Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$ ;
```

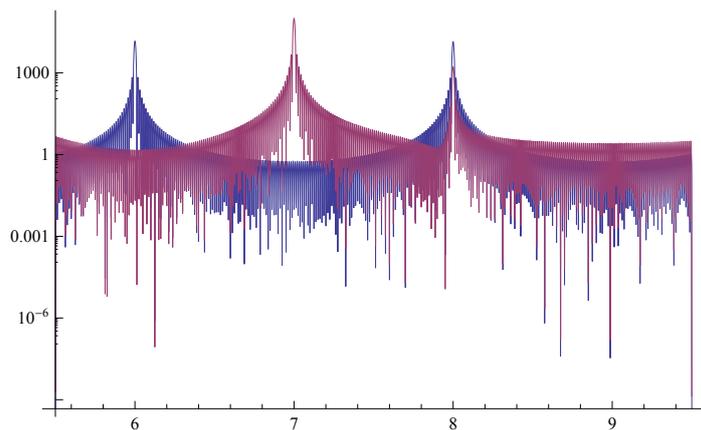
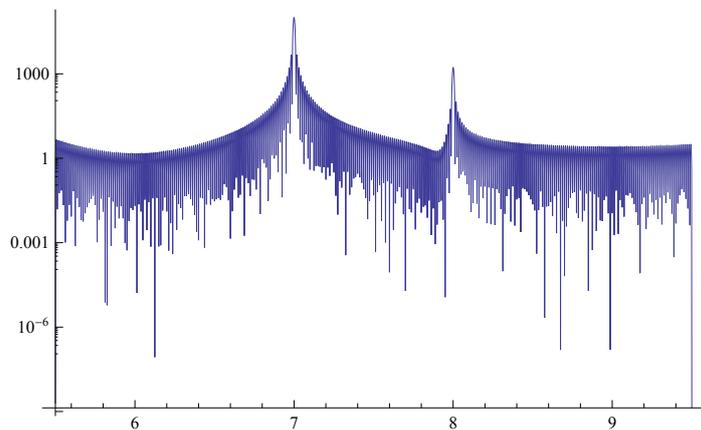
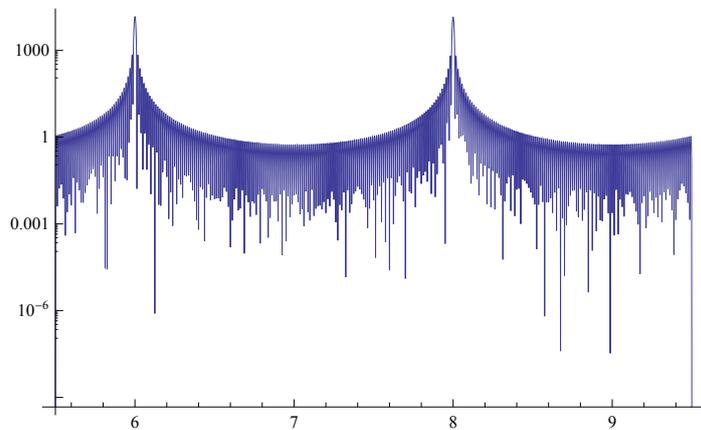
```
InSigmaPol = Abs[SigmaPol]^2;
```

```
InPiPol = Abs[PiPol]^2;
```

```
LogPlot[InSigmaPol, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

```
LogPlot[InPiPol, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

```
LogPlot[{InSigmaPol, InPiPol}, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```



(*APÉNDICE C*)

```
(*Un modelo de hélice de 6 capas esmécticas perfecta*)
(*Suponemos el tamaño de la celda unidad cc=1*)
cc = 1;
NN = 80 ; (*80 layers*)
fi = 30 * (Pi / 180) ; (*Ángulo de incidencia del haz con el eje x*)
theeta = 20 * (Pi / 180) ;
(*Ángulo de incidencia del haz con el plano de la muestra*)
alfa = 35 * (Pi / 180) ; (*Ángulo de tiltado de las moléculas con el eje z*)
q = (2 * Pi * 6) / (210 * cc) ; (*factor de proporcionalidad adimensional.Tenemos l=
  q*(T+nd) donde l es el ángulo de giro en unidades (2*Pi) a una distancia T=
  n'*cc del primer plano esméctico en nuestro sistema de referencia,
  de modo que q está en unidades (2*Pi/cc) entonces q=(2*Pi/cc)*delta *)
delta = (q * cc) / (2 * Pi) ;
FiCapa = { (0 * Pi) / 180, (30 * Pi) / 180,
  (60 * Pi) / 180, (180 * Pi) / 180, (210 * Pi) / 180, (240 * Pi) / 180 };
f1 = 1;
GG = (3 * f1 / 4) * Sin[2 * alfa] ;
AA = - (f1 * (Cos[alfa]) ^2 + f1 * Cos[2 * alfa]) / 2;
DD = (3 * f1 / 4) * (Sin[alfa]) ^2;
FF = -f1 * (Sin[alfa]) ^2 + 2 * f1 * (Cos[alfa]) ^2;

Tensor = Sin[NN * Pi * x] / Sin[Pi * x] {{AA, 0, 0}, {0, AA, 0}, {0, 0, FF}}
  Sum[Exp[I * (2 * Pi / cc) * x * n * (cc / 6)], {n, 0, 5}] +
Sin[NN * Pi * (x + delta)] / Sin[Pi * (x + delta)]
  {{0, 0, GG}, {0, 0, I * GG}, {GG, I * GG, 0}}
  Sum[Exp[I * (FiCapa[[n + 1]] + ((2 * Pi / cc) * x + q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}] +
Sin[NN * Pi * (x - delta)] / Sin[Pi * (x - delta)]
  {{0, 0, GG}, {0, 0, -I * GG}, {GG, -I * GG, 0}}
  Sum[Exp[-I * (FiCapa[[n + 1]] - ((2 * Pi / cc) * x - q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}] +
Sin[NN * Pi * (x + 2 * delta)] / Sin[Pi * (x + 2 * delta)]
  {{DD, I * DD, 0}, {I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}} Sum[
  Exp[I * (2 * FiCapa[[n + 1]] + ((2 * Pi / cc) * x + 2 * q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}] +
Sin[NN * Pi * (x - 2 * delta)] / Sin[Pi * (x - 2 * delta)]
  {{DD, -I * DD, 0}, {-I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}} Sum[
  Exp[-I * (2 * FiCapa[[n + 1]] - ((2 * Pi / cc) * x - 2 * q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}];

SigmaPol = (Sin[fi] -Cos[fi] 0).Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$ ;
PiPol = (- Sin[theeta] * Cos[fi] -Sin[theeta] * Sin[fi] Cos[theeta]).
  Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$ ;
```

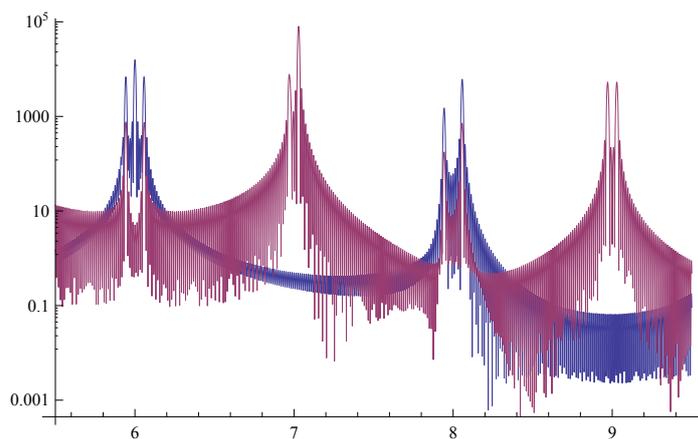
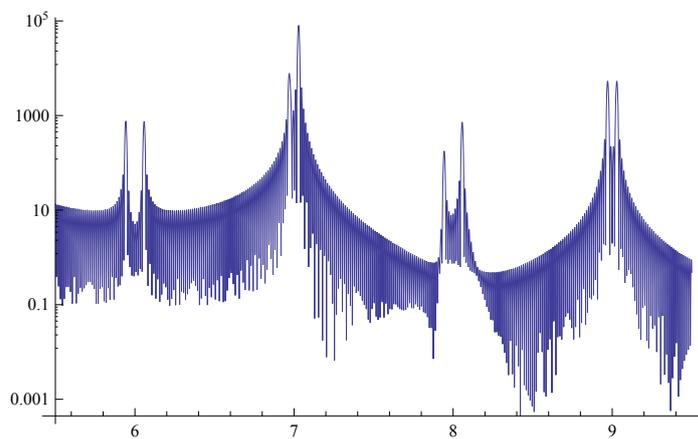
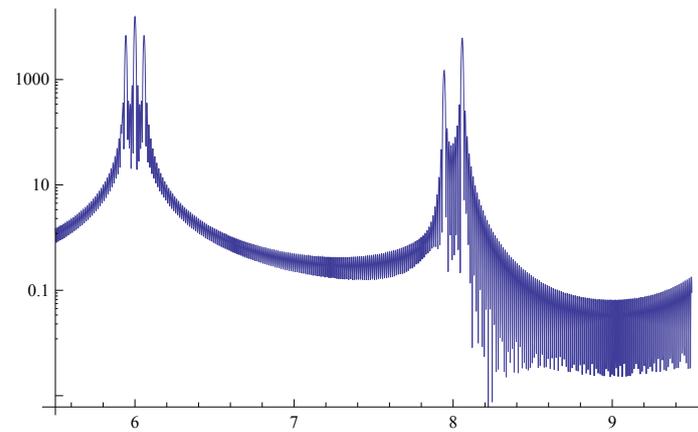
```
InSigmaPol = Abs[SigmaPol]^2;
```

```
InPiPol = Abs[PiPol]^2;
```

```
LogPlot[InSigmaPol, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

```
LogPlot[InPiPol, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

```
LogPlot[{InSigmaPol, InPiPol}, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```



(*APÉNDICE D*)

```
(*Un modelo de hélice de 6 capas esmécticas perfecta*)
(*Suponemos el tamaño de la celda unidad cc=1*)
cc = 1;
NN = 80 ; (*80 layers*)
fi = 30 * (Pi / 180); (*Ángulo de incidencia del haz con el eje x*)
theeta = 20 * (Pi / 180);
(*Ángulo de incidencia del haz con el plano de la muestra*)
alfa = 35 * (Pi / 180); (*Ángulo de tiltado de las moléculas con el eje z*)
q = (2 * Pi * 6) / (210 * cc); (*factor de proporcionalidad adimensional.Tenemos l=
q*(T+nd) donde l es el ángulo de giro en unidades (2*Pi) a una distancia T=
n*cc del primer plano esméctico en nuestro sistema de referencia,
de modo que q está en unidades (2*Pi/cc) entonces q=(2*Pi/cc)*delta *)
delta = (q * cc) / (2 * Pi);
FiCapa = {(0 * Pi) / 180, (30 * Pi) / 180,
(60 * Pi) / 180, (90 * Pi) / 180, (210 * Pi) / 180, (240 * Pi) / 180};
f1 = 1;
GG = (3 * f1 / 4) * Sin[2 * alfa];
AA = -(f1 * (Cos[alfa]) ^ 2 + f1 * Cos[2 * alfa]) / 2;
DD = (3 * f1 / 4) * (Sin[alfa]) ^ 2;
FF = -f1 * (Sin[alfa]) ^ 2 + 2 * f1 * (Cos[alfa]) ^ 2;

Tensor = Sum[Exp[I * (2 * Pi / cc) * x * n * (cc / 6)], {n, 0, 5}]
  {{AA, 0, 0}, {0, AA, 0}, {0, 0, FF}} Sin[NN * Pi * x] / Sin[Pi * x] +
Sum[Exp[I * (FiCapa[[n+1]] + ((2 * Pi / cc) * x + q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{0, 0, GG}, {0, 0, I * GG}, {GG, I * GG, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x + delta)] / Sin[Pi * (x + delta)] +
Sum[Exp[-I * (FiCapa[[n+1]] - ((2 * Pi / cc) * x - q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{0, 0, GG}, {0, 0, -I * GG}, {GG, -I * GG, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x - delta)] / Sin[Pi * (x - delta)] +
Sum[Exp[I * (2 * FiCapa[[n+1]] + ((2 * Pi / cc) * x + 2 * q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{DD, I * DD, 0}, {I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x + 2 * delta)] / Sin[Pi * (x + 2 * delta)] +
Sum[Exp[-I * (2 * FiCapa[[n+1]] - ((2 * Pi / cc) * x - 2 * q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{DD, -I * DD, 0}, {-I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x - 2 * delta)] / Sin[Pi * (x - 2 * delta)];

SigmaPol = (Sin[fi] -Cos[fi] 0).Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$ ;

PiPol = (- Sin[theeta] * Cos[fi] -Sin[theeta] * Sin[fi] Cos[theeta]).
  Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$ ;
```

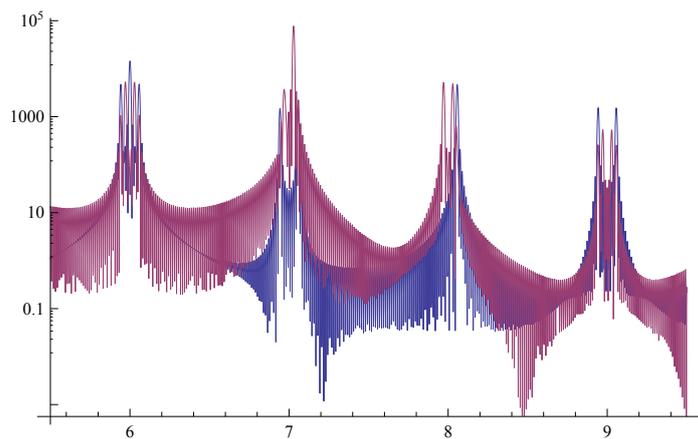
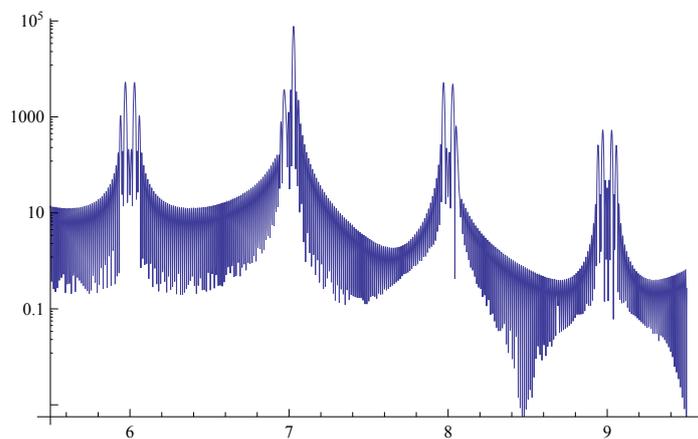
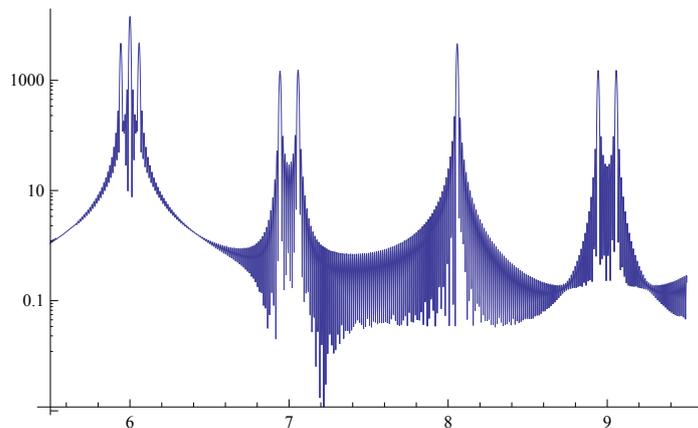
```
InSigmaPol = Abs[SigmaPol]^2;
```

```
InPiPol = Abs[PiPol]^2;
```

```
LogPlot[InSigmaPol, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

```
LogPlot[InPiPol, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

```
LogPlot[{InSigmaPol, InPiPol}, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```



(*APÉNDICE E*)

```
(*Un modelo de hélice de 6 capas esmécticas perfecta*)
(*Suponemos el tamaño de la celda unidad cc=1*)
cc = 1;
NN = 80 ; (*80 layers*)
fi = 30 * (Pi / 180) ; (*Ángulo de incidencia del haz con el eje x*)
theeta = 20 * (Pi / 180) ;
(*Ángulo de incidencia del haz con el plano de la muestra*)
alfa = 35 * (Pi / 180) ; (*Ángulo de tiltado de las moléculas con el eje z*)
q = (2 * Pi * 6) / (210 * cc) ; (*factor de proporcionalidad adimensional.Tenemos l=
  q*(T+nd) donde l es el ángulo de giro en unidades (2*Pi) a una distancia T=
  n'*cc del primer plano esméctico en nuestro sistema de referencia,
  de modo que q está en unidades (2*Pi/cc) entonces q=(2*Pi/cc)*delta *)
delta = (q * cc) / (2 * Pi) ;
FiCapa = { (0 * Pi) / 180, (30 * Pi) / 180,
  (60 * Pi) / 180, (90 * Pi) / 180, (120 * Pi) / 180, (240 * Pi) / 180 } ;
f1 = 1 ;
GG = (3 * f1 / 4) * Sin[2 * alfa] ;
AA = - (f1 * (Cos[alfa]) ^2 + f1 * Cos[2 * alfa]) / 2 ;
DD = (3 * f1 / 4) * (Sin[alfa]) ^2 ;
FF = -f1 * (Sin[alfa]) ^2 + 2 * f1 * (Cos[alfa]) ^2 ;

Tensor = Sum[Exp[I * (2 * Pi / cc) * x * n * (cc / 6)], {n, 0, 5}]
  {{AA, 0, 0}, {0, AA, 0}, {0, 0, FF}} Sin[NN * Pi * x] / Sin[Pi * x] +
Sum[Exp[I * (FiCapa[[n+1]] + ((2 * Pi / cc) * x + q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{0, 0, GG}, {0, 0, I * GG}, {GG, I * GG, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x + delta)] / Sin[Pi * (x + delta)] +
Sum[Exp[-I * (FiCapa[[n+1]] - ((2 * Pi / cc) * x - q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{0, 0, GG}, {0, 0, -I * GG}, {GG, -I * GG, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x - delta)] / Sin[Pi * (x - delta)] +
Sum[Exp[I * (2 * FiCapa[[n+1]] + ((2 * Pi / cc) * x + 2 * q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{DD, I * DD, 0}, {I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x + 2 * delta)] / Sin[Pi * (x + 2 * delta)] +
Sum[Exp[-I * (2 * FiCapa[[n+1]] - ((2 * Pi / cc) * x - 2 * q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{DD, -I * DD, 0}, {-I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x - 2 * delta)] / Sin[Pi * (x - 2 * delta)] ;

SigmaPol = ( Sin[fi] -Cos[fi] 0 ).Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$  ;

PiPol = (- Sin[theeta] * Cos[fi] -Sin[theeta] * Sin[fi] Cos[theeta]) .
  Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$  ;
```

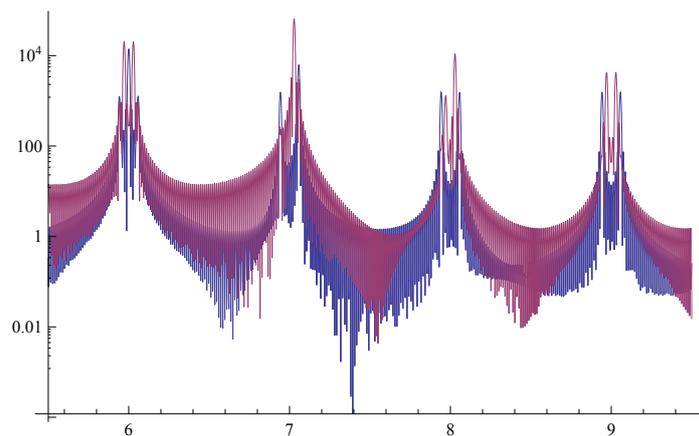
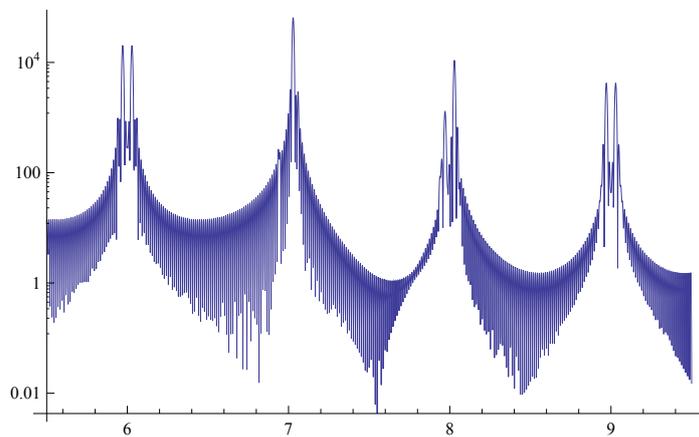
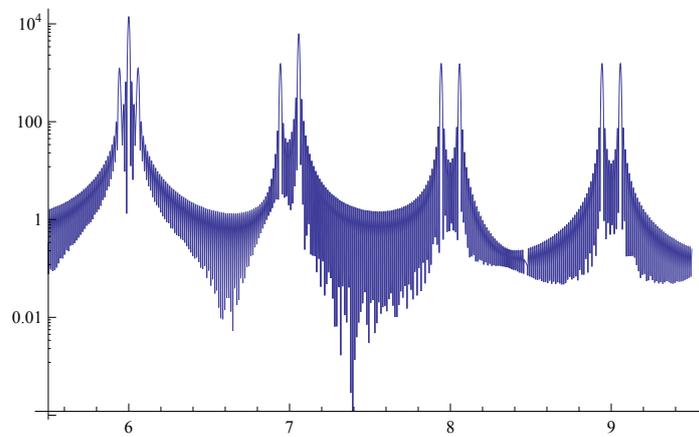
```
InSigmaPol = Abs[SigmaPol]^2;
```

```
InPiPol = Abs[PiPol]^2;
```

```
LogPlot[InSigmaPol, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

```
LogPlot[InPiPol, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

```
LogPlot[{InSigmaPol, InPiPol}, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```



(*APÉNDICE F*)

```
(*Un modelo de hélice de 6 capas esmécticas perfecta*)
(*Suponemos el tamaño de la celda unidad cc=1*)
cc = 1;
NN = 80 ; (*80 layers*)
fi = 30 * (Pi / 180); (*Ángulo de incidencia del haz con el eje x*)
theeta = 20 * (Pi / 180);
(*Ángulo de incidencia del haz con el plano de la muestra*)
alfa = 35 * (Pi / 180); (*Ángulo de tiltado de las moléculas con el eje z*)
q = (2 * Pi * 6) / (210 * cc); (*factor de proporcionalidad adimensional.Tenemos l=
q*(T+nd) donde l es el ángulo de giro en unidades (2*Pi) a una distancia T=
n'*cc del primer plano esméctico en nuestro sistema de referencia,
de modo que q está en unidades (2*Pi/cc) entonces q=(2*Pi/cc)*delta *)
delta = (q * cc) / (2 * Pi);
FiCapa = {(0 * Pi) / 180, (30 * Pi) / 180,
(60 * Pi) / 180, (90 * Pi) / 180, (120 * Pi) / 180, (150 * Pi) / 180};
f1 = 1;
GG = (3 * f1 / 4) * Sin[2 * alfa];
AA = -(f1 * (Cos[alfa]) ^ 2 + f1 * Cos[2 * alfa]) / 2;
DD = (3 * f1 / 4) * (Sin[alfa]) ^ 2;
FF = -f1 * (Sin[alfa]) ^ 2 + 2 * f1 * (Cos[alfa]) ^ 2;

Tensor = Sum[Exp[I * (2 * Pi / cc) * x * n * (cc / 6)], {n, 0, 5}]
  {{AA, 0, 0}, {0, AA, 0}, {0, 0, FF}} Sin[NN * Pi * x] / Sin[Pi * x] +
Sum[Exp[I * (FiCapa[[n+1]] + ((2 * Pi / cc) * x + q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{0, 0, GG}, {0, 0, I * GG}, {GG, I * GG, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x + delta)] / Sin[Pi * (x + delta)] +
Sum[Exp[-I * (FiCapa[[n+1]] - ((2 * Pi / cc) * x - q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{0, 0, GG}, {0, 0, -I * GG}, {GG, -I * GG, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x - delta)] / Sin[Pi * (x - delta)] +
Sum[Exp[I * (2 * FiCapa[[n+1]] + ((2 * Pi / cc) * x + 2 * q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{DD, I * DD, 0}, {I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x + 2 * delta)] / Sin[Pi * (x + 2 * delta)] +
Sum[Exp[-I * (2 * FiCapa[[n+1]] - ((2 * Pi / cc) * x - 2 * q) * n * (cc / 6))], {n, 0, 5}]
  {{DD, -I * DD, 0}, {-I * DD, -DD, 0}, {0, 0, 0}}
  Sin[NN * Pi * (x - 2 * delta)] / Sin[Pi * (x - 2 * delta)];

SigmaPol = (Sin[fi] -Cos[fi] 0).Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$ ;

PiPol = (- Sin[theeta] * Cos[fi] -Sin[theeta] * Sin[fi] Cos[theeta]).
  Tensor.  $\begin{pmatrix} \text{Sin[fi]} \\ -\text{Cos[fi]} \\ 0 \end{pmatrix}$ ;
```

```
InSigmaPol = Abs[SigmaPol]^2;
```

```
InPiPol = Abs[PiPol]^2;
```

```
LogPlot[InSigmaPol, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

```
LogPlot[InPiPol, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

```
LogPlot[{InSigmaPol, InPiPol}, {x, 5.5, 9.5}, PlotRange -> All]
```

