

5
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**FUNCIONES DE CORRELACION Y RELAJACION
DIELECTRICA DE CRISTALES LIQUIDOS
NEMATICOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A:

JORGE FERNANDO CAMACHO PEREZ



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



**DIRECTOR DE TESIS
DR. ROSALIO F. RODRIGUEZ ZEPEDA**

**FACULTAD DE CIENCIAS
1998
SECCION ESCOLAR**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "FUNCIONES DE CORRELACION Y RELAJACION DIELECTRICA DE CRISTALES LIQUIDOS NEMATICOS".

realizado por JORGE FERNANDO CAMACHO PEREZ

con número de cuenta 8539521-7 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario DR. ROSALIO FERNANDO RODRIGUEZ ZEPEDA

Propietario DR. OCTAVIO MANERO BRITO

Propietario DR. GERARDO CARMONA RUIZ

Suplente DR. JUAN ADRIAN REYES CERVANTES

Suplente DR. GERMINAL COCHO GIL

P Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**A mis padres Fernando y Yolanda,
pues gracias a su apoyo y ejemplo,
han logrado que ésto sea posible.**

**A mis hermanos Martha y Sergio,
de quienes me siento muy orgulloso.**

**A mis tíos Guillermo, Joaquín y Jesús,
por sus valiosos consejos.**

**A mis familiares en general,
que me han alentado.**

**A mis profesores, amigos y compañeros,
que han enriquecido no sólo mi vida académica,
sino también la personal.**

Agradecimientos:

Quiero agradecer a las personas e instituciones, que contribuyeron directa o indirectamente a la realización del presente trabajo de investigación:

Al Dr. Rosallo F. Rodríguez Zepeda, por su paciencia, su apoyo y principalmente su ejemplo.

A los Doctores Octavio Manero Brito, Gerardo Carmona Ruiz, Germinal Cocho Gil y Juan Adrián Reyes Cervantes, por la revisión de la tesis, así como sus valiosos comentarios y sugerencias.

A Alberto, Pilar y Adrián, por sus consejos, auxilio oportuno y sobre todo su amistad.

A la Dirección General para Asuntos del Personal Académico de la UNAM (DGPA), por la beca recibida al formar parte del Proyecto de Investigación: IN-100494 "Hidrodinámica y Óptica de Cristales Líquidos".

Al Sistema Nacional de Investigadores (SNI), por la ayuda económica brindada al nombrarme "Ayudante de Investigador".

Al Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM), por el acceso a sus equipos de cómputo y el uso de sus instalaciones.

Finalmente, agradezco a la Facultad de Ciencias y en general a nuestra máxima casa de estudios, la UNAM, por haber tenido el privilegio de recibir una formación como profesionista y ser humano, en sus aulas, centros de investigación y de cultura.

Índice

Introducción	3
1 Cristales Líquidos	7
1.1 Introducción	7
1.2 Estructura Química	8
1.3 Clasificación	11
1.3.1 Termotrópicos	11
1.3.2 Liotrópicos	15
1.3.3 Poliméricos	16
1.4 Vector Director y Parámetro de Orden	16
2 Teoría de Debye de la Relajación Dieléctrica	20
2.1 Teoría de Debye	20
2.1.1 Teoría tridimensional de Debye	25
2.2 Relajación dieléctrica	26
2.3 Polarización eléctrica	27
2.3.1 Polarizabilidad eléctrica	31
2.3.2 Permitividad eléctrica	34
2.4 Diagrama Cole-Cole	37
2.5 Limitaciones de la teoría de Debye	38
3 Funciones de Correlación	40
3.1 Introducción	40
3.2 Funciones de Correlación	41
3.3 Teoría de Respuesta Lineal	43
3.3.1 Funciones de Respuesta	43
3.3.2 Teoría de Kubo	45
3.4 Relajación Dieléctrica	49
4 Nematodinámica	52
4.1 Introducción	52
4.2 Ecuaciones Nematodinámicas	53
4.2.1 Descripción Hidrodinámica	53
4.2.2 Descripción Elástica	63

4.2.3	Distorsiones producidas por Campos Externos	64
4.2.4	Energía Total Libre de Helmholtz	66
4.3	Formulación Estocástica	68
5	Relajación Dieléctrica de un Cristal Líquido Nemático	71
5.1	Modelo	71
5.2	Ecuaciones Dinámicas Básicas	73
5.2.1	Ecuación de Amplitud	76
5.2.2	Primer y Segundo Momentos	77
5.3	Función de Relajación Dieléctrica	79
5.4	Diagrama Cole-Cole	83
5.5	Discusión	84
	Conclusiones	87
	Apéndice	89
	Bibliografía	92

Introducción

La teoría clásica de la relajación dieléctrica desarrollada por Debye, proporciona la razón de cambio de la polarización inducida en un medio dieléctrico por la presencia de un campo eléctrico de frecuencia variable, en términos del movimiento de los momentos dipolares individuales del mismo [1] [2]. Debye obtuvo la bien conocida función de relajación dieléctrica [3]

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon(0) - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_D},$$

en la cual $\epsilon(\omega) \equiv \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ es la permitividad eléctrica compleja, ω es la frecuencia del campo aplicado, $\epsilon(0)$ y ϵ_{∞} denotan las constantes dieléctricas bajo campos eléctricos estático y de frecuencia infinita respectivamente, y el parámetro τ_D es el tiempo de relajación que depende de las propiedades moleculares del sistema.

Los experimentos han mostrado que una gran cantidad de materiales pueden ser descritos correctamente por la función de relajación dieléctrica; sin embargo, existen otros que se desvían de ésta al aplicárseles campos eléctricos alternos de altas frecuencias, presentando decaimientos no exponenciales. Si bien se han realizado esfuerzos teóricos considerables para explicar las desviaciones al comportamiento de Debye de sistemas poliméricos y cristalinos, no ha ocurrido así con los líquidos polares o los cristales líquidos. En estos sistemas las correlaciones orientacionales de largo alcance y la presencia de flujos hidrodinámicos pueden afectar significativamente las propiedades dinámicas de los momentos dipolares, dando lugar también a desviaciones del comportamiento de Debye de estos medios dieléctricos [4].

Generalizaciones recientes de la teoría de Debye se han centrado principalmente en considerar los efectos de inercia y memoria en la relajación dieléctrica, mediante el uso de formulaciones estocásticas basadas en ecuaciones de tipo Langevin [5] [6] [7]. El propósito básico de este trabajo de investigación está dirigido a un aspecto diferente, pero

no menos importante: describir la relajación dieléctrica tomando en cuenta la presencia de fluctuaciones térmicas. En particular, estudiaremos desde este punto de vista la relajación dieléctrica de un cristal líquido nemático, cuyo comportamiento bien se sabe, no puede ser descrito satisfactoriamente por la función de relajación de Debye (se tiene evidencia experimental, de que ésta se manifiesta en la componente de la permitividad eléctrica del nemático, perpendicular a la dirección promedio de sus moléculas) [8] [9].

La razón por la cual se incluye a las fluctuaciones en la descripción de la relajación dieléctrica, es la siguiente: Concentremos nuestra atención en la evolución temporal de las fluctuaciones espaciales asociadas a la transición orientacional, que es inducida en las moléculas del nemático cuando un campo eléctrico alterno externo pasa de un valor inicial $|\vec{E}_i| < |\vec{E}_c|$, menor a un valor crítico $|\vec{E}_c|$, hasta otro final $|\vec{E}_f| > |\vec{E}_c|$. Durante este proceso, el sistema llega a ser inestable y las moléculas polares del nemático tenderán a alinearse con el campo eléctrico aplicado. Generalmente, el análisis de esta dinámica de transición es determinista y está basado en una aproximación de campo medio que desprecia inhomogeneidades espaciales y fluctuaciones térmicas [10] [11]. No obstante, como es bien conocido del comportamiento de otros sistemas multiestables fuera de equilibrio [12], una descripción correcta del decaimiento de un estado inestable debería incluir fluctuaciones, las cuales son normalmente grandes durante los procesos de transición de orientación comparadas con aquellos en equilibrio. Además en el punto de transición donde la reorientación comienza, la correlación entre las moléculas aumenta, por lo que se espera que las fluctuaciones espaciales asociadas con la orientación molecular sean importantes. El estudio de sistemas en los que las fluctuaciones son relevantes, es necesario hacerlo con una descripción estocástica. Mediante ésta, es posible incorporar las fluctuaciones térmicas en las ecuaciones que describen el comportamiento del nemático, y calcular los momentos dipolares promedio con los cuales podrá deducirse la función de relajación dieléctrica para el mismo.

La expresión matemática que describe el comportamiento espacio temporal de las moléculas durante todo el proceso de reorientación, desafortunadamente posee un carácter parcial y no lineal [13]. De esta forma, es claro que el estudio de la reorientación molecular es un problema difícil en el que la ecuación de reorientación sólo puede resolverse recurriendo a cálculos numéricos complicados. Por esta razón, restringiremos nuestra descripción a la etapa final del proceso; es decir, linealizaremos la ecuación dinámica que describe la reorientación de las moléculas alrededor del estado estacionario final, en el que éstas están prácticamente alineadas con el campo eléctrico aplicado. La restricción anterior, si bien

límita nuestra descripción del proceso, presenta dos ventajas enormes: por una parte permite obtener una solución analítica de la ecuación dinámica de reorientación, y por otra permite comparar los resultados teóricos obtenidos, con evidencias experimentales. Cabe mencionar que los flujos hidrodinámicos inevitablemente inducidos por la reorientación de las moléculas del nemático [14] durante el proceso de relajación dieléctrica serán despreciados, dado que en la etapa final de la reorientación molecular los contraflujos ya se han relajado casi en su totalidad.

Con el fin de ordenar y precisar las consideraciones anteriores, las cuales resultan necesarias para una correcta y más simple descripción del proceso de relajación dieléctrica de un cristal líquido nemático, se ha estructurado el presente trabajo de investigación de la forma siguiente:

Capítulo 1. Se consideran aspectos generales de los cristales líquidos, tales como su estructura química, su clasificación, la representación del comportamiento colectivo de sus moléculas por medio del vector director, y la cuantificación del grado de orientación de las mismas mediante el parámetro de orden.

Capítulo 2. Se aborda la teoría de relajación dieléctrica de Debye. Se expone el modelo empleado por él, se deduce la función de relajación dieléctrica anteriormente indicada, y se muestra una representación geométrica de la misma (diagrama Cole-Cole), que resulta muy útil para su interpretación. Asimismo, se discuten las limitaciones de dicha teoría.

Capítulo 3. Se muestra el formalismo de las funciones de correlación en términos del cual podremos calcular el valor promedio del momento dipolar total, que es la cantidad que usualmente se mide en experimentos de relajación dieléctrica. Se considera la teoría de Kubo de la termodinámica irreversible lineal, la cual al aplicarse a la relajación dieléctrica nos permitirá obtener la función de relajación dieléctrica de sistemas como los líquido cristalinos nemáticos.

Capítulo 4. Se expone la teoría nematodinámica y su extensión: la nematodinámica estocástica, la cual nos permitirá incluir a las fluctuaciones térmicas como fuentes de ruido interno en la descripción de la reorientación molecular del nemático que se produce durante la relajación dieléctrica.

Capítulo 5. Se aplican los formalismos teóricos presentados en los capítulos precedentes, al estudio de la relajación dieléctrica de un modelo de cristal líquido nemático. Se deduce la función de relajación dieléctrica del mismo a partir de las correlaciones de

sus momentos dipolares totales. Se considera en particular al cristal líquido nemático p-azoxianisol (PAA), al que mediante la función de relajación dieléctrica mencionada, se calcula la componente de la permitividad eléctrica perpendicular al campo director del nemático; y se obtiene su respectivo diagrama Cole-Cole, el cual se aleja de un semicírculo, indicando la desviación al comportamiento de Debye de esta sustancia. Por último, se discuten los resultados obtenidos.

Finalmente, se presentan las conclusiones que se desprenden del presente trabajo de investigación, enfatizando algunos aspectos relevantes que tuvieron lugar durante el desarrollo del mismo, así como sus limitaciones.

Capítulo 1

Cristales Líquidos

1.1 Introducción

Existen sustancias que ocupan un lugar único en la naturaleza, que se caracterizan por ser un estado de agregación intermedio entre las fases sólido cristalina y líquida [15]. Tales sustancias, se denominan cristales líquidos y constituyen verdaderamente un nuevo estado de la materia [16], dadas las características inusuales del o de los diversos estados intermedios (denominados mesofases) en los que pueden existir. Las primeras observaciones de una mesofase líquido cristalina datan de finales del siglo pasado, cuando fueron realizadas por Reinitzer [17] y Lehmann [18]¹; hoy en día, se sabe que miles de compuestos orgánicos presentan esta característica [21]. Para entender las propiedades físicas que hacen tan especiales a los cristales líquidos, examinemos brevemente las características de la estructura que forman las moléculas de las fases sólido cristalina y líquida.

Los sólidos cristalinos se caracterizan por tener un arreglo altamente ordenado de moléculas a intervalos espaciales grandes, en comparación con las dimensiones moleculares; es decir, poseen orden de largo alcance. Como están sus moléculas constreñidas a ocupar ciertas posiciones, decimos que la fase sólida presenta orden posicional. Si sus moléculas además son anisotrópicas, entonces presentan una orientación específica dando lugar a lo que se conoce como orden orientacional. La confirmación experimental de estas propiedades se ha establecido, por ejemplo, mediante el patrón de difracción de rayos X de los cristales, el cual muestra picos agudos bien definidos (ver figura 1.1a).

El estado líquido es bastante diferente. Sus moléculas no ocupan posiciones es-

¹Un interesante desarrollo del proceso histórico está dado por Kelker [19] y Collings [20].

pecíficas, ni permanecen orientadas en una forma particular; por lo que carece de orden posicional y orientacional. El patrón de difracción de rayos X de un líquido ordinario no presenta picos, debido a su escasa estructura o inexistente orden de largo alcance (ver figura 1.1b).

La mesofase líquido cristalina tiene la característica particular de que su orden posicional se ha reducido notablemente o ha prácticamente desaparecido, mientras que posee algún orden orientacional. Esta propiedad crucial, constituye un requerimiento esencial para que se produzca y dar lugar así a las propiedades físicas tan peculiares que la distinguen [15]. El patrón de difracción de rayos X de los cristales líquidos, es como el que aparece en la figura 1.1c.

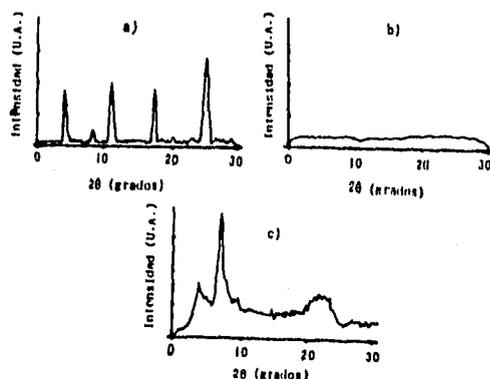


Figura 1.1: Patrones de difracción de rayos X de: a) un sólido cristalino, b) un líquido isotrópico y c) un cristal líquido esméctico A.

1.2 Estructura Química

Las moléculas que propician la formación de cristales líquidos, muestran las siguientes características fundamentales: una alta anisotropía y una polarización permanente o inducida en gran parte de ellas. La gran mayoría de las moléculas de sustancias líquido cristalinas se distinguen por poseer una estructura como la mostrada en la figura 1.2, cons-

tituida por [16] [19] [21] [22] [23]:

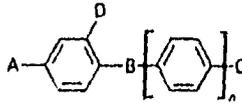


Figura 1.2: Estructura química de una molécula típica de cristal líquido, la cual consta de sistemas anillados (generalmente de benceno), grupos terminales A y C y puente B, y cadenas laterales D.

a) Uno o más sistemas anillados aromáticos (generalmente de benceno), que son altamente polarizables e intervienen en la formación de la estructura molecular;

b) grupos terminales A y C, los cuales a medida que aumenta su longitud, refuerzan la anisotropía de la molécula, incrementando la estabilidad del cristal líquido;

c) grupos puente o de eslabonamiento B, que de acuerdo a la manera en que se enlazan con los sistemas anillados determinan la forma de la molécula, así como la flexibilidad y polarizabilidad de la misma; y

d) cadenas laterales D, que generalmente ensanchan a la molécula evitando que experimente atracciones laterales con otras moléculas, y si llegan a ser muy largas disminuyen la anisotropía de ésta, ocasionando un decremento en la estabilidad del cristal líquido. Algunos ejemplos de los grupos anteriores se ilustran en la figura 1.3; por otra parte, en la figura 1.4 se muestran varios de los cristales líquidos más representativos. La descripción anterior, corresponde a moléculas en las que al estar sus sistemas anillados eslabonados con los grupos terminales y cadenas laterales de la manera descrita, presentan una forma alargada, como barra, denominada calamítica; sin embargo, también puede ocurrir que los sistemas anillados al enlazarse con los grupos terminales y sobre todo con cadenas laterales desordenadas [16] [21] [22], den lugar a una estructura molecular plana, de forma de disco, llamada discótica (ver figura 1.5).

Las moléculas discóticas, generalmente están constituidas por cadenas laterales largas, siendo éstas de grupos como éster o éter. Ejemplos representativos de este tipo de moléculas se dan en la figura 1.6.

Otro tipo de moléculas que dan origen a los cristales líquidos, son las amfifílicas al mezclarse con algún solvente. Como característica principal, su estructura consta de

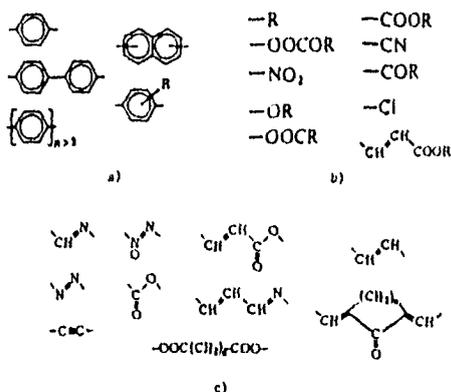


Figura 1.3: Algunas de las estructuras más comunes que conforman a una molécula típica de cristal líquido: a) sistemas anillados (aromáticos y heteroaromáticos), en donde R corresponde a Cl, Br, I, OH, OAlk, OOCAlk, CH₃, CN, NO₂; b) grupos terminales y cadenas laterales, en las que R = n-alquilo; y c) grupos puente o de eslabonamiento.

una parte polarizada, ligada con otra no polarizada constituida generalmente de cadenas de hidrocarburos. Al mezclarse las moléculas anfifílicas con un solvente, ambas regiones (polar y no polar) reaccionan de forma diferente con éste, y si las concentraciones de ambos son las adecuadas darán lugar a la formación de estructuras fuertemente anisotrópicas.

Por último, consideremos otra clase de moléculas que también inducen a la formación de la mesofase líquido cristalina. Dichas moléculas son las versiones poliméricas de los monómeros citados al principio de esta sección, y a los cristales líquidos que dan lugar, se les conoce como poliméricos [15] [20] [23].

Todas las propiedades físicas de los cristales líquidos están determinadas por las características de los grupos que constituyen sus moléculas, y de cómo éstos están sintetizados químicamente; lo cual determina por ejemplo su permitividad eléctrica, o el número y tipo de mesofases que presenta, entre muchas otras propiedades de los mismos.

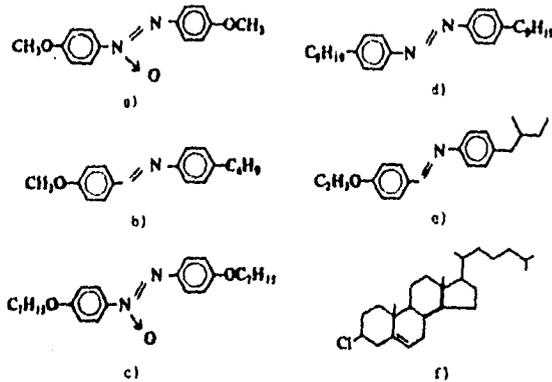


Figura 1.4: Moléculas líquido cristalinas representativas: a) p-azobenzol, PAA; b) N-(p-metoxibencilideno)-p'-butilanilina, MBBA; c) p, p'-diheptiloxazobenceno, HOAB; d) p, p'-dinonilazobenceno ; e) N-(p-etoxibencilideno)-p'-(β-metilbutil)anilina; y f) cloruro de colesterol.

1.3 Clasificación

Dependiendo de su estructura molecular, los cristales líquidos pueden poseer una o más mesofases antes de transformarse en un líquido isotrópico o en un sólido cristalino. Las transiciones de estos estados intermedios pueden producirse, ya sea por medio de variaciones en la temperatura, o por la influencia de solventes. Dada la dependencia que presentan con respecto a los parámetros físicos señalados con anterioridad, se clasifica a los cristales líquidos como: termotrópicos si sus cambios de fase están gobernados por la temperatura, o en liotrópicos, si dichos cambios dependen de sus concentraciones al mezclarse con algún solvente; no obstante, ampliaremos esta clasificación al incorporar a los poliméricos, que como se mencionó, también presentan fases líquido cristalinas. Por consiguiente, los cristales líquidos pueden identificarse como:

1.3.1 Termotrópicos

Son los cristales líquidos más ampliamente utilizados y extensamente estudiados. Exhiben varias fases líquido cristalinas como función de la temperatura. Si bien la forma

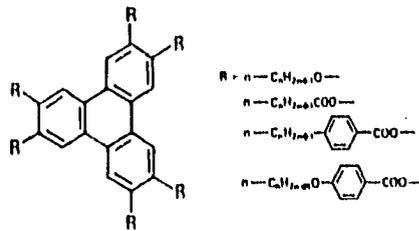


Figura 1.5: Estructura química de una molécula discótica típica.

de sus moléculas es bastante complicada, puede considerarse como calamítica o discótica.

Calamíticos

Este tipo de cristales líquidos termotrópicos son los más comunes y los más conocidos². Sus moléculas, que interactúan entre sí, dan lugar a estructuras ordenadas que de acuerdo con la nomenclatura de Friedel [24], pueden clasificarse en términos generales en tres tipos: nemáticos, esmécticos y colestéricos.

Nemáticos La fase nemática, posee orden de largo alcance en la orientación de sus moléculas y al mismo tiempo desorden en la posición de los centros de masa de las mismas. Además éstas pueden moverse lateralmente, girar alrededor del eje común o deslizarse paralelamente a él, característica que le permite al nemático fluir como un líquido ordinario isotrópico³; pero al estar espontáneamente orientadas con sus ejes largos⁴ aproximadamente paralelos, le confieren al mismo propiedades ópticas uniaxiales propias de los cristales (ver figura 1.7b). En la figura 1.4, algunos nemáticos están representados en los incisos a) y b).

Esmécticos En contraste con los nemáticos que son la fase más desordenada de los cristales líquidos, los esmécticos constituyen la más ordenada. Lo que hace tan peculiar a esta fase es la estratificación en la que se encuentran sus moléculas, ya que se ordenan en capas o planos presentando en cada uno de ellos orden espacial y orientacional. Al igual que

²Existen cerca de 20000 compuestos de esta clase, 15000 de los cuales están compilados en tablas [21].

³Para un nemático típico tal como el PAA (ver figura 1.4a), la viscosidad es del orden de 0.1 Poise, mientras que la del agua a temperatura ambiente es del orden de 10^{-2} Poise.

⁴Se considera como eje largo de una molécula, aquel en el cual ésta presenta su menor momento de inercia al girar.

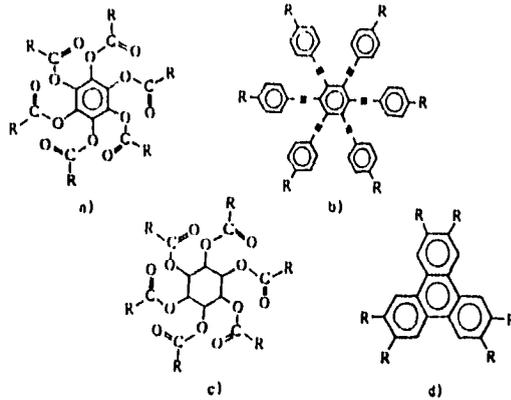


Figura 1.6: Moléculas líquido cristalinas discóticas representativas: a) hexa-*n*-alcanoatos de benceno, b) hexa((4-octilfenil)etil)benzeno, c) hexa-*n*-alcanoatos de aciloinositol, y d) hexa-*n*-alcanoatos de trifeníleno y hexa-*n*-alcoxitrifeníleno.

los nemáticos, las moléculas del esméctico también pueden girar alrededor de la dirección de orientación común; pero no les es posible hacerlo fuera de la capa en la que se localizan. En cada plano las moléculas pueden acomodarse en filas con diferentes grados de orden en la posición de sus centros de masa (ver figuras 1.7d y 1.7e). Las interacciones entre las capas son débiles en comparación con las fuerzas laterales entre las moléculas, en consecuencia, las capas pueden deslizarse una sobre otra con relativa facilidad, confiriéndole a esta mesofase sus propiedades de fluido.

Un número de distintas clases de esmécticos se han reconocido de acuerdo con el arreglo de sus moléculas y con las propiedades determinadas por su estructura. Las distintas fases esmécticas descubiertas se han designado históricamente por letras, de modo que hasta nuestros días incluyen de la A a la K [15]. En la figura 1.4, algunos esmécticos están representados por los incisos c) y d).

Colestéricos La mesofase colestérica, es un tipo de cristal líquido nemático que se caracteriza por estar compuesto de moléculas ópticamente activas. Como en el caso de los esmécticos, sus moléculas también están acomodadas en capas superpuestas; pero con sus ejes moleculares orientados paralelamente al plano mismo de las capas. Esta dirección

cambia ligeramente de capa en capa dada la peculiar estructura molecular de los colestéricos, y en consecuencia, el eje largo de la molécula al pasar de un plano a otro, describe una trayectoria helicoidal (ver figura 1.7f). A la distancia que le lleva a una molécula rotar completamente, recibe el nombre de paso p del cristal líquido; y basta con observar la figura citada para deducir que la estructura del cristal líquido colestérico repite su patrón cada medio paso. En la figura 1.4, algunos colestéricos están representados por los lucisos e) y f).

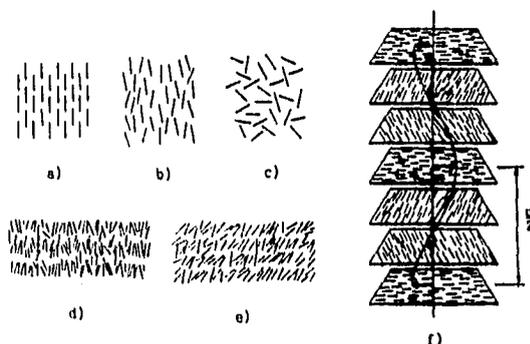


Figura 1.7: Estructura de: a) fase sólida, b) nemático, c) líquido isotrópico, d) esméctico fase A, e) esméctico fase C y f) colestérico.

Discóticos

Las primeras sustancias líquido cristalinas con moléculas en forma de disco fueron preparadas e identificadas apenas recientemente⁶, y desde entonces un gran número de compuestos discóticos se han sintetizado. Estructuralmente, la mayor parte de ellas pertenecen a dos categorías: columnar y nemática [15]. La fase columnar, en su forma más simple consiste de discos apilados en forma no periódica, que dan lugar a columnas que constituyen una malla o red bidimensional (ver figura 1.8a); además, un número de variantes de esta estructura han sido identificadas como: hexagonales, rectangulares, inclinadas, etc. Por otra parte, la fase nemática está determinada por el hecho de que el eje perpendicular al plano de

⁶En 1977 fueron obtenidas por vez primera por científicos de la India.

cada molécula discóptica tiende a orientarse en promedio, en una dirección específica; por lo tanto, poseen orden orientacional de largo alcance, aunque carecen de orden traslacional del mismo tipo (ver figura 1.8b). Finalmente, cabe mencionar que se han identificado también fases colestérica y esméctica de los mismos [15].

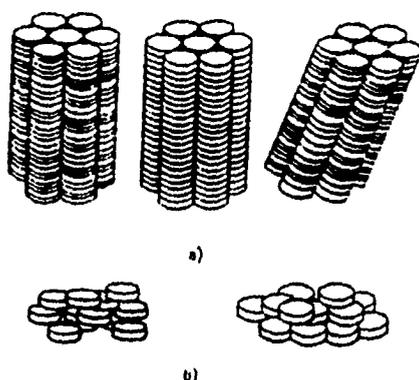


Figura 1.8: Estructuras formadas por moléculas discópticas: a) columnar y b) nemática.

1.3.2 Liotrópicos

Son cristales líquidos producidos mediante la mezcla de concentraciones adecuadas de dos o más sustancias. Los sistemas más comunes que se utilizan en su elaboración, son aquellos formados por moléculas anfifílicas tales como el jabón o los fosfolípidos al ser mezclados con agua como solvente [15] [20] [23].

Si una pequeña cantidad de material anfifílico es mezclado con agua, sus moléculas comienzan a agruparse para formar estructuras esféricas (micelas o vesículas). Al incrementar la concentración de dicho material (usualmente en la vejeidad del 50%), se alcanza un punto en el que las micelas o las vesículas forman estructuras más grandes y alargadas, las cuales se agrupan con sus ejes mayores de simetría prácticamente paralelos entre sí, para construir un cilindro de sección hexagonal (fenómeno al que se le denomina fase hexagonal). Otra estructura común que se forma a mayores concentraciones es la lamelar, que consiste en la agrupación de las moléculas anfifílicas en bicapas planas separadas por agua.

Este tipo de cristales líquidos, son muy abundantes en la naturaleza y prácticamente ubicuos en los sistemas vivos [20]. Algunos ejemplos de las estructuras que forman se muestran en la figura 1.9.

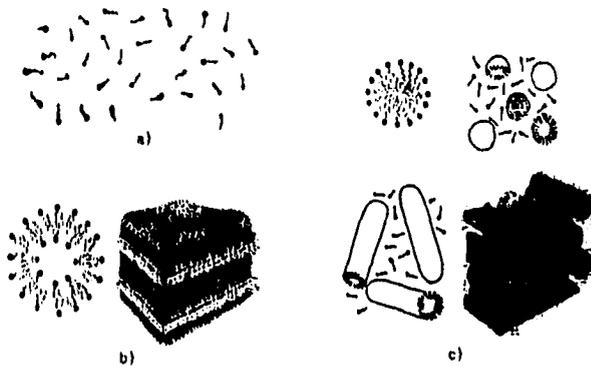


Figura 1.9: Esquematización de: a) moléculas anfifílicas inmersas en agua, que pueden dar lugar a la formación tanto de b) vesículas y estructuras más complejas como las lamelares, o c) micelas y formas más complicadas como las hexagonales.

1.3.3 Poliméricos

Las estructuras de polímeros que forman cristales líquidos tienen la peculiaridad de poseer unidades monoméricas básicas (calamíticas o discóticas) de molaridad baja y alta anisotropía. Al unirse a lo largo o lateralmente de la cadena principal, forman la columna polimérica; constituyendo así, a los cristales líquidos poliméricos de cadena principal o a los de cadena lateral respectivamente [20]. Algunos ejemplos de la estructuras que forman este tipo de cristales líquidos se muestran en la figura 1.10.

1.4 Vector Director y Parámetro de Orden

De acuerdo con las descripciones anteriores de las mesofases líquido cristalinas, puede observarse que cualquiera de éstas presentan moléculas de una gran anisotropía que

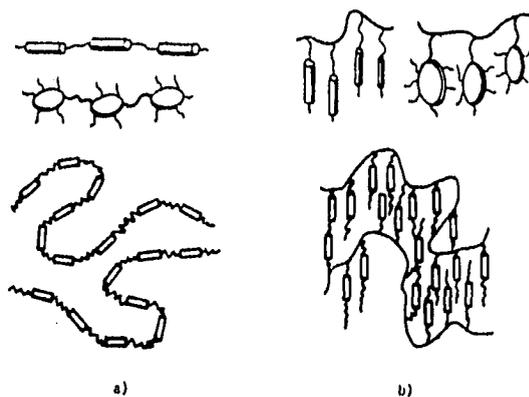


Figura 1.10: Estructuras formadas por cristales líquidos poliméricos: a) cadenas poliméricas principales y b) cadenas poliméricas laterales.

tienden a orientarse en promedio en una dirección específica. Este comportamiento colectivo de las moléculas puede ser representado mediante un vector unitario \vec{n} denominado director (ver figura 1.11). Una propiedad importante del director es la equivalencia entre las direcciones \vec{n} y $-\vec{n}$ del mismo.

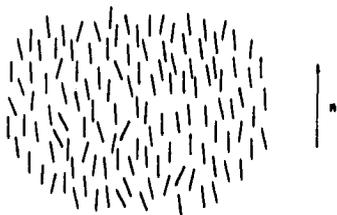


Figura 1.11: Representación de la orientación promedio de las moléculas de un cristal líquido mediante el vector director.

Para poder cuantificar que tan ordenadas orientacionalmente se encuentran las moléculas de un cristal líquido, se recurre al parámetro de orden. Si se considera que las moléculas del mismo son barras rígidas idénticas, y asociamos a su eje largo un vector

unitario \hat{k} , entonces el parámetro de orden microscópico S está definido por la cantidad escalar

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} \langle (\hat{k} \cdot \vec{n}') (\hat{k} \cdot \vec{n}') - 1 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \end{aligned} \quad (1.1)$$

en donde θ es el ángulo que el eje largo de la molécula forma con el vector director, y (...) denota un promedio estadístico. Este parámetro permite describir el orden de largo alcance de las moléculas. Se dice que es microscópico, porque valua la respuesta promedio de las moléculas del cristal líquido. La definición anterior resulta adecuada para la descripción de sistemas líquido cristalinos compuestos de moléculas que posean simetría rotacional o cilíndrica alrededor de \hat{k} ; por lo que para moléculas rígidas de forma arbitraria se define el parámetro tensorial de orden $S_{ij}^{\alpha\beta}$ como una generalización natural del anterior:

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3i_{\alpha}j_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij} \rangle, \quad (1.2)$$

en donde $i, j = x', y', z'$ son los ejes de un sistema coordenado fijo a las moléculas, y $\alpha, \beta = x, y, z$ son los ejes del sistema coordenado de laboratorio (ver figura 1.12) y donde $\delta_{\alpha\beta}$ y δ_{ij} son deltas de Kronecker. $S_{ij}^{\alpha\beta}$ es un tensor simétrico en i, j y en α, β , y carente de traza.

En los cristales líquidos reales las moléculas pueden ser flexibles, en contraste con el modelo rígido de las mismas considerado con anterioridad. Es preferible definir la cantidad de orden de las moléculas de un cristal líquido en términos de una propiedad macroscópica del mismo, de manera que sea independiente de cualquier suposición respecto a la rigidez de las moléculas [16] [25]. La propiedad macroscópica que puede seleccionarse por ejemplo para representar la cantidad de orden, puede ser la anisotropía dieléctrica; es decir,

$$Q_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \epsilon_{\gamma\gamma}, \quad (1.3)$$

en donde $\epsilon_{\alpha\beta}$ es el tensor de permitividad eléctrica por unidad de volumen. $Q_{\alpha\beta}$ también es un tensor simétrico sin traza.

Si el medio es uniaxial, el parámetro de orden (1.3) toma la forma

$$Q_{\alpha\beta} = Q_0 (n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}), \quad (1.4)$$

en donde n_{α} es la componente de \vec{n}' en el sistema de laboratorio fijo al sistema de coordenadas, y Q_0 es el módulo del parámetro de orden.

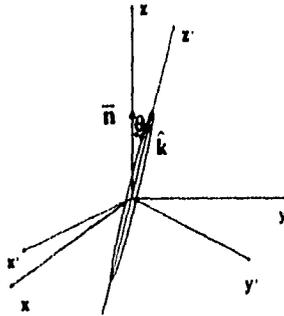


Figura 1.12: Orientación de una molécula, con respecto al vector director.

El parámetro de orden definido por la expresión (1.4) es un promedio sobre todo el sistema, de manera que proporciona una medida del orden orientacional de largo alcance de las moléculas del cristal líquido. Mientras mayor sea el alineamiento de los ejes de las mismas con respecto al vector director, más cercano a la unidad será el valor de Q_0 ; y por otra parte, si éste es cada vez menor, Q_0 llegará a anularse, como ocurre en los líquidos isotrópicos. Además, los cristales líquidos presentan orden orientacional de corto alcance, el cual como en el caso de los líquidos isotrópicos, consiste en que sus moléculas dentro de una distancia corta están correlacionadas mediante interacciones moleculares.

Capítulo 2

Teoría de Debye de la Relajación Dieléctrica

2.1 Teoría de Debye

En su artículo publicado en 1913 [26] relacionado con el estudio de los medios dieléctricos, Debye desarrolló una nueva idea [27] según la cual los dieléctricos no sólo consisten de partículas cargadas ligadas eléctricamente, sino también de moléculas con momentos dipolares permanentes o moléculas polares. Despreciando la interacción entre las moléculas polares, supone que todas ellas se comportan en promedio de la misma forma, de manera que es suficiente para su estudio considerar el comportamiento de una sola. Debye consideró a esta molécula polar representativa como una esfera de radio a con un dipolo en su centro, y examinó el caso en que ésta es sometida a la acción de un campo eléctrico externo dependiente del tiempo $\vec{E}(t)$ de dirección fija.

Con la finalidad de describir de una forma sencilla la teoría de Debye, presentaremos primero un tratamiento simplificado de la misma debido a McConnell [28], en el cual se analiza el caso bidimensional en el que los dipolos de las moléculas polares sólo pueden girar en un plano. Posteriormente discutiremos el caso tridimensional en el que los dipolos podrán girar en cualquier dirección.

Supongamos que la molécula polar tiene un momento dipolar $\vec{\mu}$ y que su eje gira en el mismo plano en el que se encuentra un campo eléctrico externo \vec{E} , no necesariamente independiente del tiempo. La dirección del eje dipolar está especificada por el ángulo θ que

forma con el campo. Consideremos un cilindro circular recto, como el de la figura 2.1, con su eje longitudinal de simetría atravesando el origen del sistema coordenado y perpendicular al plano de rotación del dipolo.

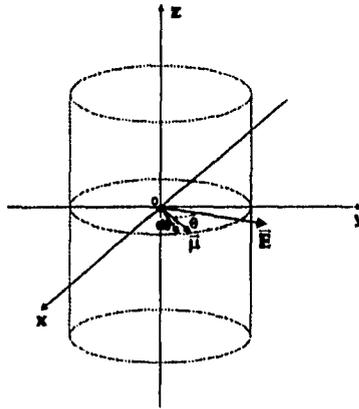


Figura 2.1: Representación bidimensional del modelo de Debye para una molécula polar.

Las dimensiones del cilindro son tales que sea macroscópicamente pequeño, pero microscópicamente grande; de manera que contenga una gran cantidad de moléculas moviéndose independientemente. Ya que se ha supuesto que las moléculas polares se comportan en promedio de la misma forma, puede considerárseles como miembros de un ensamble estadístico, lo que nos permitirá hacer un promedio sobre el ensamble. La orientación de los dipolos se describe por la función de distribución $w(\theta, t)$ en términos de coordenadas polares. Denotemos por $w(\theta, t)d\theta$ el número de estas moléculas con ejes polares orientados en el intervalo angular $(\theta, \theta + d\theta)$ al tiempo t , que supondremos es lo suficientemente grande como para contener una gran cantidad de moléculas polares que permitan la definición de w .

El primer objetivo de Debye fué deducir una ecuación diferencial parcial que describa la evolución temporal de w . Consideremos que el dieléctrico es un gas o un líquido sumamente diluido en equilibrio termodinámico a la temperatura T , que consiste de moléculas no polares cuyas dimensiones lineales son pequeñas comparadas con el radio

a de las moléculas polares. En ausencia de un campo eléctrico, el movimiento térmico de los alrededores de las moléculas polares produce torcas que causan en éstas un movimiento browniano traslacional y rotacional, por lo que se orientarán aleatoriamente en el intervalo angular $(\theta, \theta + d\theta)$.

Al aplicar un campo eléctrico al dieléctrico, se producen cambios en la orientación aleatoria de las moléculas polares, pero no en su posición, y la tendencia que presentan los momentos dipolares moleculares a alinearse con el campo es contrarrestada por un proceso de difusión rotacional; es decir, en el momento que se produce una reorientación de las moléculas polares por la presencia del campo eléctrico, la agitación térmica del medio que las rodea iniciará un proceso de nivelación de sus concentraciones, de manera que se producirá un transporte rotacional de éstas en la dirección del decremento de la concentración, lo que ocasiona un flujo o corriente de moléculas polares en la dirección en la que se incrementa θ , el cual de acuerdo con la ley de Fick, podemos representar como $-\lambda(\partial w/\partial\theta)$, en donde λ es una constante que se determinará más adelante. La tendencia de las moléculas polares a alinearse con el campo eléctrico \vec{E} , genera otra corriente en la que está involucrada la fricción que ejerce el medio que las rodea (fuerza de arrastre). Ya que cada molécula posee un momento dipolar $\vec{\mu}$, el campo produce sobre éstas una torca $-\vec{\mu} \parallel \vec{E} \mid \text{sen}\theta$ en la dirección en la que θ aumenta. Debido a que las dimensiones lineales de las partículas del baño térmico son pequeñas comparadas con a , el problema de calcular la fricción es hidrodinámico; por consiguiente, la fricción estará dada por el término $\xi\dot{\theta}$ el cual se opone al incremento de θ , siendo ξ la constante de fricción, y de hecho, si consideramos que la ley de Stokes es válida en este problema, tenemos que [29]

$$\xi = 8\pi a^3 \eta$$

en donde η es la viscosidad de corte del fluido circundante a las moléculas polares.

Si I es el momento de inercia de una molécula polar, su ecuación de movimiento considerando la presencia del campo \vec{E} y la fricción del medio será

$$I\ddot{\theta} = -\vec{\mu} \parallel \vec{E} \mid \text{sen}\theta - \xi\dot{\theta}.$$

Se puede comprobar que I es despreciable para un medio fluido como el que estamos considerando¹, de manera que la expresión anterior se simplifica para obtener

$$\dot{\theta} = -\frac{\vec{\mu} \parallel \vec{E} \mid \text{sen}\theta}{\xi}, \quad (2.1)$$

¹El momento de inercia de una molécula polar como el agua es $\sim 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ [1].

expresión que nos indica que la corriente $w\dot{\theta}$ debida a la velocidad angular media $\dot{\theta}$ de las moléculas polares que tienden a orientarse en la dirección del campo, es proporcional a la torca que produce sobre éstas el campo aplicado. Añadiendo la expresión anterior a $-\lambda(\partial w/\partial\theta)$, obtenemos que el flujo total de moléculas polares a un ángulo θ será

$$-\frac{w|\vec{\mu}||\vec{E}|\operatorname{sen}\theta}{\xi} - \lambda\frac{\partial w}{\partial\theta}, \quad (2.2)$$

en la dirección en la que θ se incrementa.

Podemos deducir una ecuación diferencial parcial para w observando que durante un intervalo de tiempo infinitesimal δt , la variación en el número de moléculas polares cuyo eje polar está orientado en el intervalo $(\theta, \theta + d\theta)$ es $(\partial w/\partial\theta)\delta t d\theta$. De acuerdo con (2.2), el número de partículas que han entrado al intervalo angular $(\theta, \theta + d\theta)$ por $\theta = cte$, durante δt es

$$-\left(\frac{w|\vec{\mu}||\vec{E}|\operatorname{sen}\theta}{\xi} + \lambda\frac{\partial w}{\partial\theta}\right)\delta t, \quad (2.3)$$

y el número de partículas con ejes polares orientados en el intervalo $(\theta, \theta + d\theta)$ que han salido del mismo por $\theta + d\theta = cte$ durante δt , es (2.3) evaluado en $\theta + d\theta$. Debido a que en general

$$f(\theta, t) - f(\theta + d\theta, t) = -\frac{\partial f(\theta, t)}{\partial\theta}d\theta,$$

se sigue que la variación neta del número de partículas con ejes polares orientados en el intervalo $(\theta, \theta + d\theta)$ durante δt es

$$\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{w|\vec{\mu}||\vec{E}|\operatorname{sen}\theta}{\xi} + \lambda\frac{\partial w}{\partial\theta}\right)\delta t d\theta.$$

Igualando la expresión anterior con $(\partial w/\partial\theta)\delta t d\theta$, obtenemos la ecuación

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{w|\vec{\mu}||\vec{E}|\operatorname{sen}\theta}{\xi} + \lambda\frac{\partial w}{\partial\theta}\right). \quad (2.4)$$

Para determinar la constante λ consideremos el caso especial de un campo $\vec{E} = \vec{E}_0$ independiente del tiempo. Entonces, la w para el ensamble de moléculas polares es una distribución de Maxwell-Boltzmann. Debido a que la energía potencial de las moléculas polares es $-|\vec{\mu}||\vec{E}|\cos\theta$ y la energía cinética es $\frac{1}{2}I\dot{\theta}^2$ [30],

$$w = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}I\dot{\theta}^2 + |\vec{\mu}||\vec{E}|\cos\theta}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

en donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Tenemos entonces un estado estacionario, de manera que $\partial w/\partial t$ se anula y de (2.4) tenemos

$$\frac{w |\vec{\mu} \parallel \vec{E}| \text{sen} \theta}{\xi} + \lambda \frac{\partial w}{\partial \theta} = \text{const.}$$

Al sustituir en esta ecuación la expresión (2.5), se encuentra que $\lambda = (k_B T)/\xi$ de manera que (2.4) se escribe

$$\xi \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(w |\vec{\mu} \parallel \vec{E}| \text{sen} \theta + k_B T \frac{\partial w}{\partial \theta} \right), \quad (2.6)$$

la cual es la ecuación de difusión para $w(\theta, t)$ y $(k_B T)/\xi$ es el coeficiente de difusión. En la ecuación anterior w es la función de densidad de probabilidad, y la probabilidad de encontrar una molécula polar con su eje polar orientado en el intervalo $(\theta, \theta + d\theta)$ está dada por $w d\theta$. La densidad de probabilidad está normalizada:

$$\int_0^{2\pi} w(\theta, t) d\theta = 1. \quad (2.7)$$

Debye aplica primero (2.6) a todos los casos donde \vec{E} es la función periódica dependiente del tiempo $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$, y donde $|\vec{\mu} \parallel \vec{E}_0| \ll k_B T$. Para resolver (2.6), propone un desarrollo de w en una serie de potencias de $|\vec{E}_0|$ el cual, restringido a sus dos primeros términos es

$$w = w_0 + |\vec{E}_0| w_1,$$

expresión en la que radica la esencia de la teoría de respuesta lineal, que será fundamental en el formalismo del capítulo siguiente. Debye deduce ecuaciones diferenciales para w_0 y w_1 , lo cual nos permite escribir

$$w = A \left[1 + \frac{|\vec{\mu} \parallel \vec{E}_0| \exp(i\omega t) \cos \theta}{k_B T + i\omega \xi} \right] + B |\vec{E}_0| \quad (2.8)$$

donde A y B son constantes. Para valores pequeños de ω , la densidad de probabilidad deberá ser de la forma (2.5), con $\vec{E} = \vec{E}_0$ y el término $\dot{\theta}^2$ se ignora debido a que w no es una función de $\dot{\theta}$. Al desarrollar la exponencial de la ecuación (2.5) en potencias de $|\vec{\mu} \parallel \vec{E}_0|/k_B T$, obtenemos para $|\vec{\mu} \parallel \vec{E}_0| \ll k_B T$

$$w = \frac{1}{2\pi} \left(1 + \frac{|\vec{\mu} \parallel \vec{E}_0| \cos \theta}{k_B T} \right) \quad (2.9)$$

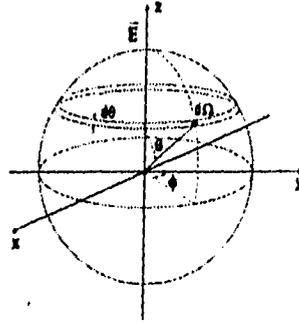


Figura 2.2: Representación tridimensional del modelo de Debye para una molécula polar.

donde el factor constante ha sido determinado por (2.7). Al comparar las dos últimas ecuaciones, obtenemos que $A = 1/2\pi$ y $B = 0$, de manera que (2.8) se convierte en

$$w = \frac{1}{2\pi} \left[1 + \frac{|\vec{\mu}'| |\vec{E}_0| \exp(i\omega t) \cos \theta}{k_B T + i\omega \xi} \right].$$

Como en (2.9) despreciamos potencias de ordenes mayores al primero en $|\vec{\mu}'| |\vec{E}_0| / k_B T$, decimos que trabajamos en la aproximación lineal, o que despreciamos los términos correspondientes a los efectos de saturación.

2.1.1 Teoría tridimensional de Debye

En 1929 Debye [1] extendió sus investigaciones al caso donde el eje dipolar de la molécula polar puede girar libremente en el espacio tridimensional². La w se define al tomar en el dieléctrico una esfera con centro en el origen de coordenadas y estableciendo que $w d\Omega$ es el número de moléculas polares cuyos ejes están orientados dentro del ángulo sólido $d\Omega$. En tres dimensiones la orientación del eje dipolar está especificada por dos ángulos: θ y ϕ , los cuales toman valores de 0 a π y de 0 a 2π , respectivamente (ver figura 2.2). En términos de dichas variables

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi. \quad (2.10)$$

²Díaz [31] proporciona un tratamiento más sencillo análogo al caso bidimensional debido a Brown [32]. Daniel [33] y McConnell [28], discuten una simplificación de la teoría de Debye.

Consideremos como eje polar esférico a un vector localizado en el origen de coordenadas, y que forma un ángulo θ con respecto a la dirección del campo eléctrico \vec{E} . Debido a que la configuración es axialmente simétrica con respecto a la dirección del campo, w es solamente función de θ y t , y el elemento de ángulo sólido (2.10) es $d\Omega = 2\pi \text{sen}\theta d\theta$. El número de moléculas con ejes pertenecientes al elemento de ángulo sólido durante el intervalo de tiempo δt es

$$2\pi \text{sen}\theta d\theta \frac{\partial w}{\partial t} \delta t = \Delta_1 + \Delta_2, \quad (2.11)$$

en donde Δ_1 es la contribución debida al campo \vec{E} y Δ_2 la debida al movimiento browniano. Debye supuso que los ejes dipolares pueden moverse sólo infinitesimalmente durante δt . Mediante un planteamiento semejante al que permite obtener la ecuación (2.1), se obtiene que [1]

$$\Delta_1 = \frac{2\pi |\vec{\mu}| |\vec{E}|}{\xi} \frac{\partial}{\partial \theta} (w \cdot \text{sen}^2 \theta) d\theta \delta t;$$

por otra parte, se encuentra también

$$\Delta_2 = \frac{2\pi k_B T \cdot \text{sen}\theta}{\xi} \left(\cot \theta \frac{\partial w}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} \right) d\theta \delta t,$$

de manera que (2.11) se podrá escribir como

$$\xi \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\text{sen}\theta \left(k_B T \frac{\partial w}{\partial \theta} + |\vec{\mu}| |\vec{E}| w \cdot \text{sen}\theta \right) \right], \quad (2.12)$$

la cual es la ecuación de difusión tridimensional para $w(\theta, t)$ y $(k_B T)/\xi$ es el coeficiente de difusión. Debye obtuvo como solución de (2.12), en la aproximación lineal ya mencionada en el caso bidimensional cuando $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$, la función de densidad de probabilidad

$$w = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{2 |\vec{\mu}| |\vec{E}_0| \exp(i\omega t) \cos \theta}{2k_B T + i\omega \xi} \right] \quad (2.13)$$

que satisface la condición de normalización

$$2\pi \int_0^\pi w(\theta, t) \text{sen}\theta d\theta = 1. \quad (2.14)$$

2.2 Relajación dieléctrica

Debye también aplicó la ecuación de difusión para $w(\theta, t)$ al proceso conocido como relajación dieléctrica, el cual describiremos a continuación: Como resultado de la presencia

(por un período largo de tiempo) de un campo eléctrico constante \vec{E}_0 que actúa sobre un material dieléctrico diluido de moléculas polares, el momento dipolar de las moléculas habrá alcanzado un valor estacionario. Si al tiempo $t = 0$ el campo es interrumpido, el sistema bajo la influencia del movimiento térmico de los alrededores tenderá a orientarse de una manera aleatoria. Este proceso es conocido como relajación dieléctrica.

En el caso bidimensional, el estado estacionario alcanzado por el momento dipolar está dado por (2.9); al momento de interrumpir el campo (2.6) se convierte en

$$\xi \frac{\partial w}{\partial t} = k_B T \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2}, \quad (2.15)$$

la cual se resolverá tomando como condición inicial a (2.9). Al proponer

$$w = \frac{1}{2\pi} \left[1 + \frac{|\vec{\mu} \parallel \vec{E}_0| f(t) \cos \theta}{k_B T} \right],$$

encontramos que la solución requerida de (2.15) es

$$w = \frac{1}{2\pi} \left\{ 1 + \frac{|\vec{\mu} \parallel \vec{E}_0| \exp[-(k_B T/\xi)t] \cos \theta}{k_B T} \right\}, \quad t > 0.$$

La amplitud $\{|\vec{\mu} \parallel \vec{E}_0| \exp[-(k_B T/\xi)t]\}/k_B T$ de la distribución inducida decae a $\tau_D = \exp^{-1}$ cuando $t = \xi/(k_B T)$, el cual se denomina tiempo de relajación del problema.

Para el caso tridimensional del problema de relajación, cuando un campo constante \vec{E}_0 ha sido interrumpido en $t = 0$, se obtiene

$$w = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{|\vec{\mu} \parallel \vec{E}_0| \exp[-(2k_B T/\xi)t] \cos \theta}{k_B T} \right\}, \quad t > 0 \quad (2.16)$$

en donde el tiempo de relajación está definido por

$$\tau_D = \frac{\xi}{2k_B T}, \quad (2.17)$$

el cual es conocido como tiempo de relajación de Debye.

2.3 Polarización eléctrica

Hasta el momento, sólo hemos considerado el efecto de reorientación de las moléculas polares (que poseen momentos dipolares permanentes) de un dieléctrico debido a la presencia de un campo eléctrico externo, lo cual se conoce como polarización orientacional.

Este no es el único caso de polarización, ya que existen materiales en los que al aplicárseles un campo eléctrico puede inducirse en ellos desplazamientos o deformaciones en la distribución de carga de sus moléculas, dando lugar a un momento dipolar inducido, y produciéndose de esta manera una polarización atómica o electrónica respectivamente.

La polarización \vec{P} de un dieléctrico, se define como el momento dipolar por unidad de volumen. De acuerdo con lo señalado anteriormente, supongamos que la polarización consta de dos partes: una polarización inducida, causada por los efectos de desplazamiento o traslación, y otra, la polarización dipolar causada por los efectos de orientación de los momentos dipolares permanentes. De esta manera, si consideramos que el medio dieléctrico posee N moléculas idénticas por unidad de volumen y que es sometido por un campo eléctrico, la polarización que experimenta estará dada como

$$\begin{aligned}\vec{P}(\vec{r}^0) &= \vec{P}_i + \vec{P}_p \\ &= N[\mu\langle\vec{a}\rangle + \langle\vec{p}\rangle],\end{aligned}\quad (2.18)$$

en donde \vec{P}_i es la polarización inducida que produce el momento dipolar $\mu\langle\vec{a}\rangle$ generado en las moléculas por la presencia del campo, siendo μ la magnitud de éste y \vec{a} un vector tangente a las mismas; y donde \vec{P}_p es la polarización orientacional debida a los giros de los momentos dipolares permanentes de las moléculas por la presencia del campo, donde $\langle\vec{p}\rangle$ la cuantificación de este efecto, en el que el promedio es tomado sobre un volumen pequeño centrado en \vec{r}^0 . Si los momentos dipolares permanentes están orientados al azar (como ocurre en ausencia del campo eléctrico), la polarización será nula.

Como la polarización \vec{P} es una cantidad macroscópica representativa del comportamiento colectivo de los momentos dipolares inducidos por la presencia del campo externo \vec{E} , es de esperarse que exista una relación funcional entre la polarización y el campo aplicado, digamos de la forma $\vec{P} = \vec{P}(\vec{E})$. Si los momentos dipolares no tienen una orientación permanente, se encuentra a menudo que es suficiente expresar a \vec{P} campo un desarrollo de potencias de las componentes de \vec{E} , es decir

$$P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j + \sum_j \sum_k \zeta_{ijk} E_j E_k + \dots,$$

donde los índices i, j y k toman los valores de x, y y z ; y los valores específicos de los coeficientes $\chi_{ij}, \zeta_{ijk}, \dots$ dependen del dieléctrico particular de que se trate. Para un dieléctrico

lineal, tendremos

$$P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j,$$

donde χ_{ij} es el tensor de susceptibilidad eléctrica, que en general depende de la presión y la temperatura, pero no del tiempo.

Cuando la polarización es originada por la aplicación de un campo eléctrico estático, ésta se produce prácticamente en forma proporcional al campo. En el caso de un campo eléctrico dinámico, la polarización no necesariamente presentará esta característica; sólo si los cambios de un campo eléctrico dependiente del tiempo $\vec{E}(t)$ ocurren lentamente respecto a los movimientos de las partículas del dieléctrico, podemos considerar una polarización dependiente del tiempo $\vec{P}(t)$ que se producirá proporcionalmente con un campo eléctrico en cualquier momento (proceso cuasiestático) [34]. De esta manera, para un dieléctrico isotrópico y homogéneo podemos escribir

$$\vec{P}(t) = \chi \vec{E}(t), \quad (2.19)$$

en donde el escalar χ es la susceptibilidad eléctrica.

Obtengamos la polarización $\vec{P}(t)$ para un dieléctrico constituido únicamente por moléculas polares de momento dipolar $\vec{\mu}$, y que es sometido a un campo eléctrico $\vec{E}(t)$ de dirección fija. Consideremos una porción esférica del mismo, además que es isotrópico y que está uniformemente polarizado. Estas suposiciones nos permitirán considerar que la polarización se encuentra en la dirección del campo eléctrico externo, tal como lo indica (2.19). Debido a que las moléculas polares del dieléctrico forman un ángulo θ con la dirección fija del campo, el momento dipolar de cada molécula tendrá componentes paralela y perpendicular $\vec{\mu}_{\parallel} = \vec{\mu} \cos \theta$ y $\vec{\mu}_{\perp} = \vec{\mu} \sin \theta$ respecto a la dirección de éste. Al sumar sobre las moléculas mediante (2.18), las componentes perpendiculares se cancelarán por simetría; por consiguiente $\vec{P}(t)$ se obtendrá al sumar sólo los momentos $\vec{\mu}_{\parallel}$, siendo su valor

$$\vec{P}(t) = N \vec{\mu} \int w \cos \theta d\tau. \quad (2.20)$$

Emplearemos (2.20) y los resultados de las secciones anteriores para deducir expresiones para la polarización, dentro de la teoría de Debye. Recordemos que para deducir (2.13) se supuso que $|\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0| \ll k_B T$; es decir, que la energía de rotación del dipolo debida al campo es mucho menor que su energía térmica. Por consiguiente, los cambios ocasionados por el campo serán menores al movimiento de las moléculas y puede conside-

rarse al proceso como cuasiestático. Si consideramos un campo eléctrico alterno de la forma $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ y escribimos $\vec{P}(t) = \vec{P}(\omega) \exp(i\omega t)$, de (2.13) y (2.20) deducimos

$$\vec{P}(\omega) = \frac{N |\vec{\mu}|^2 \vec{E}_0}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}. \quad (2.21)$$

Por otra parte, si el campo eléctrico es estático ($\omega = 0$) de manera que $\vec{E}(t) = \vec{E}_0$, escribiendo $\vec{P}(0)$ para $\vec{P}(t)$, de la expresión anterior obtenemos

$$\vec{P}(0) = \frac{N |\vec{\mu}|^2 \vec{E}_0}{3kT}, \quad (2.22)$$

que es la expresión deducida por Langevin para la polarización de las moléculas polares de un material dieléctrico sometido a un campo eléctrico constante de dirección fija. Al comparar la expresión anterior con la (2.21), se desprende que la teoría de Debye es una generalización de la de Langevin para campos alternos. De las dos expresiones anteriores tenemos

$$\frac{\vec{P}(\omega)}{\vec{P}(0)} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}. \quad (2.23)$$

Para el proceso de relajación dieléctrica, mediante (2.16) y (2.20) se obtiene

$$\vec{P}(t) = \frac{N |\vec{\mu}|^2 \vec{E}_0}{3kT} \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right),$$

indicando la evolución de la polarización durante dicho proceso, que tiene lugar a partir de un estado estacionario cuando se ha interrumpido el campo eléctrico constante. Esta expresión es la que permite poder hacer una descripción macroscópica de la relajación dieléctrica, al proponerla como hipótesis [31] [34] [35].

En el caso en que el campo varía rápidamente, la polarización no será proporcional al campo aplicado, por lo que no podrá describirse por medio de la expresión cuasiestática (2.19). Resulta más conveniente representar a la polarización mediante la función de respuesta

$$\vec{P}(t) = \chi \int_0^t f(t-t') \vec{E}(t') dt', \quad (2.24)$$

que proporciona la expresión más general dentro de la validez del principio de superposición, para describir la polarización generada por un campo que depende arbitrariamente del tiempo, y donde $f(t)$ es la función de respuesta que describe el comportamiento gradual de la polarización [34] [35]. Las funciones de respuesta, jugarán un papel de suma importancia en el formalismo del capítulo siguiente.

2.3.1 Polarizabilidad eléctrica

Dentro de la descripción que hemos realizado del comportamiento de las moléculas de un medio dieléctrico, que tiene lugar durante la polarización eléctrica, aparece un parámetro relevante. Se trata de la susceptibilidad eléctrica χ , que caracteriza a dicho material y cuyos valores numéricos se determinan experimentalmente. No obstante, es bien conocido que diversos materiales presentan diferentes valores de esta cantidad, lo cual sugiere que depende de los detalles de la estructura microscópica del mismo; ésto es, de las propiedades atómica y molecular de sus constituyentes, así como del estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso) en el que se encuentre.

Por consiguiente, conviene realizar una descripción de la polarización, en términos de parámetros que proporcionen detalles de la estructura microscópica del material. Consideremos que el momento dipolar total $\vec{\mu}$ de un medio dieléctrico de moléculas anisotrópicas, consiste de dos partes principalmente: un dipolo permanente $\vec{\mu}_p$ y un dipolo inducido $\vec{\mu}_i$; es decir

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= \vec{\mu}_i + \vec{\mu}_p \\ &= \mu \vec{a} + \vec{\alpha} \cdot \vec{E},\end{aligned}\quad (2.25)$$

en donde \vec{E} es el campo externo, μ es la magnitud del momento dipolar inducido, \vec{a} es un vector unitario tangente a la molécula y $\vec{\alpha}$ es el tensor de polarizabilidad (el cual será el parámetro relevante que caracterice microscópicamente al material). Si es aplicado a un dieléctrico formado por moléculas con momentos dipolares permanentes, un campo eléctrico $\vec{E}(t)$ de baja frecuencia, el momento dipolar generado estará dado como

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}(t).$$

Deduzcamos una forma más general para este tipo de polarización, la cual satisfaga el principio de superposición. Supongamos que al tiempo $t = 0$, actúa sobre la molécula polar un campo eléctrico de dirección fija. Entonces es inducido un momento dipolar $\vec{\mu}$ en la dirección del campo. Representemos con la función escalar $f(t)$ la respuesta del momento dipolar al estímulo del campo. En la figura 2.3 se representa la gráfica de $f(t)$ como función de t . Si el campo activado en $t = 0$ es $\vec{E}(t')$, al tiempo t el momento dipolar $\vec{\mu}(t)$ inducido en el tiempo t ($t > t'$) se obtiene de sumar los momentos dipolares debidos a las variaciones del campo $(d\vec{E}(t')/dt') \delta t'$ en todos los instantes previos. Por consiguiente, $\vec{\mu}(t)$ estará

2.3.1 Polarizabilidad eléctrica

Dentro de la descripción que hemos realizado del comportamiento de las moléculas de un medio dieléctrico, que tiene lugar durante la polarización eléctrica, aparece un parámetro relevante. Se trata de la susceptibilidad eléctrica χ , que caracteriza a dicho material y cuyos valores numéricos se determinan experimentalmente. No obstante, es bien conocido que diversos materiales presentan diferentes valores de esta cantidad, lo cual sugiere que depende de los detalles de la estructura microscópica del mismo; ésto es, de las propiedades atómica y molecular de sus constituyentes, así como del estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso) en el que se encuentre.

Por consiguiente, conviene realizar una descripción de la polarización, en términos de parámetros que proporcionen detalles de la estructura microscópica del material. Consideremos que el momento dipolar total $\vec{\mu}$ de un medio dieléctrico de moléculas anisotrópicas, consiste de dos partes principalmente: un dipolo permanente $\vec{\mu}_p$ y un dipolo inducido $\vec{\mu}_i$; es decir

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= \vec{\mu}_i + \vec{\mu}_p \\ &= \mu \vec{a} + \vec{\alpha} \cdot \vec{E},\end{aligned}\quad (2.25)$$

en donde \vec{E} es el campo externo, μ es la magnitud del momento dipolar inducido, \vec{a} es un vector unitario tangente a la molécula y $\vec{\alpha}$ es el tensor de polarizabilidad (el cual será el parámetro relevante que caracterice microscópicamente al material). Si es aplicado a un dieléctrico formado por moléculas con momentos dipolares permanentes, un campo eléctrico $\vec{E}(t)$ de baja frecuencia, el momento dipolar generado estará dado como

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}(t).$$

De duzcamos una forma más general para este tipo de polarización, la cual satisfaga el principio de superposición. Supongamos que al tiempo $t = 0$, actúa sobre la molécula polar un campo eléctrico de dirección fija. Entonces es inducido un momento dipolar $\vec{\mu}$ en la dirección del campo. Representemos con la función escalar $f(t)$ la respuesta del momento dipolar al estímulo del campo. En la figura 2.3 se representa la gráfica de $f(t)$ como función de t . Si el campo activado en $t = 0$ es $\vec{E}(t')$, al tiempo t' el momento dipolar $\vec{\mu}(t')$ inducido en el tiempo t ($t > t'$) se obtiene de sumar los momentos dipolares debidos a las variaciones del campo $(d\vec{E}(t')/dt') \delta t'$ en todos los instantes previos. Por consiguiente, $\vec{\mu}(t)$ estará

dado por

$$\vec{\mu}(t) = \int_0^t \frac{d\vec{E}(t')}{dt'} f(t-t') dt'$$

Al integrar por partes y al proponer la variable $t - t' = x$, obtenemos

$$\vec{\mu}(t) = \int_0^t \vec{E}(t-x) \frac{df(x)}{dx} dx. \quad (2.26)$$

Consideremos ahora la situación en la cual el campo ha estado activado por un período muy largo, y es interrumpido al tiempo $t = 0$. Definamos como

$$F(t) = \begin{cases} f(\infty) - f(t) & \text{para } t > 0 \\ 0 & \text{para } t < 0 \end{cases} \quad (2.27)$$

a la función escalar que describe la evolución del sistema en el tiempo, al momento de suspenderse la acción del campo. Para un campo de la forma

$$\vec{E}(t) = \begin{cases} \vec{E}_0 \exp(i\omega t) & \text{para } t > 0 \\ 0 & \text{para } t < 0 \end{cases}$$

la ecuación (2.26) da

$$\vec{\mu}(t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t) \int_0^t \exp(-i\omega x) \frac{df(x)}{dx} dx.$$

De la figura 2.3 se desprende que cuando x es muy grande, $df(x)/dx$ es despreciablemente pequeña; esto nos permitirá escribir a la ecuación anterior como

$$\vec{\mu}(t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t) \int_0^\infty \exp(-i\omega x) \frac{df(x)}{dx} dx.$$

Escribamos

$$\alpha(\omega) = \int_0^\infty \exp(-i\omega x) \frac{df(x)}{dx} dx \quad (2.28)$$

y

$$\alpha'(\omega) = \int_0^\infty \cos(\omega x) \frac{df(x)}{dx} dx,$$

$$\alpha''(\omega) = \int_0^\infty \sin(\omega x) \frac{df(x)}{dx} dx,$$

de manera que

$$\vec{\mu}(t) = \alpha(\omega) \vec{E}_0 \exp(i\omega t), \quad (2.29)$$

en donde $\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) - i\alpha''(\omega)$ es la polarizabilidad compleja, la cual es una cantidad microscópica que representa una propiedad molecular.

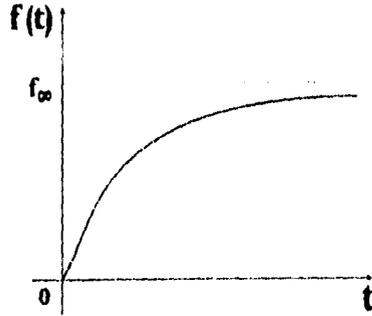


Figura 2.3: Representación gráfica del comportamiento de la polarización.

Puede verse de (2.28) que $\alpha(\omega)$ es la transformada de Laplace de $df(x)/dx$ para la variable de transformación $i\omega$. De las expresiones (2.27) y (2.28), se puede deducir

$$\alpha(\omega) = \alpha_S - i\omega \int_0^\infty F(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (2.30)$$

que determina la polarizabilidad compleja al momento de interrumpirse la acción del campo, y donde α_S representa el valor de la polarizabilidad cuando $\omega = 0$ (campo estático).

Relacionemos ahora a la polarizabilidad compleja $\alpha(\omega)$ y a la función escalar $F(t)$, con la polarización. Si N es el número de moléculas polares por unidad de volumen de la muestra esférica de dieléctrico en consideración, la polarización $\vec{P}(t)$ de acuerdo con la definición dada será

$$\vec{P}(t) = N \vec{p}(t); \quad (2.31)$$

por lo tanto, se sigue de la expresión anterior y (2.29) que

$$\vec{P}(\omega) = N \alpha(\omega) \vec{E}_0,$$

$$\vec{P}(0) = N \alpha_S \vec{E}_0.$$

Al comparar las ecuaciones anteriores con (2.21) y (2.22) tenemos

$$\alpha(\omega) = \frac{|\vec{\mu}|^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}, \quad (2.32)$$

$$\alpha_S = \frac{N |\vec{\mu}|^2 \vec{E}_0}{3kT}; \quad (2.33)$$

expresión que nos permite definir a la susceptibilidad eléctrica compleja en términos de la polarizabilidad compleja, en la forma

$$\chi(\omega) = N\alpha(\omega), \quad (2.34)$$

relación válida solamente en el caso de fluidos diluidos, en los cuales el campo que actúa localmente en sus moléculas polares producido por las demás es despreciado. Podemos deducir también, a partir de (2.30)

$$\vec{P}(\omega) = \vec{P}(0) - i\omega \int_0^{\infty} \vec{P}(t) \exp(-i\omega t) dt,$$

expresión análoga a (2.24), en la cual

$$\vec{P}(t) = N\vec{E}_0 F(t),$$

con

$$F(t) = \frac{|\vec{p}|^2}{3kT} \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right).$$

Por último, tenemos de (2.32) y (2.33)

$$\frac{\alpha(\omega)}{\alpha_S} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}. \quad (2.35)$$

2.3.2 Permitividad eléctrica

Al considerar la densidad total de carga de un dieléctrico tradicionalmente se ha introducido el vector de desplazamiento eléctrico \vec{D}_0 , que se define como

$$\vec{D}_0 = \vec{E}_0 + 4\pi\vec{P}(0), \quad (2.36)$$

en la que al sustituir (2.20) evaluada en $t = 0$, y al definir

$$4\pi\chi + 1 = \epsilon_S$$

tenemos

$$\vec{D}_0 = \epsilon_S \vec{E}_0, \quad (2.37)$$

en donde ϵ_S es una cantidad real y positiva, que denominaremos permitividad estática relativa, en vez de constante dieléctrica, ya que depende de la temperatura y de la presión. En un medio anisotrópico, la permitividad está dada como un tensor ϵ_{ij} . Puede suponerse una relación entre $\vec{D}(t)$ y $\vec{E}(t)$ a partir de (2.19) y de (2.36) para un proceso cuasistático

$$\vec{D}(t) = \epsilon \vec{E}(t),$$

en donde

$$\epsilon = 4\pi\chi + 1.$$

El desplazamiento eléctrico debido a un campo alterno de dirección fija $\vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ que ha operado durante largo tiempo será periódico en el tiempo, pero en general mostrará un defasamiento respecto al campo aplicado. Por lo que expresándolo como una combinación lineal de $\cos\omega t$ y de $\sin\omega t$ podremos escribir

$$\vec{D} = \epsilon(\omega) \vec{E} \exp(i\omega t), \quad (2.38)$$

en donde $\epsilon(\omega)$ es la permitividad compleja relativa, la cual puede escribirse como

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega), \quad (2.39)$$

donde $\epsilon'(\omega)$ y $\epsilon''(\omega)$ son cantidades reales conocidas como permitividad relativa y factor de pérdida respectivamente. Ya que (2.38) debe reducirse a (2.37) para $\omega = 0$,

$$\epsilon'(0) = \epsilon_S \text{ y } \epsilon''(\omega) = 0.$$

Una expresión más general válida para cualquier campo dependiente del tiempo, que satisface el principio de superposición es [35]

$$\vec{D}(t) = \epsilon_\infty \vec{E}(t) + \int_0^t F(t-t') \vec{E}(t') dt',$$

en la que $F(t)$ es la función que describe el decremento gradual de \vec{D} y ϵ_∞ es el valor al que se aproxima $\epsilon'(\omega)$ a frecuencias muy altas.

En el caso de que el medio dieléctrico sea uniaxial, como lo es un cristal líquido nemático ideal, el tensor de permitividad ϵ_{ij} está dado como

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{\parallel} \delta_{ij} + \epsilon_a \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right),$$

en donde $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ es la permitividad eléctrica anisotrópica del nemático, donde ϵ_{\parallel} y ϵ_{\perp} son las permitividades eléctricas paralela y perpendicular al vector director, y n_i, n_j son componentes de éste. Así en un nemático tenemos que

$$\vec{D} = \epsilon_{\parallel} \vec{E} + \epsilon_a \left(\vec{n} \cdot \vec{E} \right) \vec{n}.$$

La permitividad compleja relativa $\epsilon(\omega)$ puede relacionarse con la polarizabilidad compleja $\alpha(\omega)$ en una manera que depende de la forma del dieléctrico en cuestión. Recordemos que para el estudio de la polarización del dieléctrico, consideramos por simplificación

una porción esférica del mismo, uniformemente polarizada e isotrópica. Por consiguiente, hagamos que el radio de la esfera de dieléctrico sea mucho menor que la longitud de onda del campo alterno $\vec{E}_0 \exp(i\omega t)$, para asumir que en cualquier instante el campo es constante a través de la esfera. Con esta última consideración, podemos aplicar los métodos de la electrostática para obtener el campo en el interior y en el exterior de la esfera. A partir de la solución de la ecuación de Laplace para una geometría axialmente simétrica [30], el potencial de la esfera es de la forma

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos \theta)$$

y con las condiciones a la frontera apropiadas, el potencial afuera de la misma es

$$\Phi(r, \theta) = -|\vec{E}_0| \exp(i\omega t) r \cos \theta + \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} |\vec{E}_0| a^3 \frac{\cos \theta \exp(i\omega t)}{r^2}.$$

El segundo término de la expresión anterior, corresponde al potencial de un dipolo con momento dipolar

$$\vec{\mu} = \frac{3V}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \cdot \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$$

localizado en el centro de la esfera de volumen V con su eje en la dirección del campo externo. De esta manera, la polarizabilidad compleja $\alpha(\omega)$ de la esfera está dada como

$$\alpha(\omega) = \frac{3V}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2}.$$

Si denotamos por α_{∞} la polarizabilidad a frecuencias donde la polarización dipolar no es efectiva, y por ϵ_{∞} la permitividad relativa a tales frecuencias, de la ecuación anterior podemos obtener

$$\alpha(\omega) = \frac{9V}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon(\omega) + 2(\epsilon_{\infty} + 2)},$$

y por consiguiente

$$\frac{\alpha(\omega) - \alpha_{\infty}}{\alpha_S - \alpha_{\infty}} = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}} \cdot \frac{\epsilon_S + 2}{\epsilon(\omega) + 2}.$$

Bajo la suposición de que las interacciones entre los dipolos pueden ser despreciadas, podemos considerar que [28] [34]

$$0 \leq |\epsilon(\omega) - 1| \ll 1, \quad |\epsilon''(\omega)| \ll 1$$

de manera que $\epsilon(\omega) + 2$ y $\epsilon_S + 2$ son muy cercanos a 3 y por tanto

$$\frac{\alpha(\omega) - \alpha_{\infty}}{\alpha_S - \alpha_{\infty}} = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}. \quad (2.40)$$

Si los efectos de polarización principalmente son producidos por la polarización orientacional, podemos reemplazar a α_∞ por cero, de manera que de (2.35) y (2.40) obtenemos

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}, \quad (2.41)$$

que es la famosa relación de Debye para la relajación dieléctrica.

2.4 Diagrama Cole-Cole

En 1941, K.S. Cole y R. H. Cole [36] sugirieron una representación gráfica en la cual es inmediatamente claro si los puntos experimentales para $\epsilon'(\omega)$ y $\epsilon''(\omega)$ pueden ser descritos con la ayuda de un único tiempo de relajación, o mediante una distribución de tiempos de relajación. Esta representación generalmente llamada diagrama Cole-Cole, se obtiene al graficar los valores experimentales de $\epsilon''(\omega)$ contra los de $\epsilon'(\omega)$. Al escribir la ecuación (2.41) como

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 - i\omega\tau_D} = \frac{1 + i\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2},$$

en donde $\epsilon^*(\omega)$ es el complejo conjugado de $\epsilon(\omega)$, obtenemos

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_D^2}, \quad (2.42)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2}. \quad (2.43)$$

El ángulo fase ϕ de la pérdida dieléctrica se define como

$$\tan \phi = \frac{\epsilon''}{\epsilon' - \epsilon_\infty},$$

y puede demostrarse a partir de las ecuaciones (2.42) y (2.43) que la expresión anterior toma la forma

$$\tan \phi = \omega\tau_D,$$

lo que nos permitirá escribir con un poco de trigonometría a las ecuaciones (2.42) y (2.43) como

$$\epsilon'(\omega) - \frac{\epsilon_S + \epsilon_\infty}{2} = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2} \cos 2\phi$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2} \sin 2\phi.$$

Elevando al cuadrado cada una de las ecuaciones anteriores y sumándolas, se obtiene

$$\left[\epsilon'(\omega) - \frac{\epsilon_S + \epsilon_\infty}{2} \right]^2 + [\epsilon''(\omega)]^2 = \left[\frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2} \right]^2,$$

que es la ecuación de un círculo de radio $\frac{1}{2}(\epsilon_S - \epsilon_\infty)$ y con centro en el punto $(\frac{1}{2}(\epsilon_S + \epsilon_\infty), 0)$ del plano de abscisa $\epsilon'(\omega)$ y ordenada $\epsilon''(\omega)$. Dado que $\epsilon''(\omega) > 0$, la gráfica de la ecuación anterior es un semicírculo (ver figura 2.4).

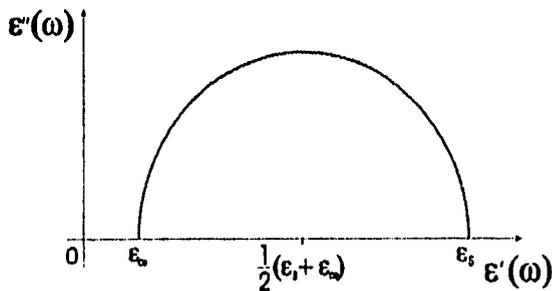


Figura 2.4: Diagrama Cole-Cole de la función de relajación dieléctrica de Debye.

Conforme ω se incrementa de 0 a ∞ , los puntos sobre el semicírculo se mueven de $(\epsilon_S, 0)$ a $(\epsilon_\infty, 0)$. El punto máximo sobre el semicírculo es alcanzado cuando $\omega\tau_D = 1$. Las variaciones de $\epsilon'(\omega)$ y $\epsilon''(\omega)$ como funciones de ω se muestran en la figura 2.5; en la que puede observarse como la parte real $\epsilon'(\omega)$ decrece monótonamente de ϵ_S a ϵ_∞ y como la parte imaginaria $\epsilon''(\omega)$ parte de cero cuando $\omega = 0$, alcanza su valor máximo $\frac{1}{2}(\epsilon_S - \epsilon_\infty)$ cuando ω es igual al recíproco del tiempo de Debye, y decrece suavemente a cero conforme ω tiende a infinito.

2.5 Limitaciones de la teoría de Debye

Debye introdujo un modelo para el movimiento browniano de ensambles de dipolos y supuso que la tendencia que presentan los momentos dipolares moleculares a alinearse paralelamente con el campo aplicado es contrarrestada por un proceso de difusión rotacional.

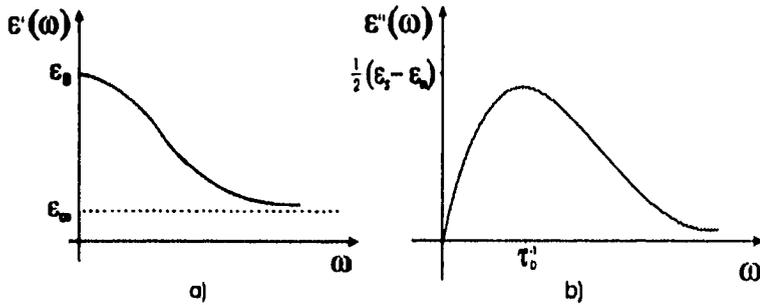


Figura 2.5: Variación de a) la permitividad y b) del factor de pérdida, como funciones de la frecuencia.

Describió esta dinámica en términos de una ecuación de Smoluchowski, suponiendo que el medio dieléctrico está constituido por una solución diluida de moléculas polares inmersas en un solvente no polar (isotrópico); además, despreció los momentos de inercia de las moléculas, los efectos de memoria y consideró que la forma de las mismas es esférica.

Si bien a pesar de estas simplificaciones los experimentos han mostrado que muchos materiales se describen correctamente por dicha ecuación, existen sustancias que se desvían de ese comportamiento; tal es el caso los de líquidos polares o cristales líquidos. En estos sistemas los grandes intervalos de correlaciones orientacionales y la presencia de flujos hidrodinámicos pueden afectar significativamente las propiedades dinámicas de los momentos dipolares contribuyendo así al comportamiento no Debye del dieléctrico [4].

En el caso de cristales líquidos nemáticos, la ecuación (2.41) puede ser aplicada a cada una de las componentes de la permitividad eléctrica compleja: paralela $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ y perpendicular $\epsilon_{\perp}(\omega)$ al campo director del nemático. Los diagramas Cole-Cole respectivos han sido calculados, y para $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ se obtiene un semicírculo, mientras que para $\epsilon_{\perp}(\omega)$ desviaciones de un semicírculo son observadas, lo que indica la presencia de una distribución de tiempos de relajación [8] [9], y por consiguiente un comportamiento que no es de Debye.

Capítulo 3

Funciones de Correlación

3.1 Introducción

Los años 50's vieron el comienzo del desarrollo de un nuevo enfoque de los procesos de transporte que ocurren en una gran variedad de sistemas, el cual ha llegado a convertirse en una de las áreas más activas y fructíferas de la mecánica estadística fuera del equilibrio. Este trabajo fué iniciado por Green y Kubo, quienes mostraron que los coeficientes fenomenológicos que describen una gran cantidad de procesos de transporte y fenómenos dependientes del tiempo, en general podían ser escritos como integrales de cierto tipo de funciones, llamadas funciones de correlación dependientes del tiempo [37] [38]. Algunos ejemplos de ellas son:

a) la constante de fricción ζ de una partícula con movimiento browniano inmersa en un fluido, está determinada por

$$\zeta = \frac{1}{3k_B T} \int_0^\infty dt \langle \vec{F}(0) \cdot \vec{F}(t) \rangle,$$

en donde $\langle \vec{F}(0) \cdot \vec{F}(t) \rangle$ es la correlación de las fuerzas $\vec{F}(t)$ que actúan sobre ella;

b) el coeficiente de conductividad térmica K de una sustancia, dado como

$$K = \frac{1}{3V k_B T} \int_0^\infty dt \langle \vec{S}(0) \cdot \vec{S}(t) \rangle,$$

está determinado por medio de la correlación $\langle \vec{S}(0) \cdot \vec{S}(t) \rangle$ de los flujos de calor $\vec{S}(t)$ que circulan por la misma; y

c) la conductividad eléctrica de un material dependiente de la frecuencia $\sigma(\omega)$

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(-i\omega t) \langle \vec{J}(0) \cdot \vec{J}(t) \rangle,$$

está determinada por la correlación $\langle \vec{J}(0) \cdot \vec{J}(t) \rangle$ de sus densidades de corriente $\vec{J}(t)$.

Estas funciones de correlación dependientes del tiempo juegan un papel en la mecánica estadística de no equilibrio similar al que desempeña en la mecánica estadística de equilibrio la función de partición. Esto se debe al siguiente hecho: el estado de equilibrio termodinámico es único y sólo se requiere de un sistema con una sola función de partición para determinar todas las propiedades termodinámicas. En cambio, existe una gran variedad de estados de no equilibrio, tantos como maneras distintas de sacar al sistema de un estado de equilibrio inicial, por lo que se necesitarán distintas funciones de correlación dependientes del tiempo para cada tipo de proceso.

Una de las ventajas del formalismo de las funciones de correlación radica en que las fórmulas resultantes para los coeficientes de transporte son bastante generales en el sentido de que no dependen de los detalles de un modelo particular y no están limitadas por una región de densidad determinada. Otra ventaja de este formalismo estriba en que permite obtener ecuaciones exactas, que si bien pueden ser difíciles de resolver, permiten introducir aproximaciones bien definidas.

3.2 Funciones de Correlación

El concepto de función de correlación dependiente del tiempo que se establecerá a continuación se hará en el contexto de la mecánica estadística clásica, aunque también puede definirse desde el punto de vista de la mecánica estadística cuántica [37] [38] [39] [40], la cual es naturalmente más general e incluye a las correspondientes fórmulas clásicas como casos límites. Dos motivos nos impulsan para preferir a la mecánica clásica estadística: por una parte, si bien haremos la descripción de un fenómeno macroscópico a partir de un modelo microscópico, la mecánica cuántica no aportará modificaciones relevantes a las ecuaciones obtenidas, puesto que éstas serán suficientes para la interpretación del fenómeno que nos ocupa, en vista de los valores tan bajos de $\hbar\omega/k_B T$ involucrados; y por otra, se pretende describir a las funciones de correlación de una forma más simple e intuitiva, lo cual no podría lograrse empleando la mecánica cuántica.

En la mecánica estadística clásica, el comportamiento de un sistema de N cuerpos ($N \sim 10^{23}$) puede describirse con la ayuda de las coordenadas generalizadas q_i y los correspondientes momentos conjugados p_i , donde el índice i describe todos los grados de libertad de todas las partículas. Para tal sistema, la función hermitiana $H(p, q)$ donde $p \equiv \{p_i\}$,

$q \equiv \{q_i\}$, describe su evolución en el tiempo. En todo instante, la hamiltoniana es igual a la energía total (cinética y potencial) del sistema, y la razón de cambio con el tiempo de las coordenadas y de los momentos está dada por las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (3.1)$$

Una variable dinámica $A(p, q)$ que no es explícitamente una función del tiempo, cambia con respecto a éste a través de los cambios que experimentan p y q ; es decir

$$\frac{d}{dt} A(p, q) = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right),$$

que podemos escribir con ayuda de las expresiones (3.1) como

$$\frac{d}{dt} A(p, q) = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \equiv [A, H], \quad (3.2)$$

en donde la notación abreviada del último miembro de la ecuación es conocida como **paréntesis de Poisson**. Los paréntesis de Poisson representan una operación sobre una variable dinámica y pueden también ser escritos mediante el uso del operador hermitiano L (el operador de Liouville):

$$[A, H] = -[H, A] = -iLA, \quad (3.3)$$

en donde i es la unidad imaginaria. Combinando las ecuaciones (3.2) y (3.3), obtenemos

$$\frac{d}{dt} A(p, q) = -iLA; \quad (3.4)$$

cuya solución formal es

$$A\{p(t), q(t)\} = \exp(-iLt) A\{p(0), q(0)\}, \quad (3.5)$$

la cual muestra que el valor de A al tiempo t está completamente determinado por su valor al tiempo $t = 0$, para un sistema dado con operador de Liouville L . Por consiguiente, escribamos

$$A\{p(t), q(t)\} = A(p, q) = A(t). \quad (3.6)$$

En primer instancia, una función de correlación dependiente del tiempo se obtiene cuando a una cantidad dependiente del tiempo $A(t)$ la multiplicamos por otra $B(t')$ evaluada en algún tiempo diferente t' y promediamos el producto sobre algún ensamble en equilibrio [38]. Más precisamente, definimos a la función de correlación dependiente del tiempo clásica

de dos variables dinámicas $A(p, q)$ y $B(p, q)$ como el promedio sobre el ensamble (...) del producto inicial de $A(t)$ en $t = 0$ con el valor de $B(t)$ al tiempo $t > 0$; es decir [37] [38]

$$\langle A(0)B(t) \rangle \equiv \int \cdots \int dpdq A(p, q; 0) B(p, q; t) f(p, q),$$

en donde $f(p, q)$ es la función de distribución en equilibrio del espacio fase. Si $A(t)$ y $B(t)$ son funciones vectoriales, entonces la función de correlación se escribe como

$$\langle \vec{A}(0) \cdot \vec{B}(t) \rangle \equiv \int \cdots \int dpdq \vec{A}(p, q; 0) \cdot \vec{B}(p, q; t) f(p, q).$$

Cuando ambas variables dinámicas son iguales, la función de correlación recibe el nombre de función de autocorrelación, y se escribe $\langle A(0)A(t) \rangle$ ó $\langle \vec{A}(0) \cdot \vec{A}(t) \rangle$ según sea el caso.

3.3 Teoría de Respuesta Lineal

La conexión teórica entre las funciones de correlación dependientes del tiempo y los coeficientes de transporte, ha sido investigada desde distintos puntos de vista. Una clasificación natural y conveniente de los métodos distingue entre los procesos de transporte originados por fuerzas internas o termodinámicas, y los producidos como la respuesta de un sistema en equilibrio cuando se le somete a una fuerza perturbativa externa [38] [41]. En la última categoría destaca el método propuesto por Kubo [34] [37] [39] [40], el cual es especialmente atractivo por su simplicidad y su carácter fuertemente operacional.

3.3.1 Funciones de Respuesta

La deducción de las fórmulas básicas del formalismo de las funciones de correlación desarrollada por Zwanzig [38], además de ser elemental (en el sentido de que no requiere técnicas matemáticas muy especializadas), también muestra una relación natural entre la secuencia de los desarrollos matemáticos y la manera en la que se lleva a cabo un experimento [37]. Para precisar esta importante idea, consideremos la situación siguiente:

Se desea determinar la susceptibilidad χ de una sustancia, mediante la medición de la respuesta \vec{B} que manifiesta cuando es sometida a un campo externo \vec{F} ; por ejemplo, consideremos que interesa determinar la conductividad eléctrica (susceptibilidad) de un material mediante la medición de la corriente eléctrica (respuesta) que fluye por él, al aplicarle un campo eléctrico externo. Debido a que una sola medición no es suficiente para

establecer una ley de la naturaleza, han de practicarse una serie de éstas y los resultados promediarse, obteniéndose en general

$$\langle \vec{B} \rangle = \chi \vec{F} + O(|\vec{F}|^2),$$

en donde $\langle \vec{B} \rangle$ es la respuesta promedio, y el campo aplicado se ha considerado lo suficientemente débil como para despreciar los efectos no lineales.

Resulta de gran interés en algunos casos, conocer la dependencia de la susceptibilidad con el tiempo. Para determinarla, apliquemos a la sustancia un campo arbitrario dependiente del tiempo $\vec{F}(t)$ que será activado al instante $t = 0$ y midamos la respuesta promedio $\langle \vec{B}(t) \rangle$. Se observa que estas dos cantidades se relacionan en la siguiente forma

$$\langle \vec{B}(t) \rangle = \int_0^t dt' \Phi(t-t') \vec{F} + O(|\vec{F}|^2), \quad (3.7)$$

en donde la función de respuesta $\Phi(t-t')$ representa la reacción del sistema producida al tiempo t , motivada por la acción del campo perturbativo iniciada al tiempo t' . Si el sistema pudiera responder instantáneamente al campo externo, la función de respuesta sería la función delta de Dirac; pero ordinariamente el sistema se retarda, por lo que la función de respuesta es una función monótonamente decreciente del tiempo. Si la fuerza externa es periódica

$$\vec{F}(t) = \vec{F}_0 \cos \omega t,$$

la respuesta $\langle \vec{B}(t) \rangle$ puede escribirse convenientemente como

$$\langle \vec{B}(t) \rangle = \text{Re} \left\{ \chi(\omega) \vec{F}_0 \exp(i\omega t) \right\},$$

donde $\chi(\omega)$ es la susceptibilidad compleja dependiente de la frecuencia, que podemos escribir como

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (3.8)$$

Nótese que esta expresión permite obtener a la susceptibilidad compleja del sistema como la transformada de Fourier-Laplace de la función de respuesta $\Phi(t)$.

Escribamos a $\Phi(t)$ como [7] [34]

$$\Phi(t) = -\frac{d}{dt} \Psi(t), \quad (3.9)$$

en donde $\Psi(t)$ recibe el nombre de función de relajación, pues describe la evolución de la respuesta $\langle \vec{B}(t) \rangle$ después de haberse suprimido en $t = 0$ la presencia del campo perturbativo $\vec{F}(t)$ que había estado actuando sobre el sistema por un período largo de tiempo. Al

sustituir (3.9) en (3.8), e integrando por partes se obtiene

$$\chi(\omega) = \Psi(0) - i\omega \int_0^{\infty} \Psi(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (3.10)$$

expresión que nos permite obtener a la susceptibilidad compleja del sistema en términos de la función de relajación $\Psi(t)$.

3.3.2 Teoría de Kubo

El método propuesto por Kubo, es en cierto sentido una formalización del desarrollo experimental anterior, ya que establece una relación entre la descripción macroscópica de las funciones de respuesta y la descripción microscópica de las funciones de correlación.

Consideremos un sistema aislado, en equilibrio y cuya función hamiltoniana sea H_0 . Supongamos que una fuerza externa dependiente del tiempo $\vec{F}(t)$ se le aplica al tiempo $t = 0$, y que puede representarse a ésta por un término adicional H_{ext} en la hamiltoniana, de manera que podamos escribir

$$\begin{aligned} H(p, q; t) &= H_0(p, q) + H_{ext}(p, q; t) \\ &= H_0(p, q) - \vec{A}(p, q) \cdot \vec{F}(t), \end{aligned} \quad (3.11)$$

en donde $\vec{A}(p, q)$ es una variable dinámica definida en el espacio fase. Sea la variable dinámica $\vec{B}(p, q)$ la respuesta del sistema al estímulo de la fuerza externa $\vec{F}(t)$; entonces, de acuerdo con (3.6) y (3.7) el promedio de $\vec{B}(t)$ se relaciona con $\vec{F}(t)$ por

$$\langle \vec{B}(t) \rangle = \int_0^t dt' \vec{\Phi}(t-t') \cdot \vec{F}(t'),$$

en donde el tensor de respuesta $\vec{\Phi}(t-t')$ representa el retraso entre la aplicación del campo y la respuesta inducida por el mismo.

Establezcamos una relación entre el tensor de respuesta $\vec{\Phi}(t)$ y las variables dinámicas \vec{A} y \vec{B} definidas en el espacio fase; para lo cual, supongamos que la distribución dependiente del tiempo $f(p, q; t)$ correspondiente a la hamiltoniana $H(p, q; t)$ del sistema, puede ser escrita como la suma de la función de distribución en equilibrio $f_0(p, q)$ y un término $\Delta f(p, q; t)$ que representa la influencia perturbativa de la fuerza externa aplicada:

$$f(p, q; t) = f_0(p, q) + \Delta f(p, q; t). \quad (3.12)$$

Para sistemas lineales, el término $\Delta f(p, q; t)$ es proporcional a la fuerza externa $\bar{F}^i(t)$. Como función de distribución en equilibrio tomaremos a la distribución canónica

$$f_0(p, q) = \frac{\exp(-H_0/k_B T)}{\int \exp(-H_0/k_B T) dp dq}.$$

En la sección anterior describimos la evolución temporal de una variable dinámica que dependía implícitamente del tiempo. En el caso de que dicha variable dependa explícitamente del tiempo, como es el caso de la función de distribución $f(p, q; t)$, su evolución temporal estará dada por

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} f(p, q; t) &= \frac{\partial}{\partial t} f(p, q; t) + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial t} f(p, q; t) + [f, H] \\ &= \frac{\partial}{\partial t} f(p, q; t) - iL f(p, q; t). \end{aligned} \quad (3.13)$$

En el particular caso de la función de distribución f , la ecuación que describe su evolución temporal puede resolverse con la ayuda del teorema de Liouville, de manera que para cualquier función de distribución tenemos

$$\frac{d}{dt} f(p, q; t) = 0. \quad (3.14)$$

Por consiguiente, la ecuación (3.13) se convierte en

$$\frac{\partial}{\partial t} f(p, q; t) = iL f(p, q; t), \quad (3.15)$$

cuya solución formal es

$$f(p, q; t) = \exp(iLt) f(p, q; 0).$$

Para la distribución en equilibrio la derivada temporal es cero, de manera que de (3.15) tenemos

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = iL_0 f_0 = -[f_0, H_0] = 0, \quad (3.16)$$

en donde L_0 es el operador de Liouville correspondiente al hamiltoniano en equilibrio H_0 ,

$$iL_0 A = [H_0, A] \quad (3.17)$$

para una función arbitraria $A(p, q)$.

De acuerdo con las ecuaciones (3.13) y (3.14), la evolución temporal de la función de distribución está dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} f(p, q; t) + [f, H] = 0.$$

Sustituyendo en la ecuación anterior las expresiones (3.11) para H y (3.12) para f , y usando (3.16) obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta f + [\Delta f, H_0] - [f_0, \vec{A} \cdot \vec{F}] - [\Delta f, \vec{A} \cdot \vec{F}] = 0.$$

Para un sistema lineal el último término del miembro izquierdo de la ecuación anterior se desprecia, ya que Δf es proporcional a $|\vec{F}|$; por lo tanto, podemos escribir a la ecuación anterior como

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta f + [\Delta f, H_0] - \frac{f_0}{k_B T} [\vec{A} \cdot \vec{F}, H_0] = 0,$$

o con la ayuda del operador de Liouville L_0 de (3.17)

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta f - iL_0 \Delta f + \frac{f_0}{k_B T} iL_0 \vec{A} \cdot \vec{F} = 0,$$

cuya solución es

$$\Delta f(p, q; t) = -\frac{f_0(p, q)}{k_B T} \int_0^t \exp\{i(t-t')L_0\} iL_0 \vec{A}(p, q) \cdot \vec{F}(t') dt',$$

en la que hemos supuesto que en $t = 0$ el sistema está en equilibrio. Al sustituir la expresión anterior en (3.12), establecemos la dependencia de la función de distribución dependiente del tiempo de un sistema lineal, en términos de cantidades en equilibrio y de la fuerza externa:

$$f(p, q; t) = f_0(p, q) - \frac{f_0(p, q)}{k_B T} \int_0^t \exp\{i(t-t')L_0\} iL_0 \vec{A}(p, q) \cdot \vec{F}(t') dt'. \quad (3.18)$$

Por otra parte, el promedio de una variable dinámica $\vec{B}(p, q)$ en un proceso dependiente del tiempo da origen a la variable macroscópica también dependiente del tiempo

$$\langle \vec{B}(t) \rangle = \int \vec{B}(p, q; t) f(p, q) dp dq, \quad (3.19)$$

en donde el promedio del sistema en equilibrio, se denota como

$$\langle \vec{B} \rangle = \int \vec{B}(p, q) f_0(p, q) dp dq. \quad (3.20)$$

Al sustituir la ecuación (3.18) en la (3.19) y al utilizar (3.20), obtenemos

$$\langle \vec{B}(t) \rangle = \langle \vec{B} \rangle - \frac{1}{k_B T} \int_0^t \langle \vec{B} \exp \{i(t-t')L_0\} iL_0 \vec{A}(t') \rangle \cdot \vec{F}(t') dt'. \quad (3.21)$$

Según (3.4) $iL_0 \vec{A}(t')$ es la derivada temporal negativa de $\vec{A}(t')$, y de acuerdo con (3.5) $\vec{B} \exp \{i(t-t')L_0\}$ puede escribirse como $\vec{B}(t-t')$; por consiguiente, (3.21) se convierte en

$$\langle \vec{B}(t) \rangle = \langle \vec{B} \rangle + \frac{1}{k_B T} \int_0^t \langle \vec{B}(t-t') \dot{\vec{A}}(t') \rangle \cdot \vec{F}(t') dt'.$$

Si ocurre que al estar en equilibrio el sistema el promedio $\langle \vec{B} \rangle$ se anula, la ecuación anterior queda

$$\langle \vec{B}(t) \rangle = \int_0^t \overleftrightarrow{\Phi}(t-t') \cdot \vec{F}(t') dt',$$

ecuación análoga a (3.7), en la que $\overleftrightarrow{\Phi}(t)$ recibe el nombre de tensor de respuesta que define como

$$\overleftrightarrow{\Phi}(t) = \frac{1}{k_B T} \langle \dot{\vec{A}}(0) \vec{B}(t) \rangle.$$

Ya que los paréntesis angulares denotan un promedio sobre ensambles en equilibrio, tenemos la condición estacionaria

$$\langle \dot{\vec{A}}(0) \vec{B}(t) \rangle = \langle \dot{\vec{A}}(s) \vec{B}(t+s) \rangle,$$

de la cual

$$\begin{aligned} \frac{d}{ds} \langle \dot{\vec{A}}(s) \vec{B}(t+s) \rangle &= \langle \dot{\vec{A}}(s) \dot{\vec{B}}(t+s) \rangle + \langle \vec{A}(s) \ddot{\vec{B}}(t+s) \rangle \\ &= \langle \dot{\vec{A}}(0) \dot{\vec{B}}(t) \rangle + \langle \vec{A}(0) \ddot{\vec{B}}(t) \rangle = 0; \end{aligned}$$

por lo tanto, otra forma de escribir al tensor de respuesta es

$$\overleftrightarrow{\Phi}(t) = -\frac{1}{k_B T} \langle \vec{A}(0) \dot{\vec{B}}(t) \rangle, \quad (3.22)$$

ó

$$\Phi_{\mu\nu}(t) = -\frac{1}{k_B T} \langle A_\nu(0) \dot{B}_\mu(t) \rangle,$$

para la respuesta en la dirección μ , cuando el campo eléctrico externo se aplica en la dirección ν .

En el caso de que se tenga una fuerza periódica de la forma

$$\vec{F}(t) = \vec{F}_0 \cos \omega t,$$

de acuerdo con (3.8) y (3.22) el tensor de susceptibilidad dependiente de la frecuencia queda expresado como

$$\overleftrightarrow{\chi}(\omega) = -\frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle \vec{A}(0) \vec{B}(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt, \quad (3.23)$$

lo que nos permite inferir que el tensor de susceptibilidad dependiente de la frecuencia, puede expresarse en general como la transformada de Fourier-Laplace de la correlación de las variables dinámicas $\vec{A}(0)$ y $\vec{B}(t)$ correspondientes a instantes distintos.

Consideremos que

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{A}(0) \vec{B}(t) \rangle = \langle \vec{A}(0) \dot{\vec{B}}(t) \rangle,$$

si definimos al tensor de relajación como

$$\overleftrightarrow{\Psi}(t) \equiv \frac{1}{k_B T} \langle \vec{A}(0) \vec{B}(t) \rangle, \quad (3.24)$$

ó

$$\Psi_{\nu\mu}(t) \equiv \frac{1}{k_B T} \langle A_\nu(0) B_\mu(t) \rangle,$$

que representa la relajación en la dirección μ cuando el campo eléctrico externo estaba aplicado en la dirección ν , entonces podremos escribir

$$\overleftrightarrow{\Phi}(t) = -\frac{d}{dt} \overleftrightarrow{\Psi}(t), \quad (3.25)$$

expresión análoga a (3.9); y por consiguiente, $\overleftrightarrow{\Psi}(t)$ se denominará tensor de relajación.

Al sustituir (3.25) en (3.23), teniendo presente (3.24) e integrando por partes, se deduce

$$\overleftrightarrow{\chi}(\omega) = \frac{1}{k_B T} \langle \vec{A}(0) \vec{B}(0) \rangle - \frac{i\omega}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle \vec{A}(0) \vec{B}(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt, \quad (3.26)$$

expresión análoga a (3.10) que nos permite obtener al tensor de susceptibilidad dependiente de la frecuencia del sistema durante una relajación, en términos de la correlación de las variables dinámicas $\vec{A}(0)$ y $\vec{B}(t)$ correspondientes a instantes distintos.

3.4 Relajación Dieléctrica

Apliquemos el formalismo desarrollado en la última subsección al fenómeno de la relajación dieléctrica, ya estudiado con antelación.

Un campo eléctrico dependiente del tiempo $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t$ aplicado a una dieléctrico, induce en éste como respuesta un momento dipolar total $\vec{P}(t)$. La energía perturbativa debida al campo es

$$H_{ext} = -\vec{P}(t) \cdot \vec{E}(t),$$

en donde recordemos que $\vec{P}(t) = N \langle \vec{\mu} \rangle$. De esta manera, los tensores de respuesta y de relajación de acuerdo con las definiciones (3.22) y (3.24) respectivamente, estarán dados en términos de las funciones de autocorrelación:

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu\nu}(t) &= -\frac{1}{k_B T} \langle P_\nu(0) \dot{P}_\mu(t) \rangle \\ &= -\frac{N}{k_B T} \langle \mu_\nu(0) \dot{\mu}_\mu(t) \rangle \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \Psi_{\mu\nu}(t) &= \frac{1}{k_B T} \langle P_\nu(0) P_\mu(t) \rangle \\ &= \frac{N}{k_B T} \langle \mu_\nu(0) \mu_\mu(t) \rangle, \end{aligned} \quad (3.27)$$

para la polarización en la dirección μ , cuando el campo eléctrico externo permanece en la dirección ν .

El tensor de susceptibilidad estará dado en términos del tensor de relajación de acuerdo con (3.26) y (3.27) como

$$\begin{aligned} \chi_{\mu\nu}(\omega) &= \frac{1}{k_B T} \langle P_\nu(0) P_\mu(0) \rangle - \frac{i\omega}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_\nu(0) P_\mu(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ &= N \left[\frac{1}{k_B T} \langle \mu_\nu(0) \mu_\mu(0) \rangle - \frac{i\omega}{k_B T} \int_0^\infty \langle \mu_\nu(0) \mu_\mu(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \right]. \end{aligned}$$

Supongamos que

$$\chi_{\mu\nu}(\omega) = N \alpha_{\mu\nu}(\omega),$$

en donde el tensor de polarizabilidad dependiente de la frecuencia $\alpha_{\mu\nu}(\omega)$ está definido como

$$\alpha_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{k_B T} \langle \mu_\nu(0) \mu_\mu(0) \rangle - \frac{i\omega}{k_B T} \int_0^\infty \langle \mu_\nu(0) \mu_\mu(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt.$$

Si ocurre que el campo eléctrico aplicado es estático ($\omega = 0$), la expresión anterior se reduce

a

$$\alpha_{\mu\nu}(0) = \frac{1}{k_B T} \langle \mu_\nu(0) \mu_\mu(0) \rangle;$$

por lo tanto, el cociente de las dos últimas ecuaciones nos permitirá escribir

$$\frac{\alpha_{\mu\nu}(\omega)}{\alpha_{\mu\nu}(0)} = 1 - i\omega \int_0^{\infty} \psi_{\nu\mu}(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (3.28)$$

en donde $\psi_{\nu\mu}(t)$ es la función de relajación normalizada definida como

$$\psi_{\nu\mu}(t) \equiv \frac{\langle \mu_\nu(t) \mu_\mu(0) \rangle}{\langle \mu_\nu(0) \mu_\mu(0) \rangle}, \quad (3.29)$$

expresión en la que

$$\begin{aligned} \langle \mu_\nu(t) \mu_\mu(0) \rangle &= \langle \mu_\nu(0) \mu_\mu(t) \rangle \\ &\equiv \langle \mu_\nu(0) \langle \mu_\mu(t) \rangle_{\mu_\nu(0)} \rangle^{eq}, \end{aligned} \quad (3.30)$$

en donde el superíndice *eq* enfatiza que tenemos un promedio de ensambles del sistema en equilibrio, y en donde se indica mediante un subíndice $\mu_\nu(0)$ que el promedio de $\mu_\mu(t)$ está condicionado al valor de $\mu_\nu(0)$ en equilibrio. Tomando en cuenta el resultado (2.40) del capítulo anterior y suponiendo que prácticamente la polarización es orientacional, tenemos que la expresión (3.28) se convierte en

$$\frac{\epsilon_{\mu\nu}(\omega) - \epsilon_{\mu\nu}(\infty)}{\epsilon_{\mu\nu}(0) - \epsilon_{\mu\nu}(\infty)} = 1 - i\omega \int_0^{\infty} \psi_{\mu\nu}(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (3.31)$$

que se recibe el nombre de función de relajación dieléctrica.

Como un caso particular, deduzcamos la ecuación obtenida por Debye. Si suponemos que la función de relajación normalizada está dada como

$$\psi_{\mu\nu}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right),$$

en donde recordemos que τ_D es el tiempo de relajación del sistema, entonces la ecuación (3.31) nos conduce a

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon(0) - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}, \quad (3.32)$$

la cual es la famosa ecuación de Debye.

Capítulo 4

Nematodinámica

4.1 Introducción

Un cristal líquido nemático, se asemeja a un líquido orgánico convencional por la manera que fluye; sin embargo, sus regímenes de flujo son más complicados y más difíciles de estudiar por la siguiente razón: el flujo del nemático se encuentra acoplado con la orientación promedio de los ejes largos de sus moléculas (eje óptico), las cuales tienden a ser paralelas entre sí. En la mayor parte de los casos el flujo altera el alineamiento de los ejes de las mismas; e inversamente, una perturbación en éstos (por la aplicación de un campo externo), inducirá la más de las veces, un flujo en el nemático. Desde el punto de vista teórico el acoplamiento mencionado entre el flujo y la orientación promedio de las moléculas, puede describirse mediante la deducción de las ecuaciones hidrodinámicas del nemático. El problema de construir ecuaciones hidrodinámicas para la mesofase nemática, ha sido en general, bien estudiado y se ha resuelto utilizando puntos de vista y métodos diversos.

Gran parte de los más importantes fenómenos físicos exhibidos por un nemático, tales como sus propiedades de flujo tan inusuales o la respuesta a campos eléctricos y magnéticos que presenta, pueden ser estudiados al considerar que el cristal líquido es un medio continuo. Los fundamentos del modelo de medios continuos para un nemático fueron establecidos en los años 20's por Oseen [42] y Zöcher [43], quienes desarrollaron una teoría estática bastante útil. Posteriormente Frank [44] propuso una teoría de elasticidad para un nemático basándose en el trabajo de Oseen. Las primeras teorías dinámicas del comportamiento de un nemático fueron elaboradas por Anzelius [45] y Oseen [42]; pero el

desarrollo de una teoría dinámica completa se debe a Ericksen [46] [47] y Leslie [48] [49], quienes formularon los principios generales de conservación (masa, energía, impulso, etc.) y las ecuaciones constitutivas que describen el comportamiento de un nemático. Otro enfoque, desarrollado por De Gennes [16] y la escuela de Harvard [50], adopta el punto de vista de la termodinámica irreversible lineal (TIL), en la que se considera a los procesos dinámicos que ocurren en los cristales líquidos nemáticos como procesos irreversibles y se utiliza un método variacional para deducir las ecuaciones de movimiento que contengan las variables de estado relevantes. Recientemente estas dos aproximaciones básicas han sido reformadas en una manera que permite incluir de una forma más conveniente, fluctuaciones en la descripción de la dinámica de un cristal líquido nemático [51] [52]. Aquí optaremos por la teoría de medios continuos de un nemático, y en el presente capítulo la expondremos basándonos en el tratamiento que hace de la misma Chandrasekhar [15].

4.2 Ecuaciones Nematodinámicas

A continuación se desarrollarán los aspectos generales de las teorías hidrodinámica y elástica de nemáticos, que constituyen los cimientos en los que se fundamenta la nematodinámica.

4.2.1 Descripción Hidrodinámica

Se ha mencionado que las moléculas de un cristal líquido nemático se encuentran en promedio con sus ejes largos paralelos entre sí. Para tomar en cuenta esta estructura anisotrópica, se ha introducido ya (sección 1.4) un vector \vec{n} unitario denominado director. En una muestra nemática ideal, las moléculas están prácticamente alineadas a lo largo de la dirección común determinada por el vector director \vec{n} , de manera que el sistema es uniaxial y su parámetro de orden es el de la expresión (1.4). No obstante, resulta ser éste un modelo poco compatible con casi todas las constricciones que son impuestas por las placas que limitan al nemático para su estudio, y las establecidas por campos externos (magnético, eléctrico, óptico, etc.) que producen distorsiones en el alineamiento de las moléculas del mismo, ocasionando que el parámetro de orden varíe de un punto a otro (ver la figura 4.1). Para la mayoría de las situaciones de interés, las distancias l para las que ocurren variaciones significativas del parámetro de orden son mucho mayores ($l \gg 1 \mu m$) que las dimensiones moleculares ($a \sim 20 \text{ \AA}$); por consiguiente, las deformaciones pueden ser descritas por medio

de una teoría de medios continuos, despreciando así los detalles de la estructura molecular a escala microscópica. Es posible describir al nemático a este nivel, si se considera que al sistema ideal descrito con anterioridad se le distorsiona débilmente ($l/a \ll 1$) en cualquier punto. De esta manera sus propiedades ópticas locales serán aún uniaxiales y la magnitud de su anisotropía (determinada por el parámetro de orden) permanecerá invariante, así como tendremos que el vector director únicamente rotará, cambiando sólo la dirección de su orientación. En términos de las observaciones anteriores, el parámetro de orden (1.4) adquiere la forma

$$Q_{\alpha\beta} = Q_0 \left[n_{\alpha}(\vec{r}) n_{\beta}(\vec{r}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right]. \quad (4.1)$$

Es menester señalar, que el parámetro de orden caracteriza al estado macroscópico de un cristal líquido nemático, además de sus dos variables locales escalares y su variable vectorial que también describen el estado macroscópico de un líquido isotrópico (para el que usualmente éstas son: la densidad de masa ρ , la entropía específica s y la densidad de momento lineal $\rho \vec{v}$). El punto importante que cabe destacar, es que al tomar el parámetro de orden la forma (4.1) en un medio uniaxial, su módulo Q_0 es una variable que varía rápidamente con respecto al director, por lo cual no puede ser una variable hidrodinámica. En consecuencia, sólo \vec{n} es una variable hidrodinámica y no existen otros grados de libertad hidrodinámicos para un nemático.

Por otro lado, dado que sólo $\vec{n}(\vec{r})$ es la variable hidrodinámica en dicha expresión correspondiente a un sistema nemático uniaxial débilmente distorsionado, podemos considerar que el estado de distorsión en la vecindad de cualquier punto del mismo puede entonces ser descrito completamente en términos de un campo vectorial director $\vec{n}(\vec{r})$ de magnitud unitaria, y suponer también que la dirección del director \vec{n} puede cambiar continuamente y sistemáticamente de un punto \vec{r} a otro del medio excepto posiblemente en algunos puntos o líneas singulares.

Principios de conservación y variación de la entropía

Comencemos estableciendo las leyes de conservación o balance de un nemático [47]. Para ello, emplearemos la notación tensorial en la que los subíndices se suman de acuerdo con la convención usual. Supongamos que el medio líquido cristalino es incompresible, que el flujo viscoso y las deformaciones elásticas producidos por fuerzas y campos externos son procesos isotérmicos, y que dichos agentes externos son mucho más débiles que las

interacciones moleculares. Cabe mencionar que la mayoría de los análisis usualmente se llevan a cabo bajo la suposición de que los procesos que experimenta un cristal líquido son isotérmicos, lo cual no permite considerar los efectos de calor que aparecen en sus propiedades dinámicas y de flujo. No obstante, se han realizado algunos esfuerzos por incorporar los efectos térmicos al considerar procesos no isotérmicos en la descripción de los cristales líquidos nemáticos, mediante el empleo de la termodinámica irreversible extendida [53].

Consideremos un elemento del fluido nemático de volumen V y superficie S , que sea macroscópicamente pequeño y microscópicamente grande, de manera que contenga un gran número de moléculas. Describiremos la evolución de sus magnitudes físicas, a medida que se desplaza por el espacio conforme fluye el nemático; es decir, realizaremos una descripción lagrangiana del mismo. De esta manera, la variación temporal de dichas magnitudes se indicará mediante la derivada material d/dt [54].

A continuación estableceremos los siguientes principios de conservación, que son generales y válidos para cualquier proceso que ocurra en el nemático.

Conservación de Masa Al seguir el curso del elemento de fluido conforme se desplaza al fluir el nemático, se observará que su tamaño y su forma cambian, pero no su masa; es decir

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0, \quad (4.2)$$

en donde ρ es la densidad por unidad de volumen del fluido y la integral representa la masa contenida en el elemento del mismo.

Conservación de Momento Lineal De acuerdo con la segunda ley del movimiento de Newton, la razón de cambio del momento lineal del elemento del fluido debe ser igual a la suma de las fuerzas externas que actúan sobre el mismo. Las fuerzas externas pueden ser volumétricas, tales como las gravitacionales o las electromagnéticas; o superficiales, como lo son la presión o los esfuerzos viscosos. De acuerdo con esto, se tiene

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho v_i dV = \int_S t_{ji} \lambda_j dS + \int_V f_i dV. \quad (4.3)$$

El término de la izquierda representa la variación temporal del momento lineal del elemento de fluido, siendo ρv_i su momento lineal por unidad de volumen. El primer término de la derecha es la contribución de la fuerza superficial neta externa que actúa sobre la superficie

del elemento de fluido, y en el cual $t_{ji}\lambda_j$ es la componente i -ésima de la fuerza por unidad de área que se ejerce sobre un punto de su superficie con normal λ_j , siendo t_{ji} el tensor de esfuerzos. El segundo término cuantifica el efecto de la fuerza volumétrica neta externa que actúa sobre el elemento de fluido, y en el que f_i es la componente i -ésima de la fuerza por unidad de volumen.

Conservación de Energía Consideremos una forma modificada de la primera ley de la termodinámica, según la cual la energía instantánea del fluido nemático consta de una parte interna o intrínseca y de otra cinética. De manera que la variación temporal de la energía del elemento de fluido conforme se desplaza deberá ser igual a la suma de la potencia instantánea realizada sobre el mismo por las fuerzas externas durante su desplazamiento, más el calor generado durante éste. De acuerdo con lo anterior, al despreciar los flujos de calor (ya que estamos considerando un proceso isotérmico) podemos escribir

$$\frac{d}{dt} \int_V \left(\frac{1}{2} \rho v_i v_i + \frac{1}{2} I \dot{n}_i \dot{n}_i + U \right) dV = \int_V (f_i v_i + G_i \dot{n}_i) dV + \int_S (v_i t_{ji} \lambda_j + \dot{n}_i \pi_{ji} \lambda_j) dS. \quad (4.4)$$

El miembro izquierdo de la igualdad denota la variación temporal de la energía total del elemento de fluido, siendo U y $\frac{1}{2} \rho v_i v_i$ sus energías interna y cinética por unidad de volumen; y $\frac{1}{2} I \dot{n}_i \dot{n}_i$ la energía de rotación del vector director, en donde I es su momento de inercia por unidad de volumen y \dot{n}_i su velocidad angular. El primer término del segundo miembro de la igualdad, representa la potencia instantánea total que producen sobre el elemento de fluido la fuerza volumétrica externa f_i que actúa sobre el mismo y la fuerza volumétrica externa de rotación G_i (que tiene unidades de torca por unidad de volumen) al actuar sobre el director. El segundo término constituye la energía instantánea total producida sobre la superficie del elemento de fluido, por la fuerza superficial externa $t_{ji}\lambda_j$ que actúa sobre el mismo y por la fuerza superficial externa de rotación $\pi_{ji}\lambda_j$ (que tiene unidades de torca por unidad de área) al actuar sobre el director en la frontera del elemento de fluido.

Conservación de Momento Angular De acuerdo con la Mecánica Clásica, la variación del momento angular del elemento de fluido nemático, debe ser igual a la suma de las torcas que producen las fuerzas que actúan sobre éste. Es decir

$$\frac{d}{dt} \int_V (\rho \epsilon_{ijk} r_j v_k + I \epsilon_{ijk} n_j \dot{n}_k) dV =$$

$$\int_V (\epsilon_{ijk} r_j f_k + \epsilon_{ijk} n_j G_k) dV + \int_S (\epsilon_{ijk} r_j t_{jk} \lambda_j + \epsilon_{ijk} n_j \pi_{jk} \lambda_j) dS, \quad (4.5)$$

en donde ϵ_{ijk} es el tensor de Levi-Civita. El primer miembro de la igualdad representa la variación temporal del momento angular total del elemento de fluido, siendo $\rho \epsilon_{ijk} r_j v_k$ el momento angular por unidad de volumen del mismo e $I \epsilon_{ijk} n_j \dot{n}_k$ el del vector director. El primer término del segundo miembro de la igualdad denota la torca total producida por las fuerzas volumétricas f_k y G_k que se ejercen sobre la muestra de nemático y el director respectivamente. El segundo término cuantifica la torca total producida por las fuerzas superficiales $t_{jk} \lambda_j$ y $\pi_{jk} \lambda_j$ que actúan respectivamente sobre el elemento de nemático y el director.

Al convertir las integrales de superficie de las ecuaciones anteriores en integrales de volumen, simplificando y tomando en cuenta la hipótesis de incompresibilidad, obtenemos de (4.2), (4.3) y (4.4) respectivamente las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\dot{\rho} = 0, \quad (4.6)$$

$$\rho \dot{v}_i = \partial_j t_{ji} + f_i \quad (4.7)$$

en donde $\partial_j = \partial/\partial x_j$ y,

$$\dot{U} = t_{ji} A_{ij} + \pi_{ji} N_{ij} - g_i N_i \quad (4.8)$$

en la cual

$$g_i = I \dot{n}_i - G_i - \partial_j \pi_{ji}, \quad (4.9)$$

$$N_i = \dot{n}_i - B_{ik} n_k,$$

$$N_{ij} = \partial_j \dot{n}_i - B_{ik} \partial_j n_k,$$

$$A_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_j v_i + \partial_i v_j), \quad (4.10)$$

$$B_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_j v_i - \partial_i v_j);$$

de la ecuación (4.5) se obtiene la relación

$$t_{ji} - \pi_{kj} \partial_k n_i + g_j n_i = t_{ij} - \pi_{ki} \partial_k n_j + g_i n_j. \quad (4.11)$$

g_i es un vector intrínseco al vector director y tiene unidades de torca por unidad de volumen. A_{ij} es la parte simétrica del tensor de gradientes de velocidad $\partial_j v_i$. N_i puede interpretarse como la velocidad angular del director relativa al fluido, y puede reescribirse como

$$N_i = \dot{n}_i - \epsilon_{ijk} \omega_j n_k \quad (4.12)$$

que comparándola con su primera expresión, puede verse que el tensor B_{ij} está relacionado con la vorticidad del flujo ω_j definida como

$$\omega_j = \frac{1}{2} \epsilon_{jki} \partial_k n_i \quad (4.13)$$

de esta manera, B_{ij} representa la parte antisimétrica del tensor de gradientes de velocidad. Cabe hacer notar que el tensor de esfuerzos t_{ji} no es simétrico, y que cuando se toma el límite $n_i \rightarrow 0$, las expresiones (4.6) a (4.11) se reducen a las ecuaciones hidrodinámicas de un líquido ordinario.

Además de las ecuaciones de conservación ya mencionadas, haremos uso del principio de variación de la entropía

$$\frac{d}{dt} \int_V S dV \geq 0,$$

en la que S es la entropía por unidad de volumen. De la definición usual de energía libre de Helmholtz por unidad de volumen

$$F = U - TS,$$

en la que U es la densidad de energía interna del sistema y T su temperatura, obtenemos (para un sistema en equilibrio isotérmico)

$$t_{ji} A_{ij} + \pi_{ji} N_{ij} - g_i N_i - F \geq 0. \quad (4.14)$$

Ecuaciones Constitutivas

Resulta necesario para poder desarrollar la teoría hidrodinámica, establecer ecuaciones constitutivas para las cantidades F , t_{ji} , π_{ji} y g_i [49] [55]. Teniendo en cuenta el principio fundamental de la física clásica de que las propiedades materiales son invariantes a los sistemas de referencia o a los observadores [56], las ecuaciones constitutivas no deben cambiar ante transformaciones ortogonales. De acuerdo con lo anterior, supongamos que las cantidades mencionadas son funciones univalueadas de

$$n_i, \partial_j n_i, N_i \text{ y } A_{ij}.$$

Por lo tanto, podemos escribir

$$F = F(n_i, \partial_j n_i, N_i, A_{ij}),$$

de manera que \dot{F} estará dada como

$$\dot{F} = \frac{\partial F}{\partial n_i} \dot{n}_i + \frac{\partial F}{\partial (\partial_j n_i)} \frac{d}{dt} (\partial_j n_i) + \frac{\partial F}{\partial N_i} \dot{N}_i + \frac{\partial F}{\partial A_{ij}} \frac{d}{dt} A_{ij}$$

expresión que puede simplificarse, para dar

$$\begin{aligned} \dot{F} = & \frac{\partial F}{\partial n_i} N_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} n_j B_{ij} + \frac{\partial F}{\partial (\partial_j n_i)} N_{ij} + \frac{\partial F}{\partial N_i} \dot{N}_i + \\ & \frac{\partial F}{\partial A_{ij}} \dot{A}_{ij} - \frac{\partial F}{\partial (\partial_k n_i)} \partial_k n_j B_{ji} - \frac{\partial F}{\partial (\partial_j n_k)} \partial_i n_k A_{ij} - \frac{\partial F}{\partial (\partial_i n_k)} \partial_j n_k B_{ji}. \end{aligned}$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la relación (4.14), obtenemos

$$\begin{aligned} & \left[t_{ji} + \frac{\partial F}{\partial (\partial_j n_k)} \partial_k n_i \right] A_{ij} + \left[\pi_{ji} - \frac{\partial F}{\partial (\partial_j n_i)} \right] N_{ij} - \left(g_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) N_i + \\ & \left[n_j \frac{\partial F}{\partial n_i} + \partial_k n_j \frac{\partial F}{\partial (\partial_k n_i)} + \partial_j n_k \frac{\partial F}{\partial (\partial_i n_k)} \right] B_{ji} - \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right) \dot{N}_i - \left(\frac{\partial F}{\partial A_{ij}} \right) \dot{A}_{ij} \geq 0. \quad (4.15) \end{aligned}$$

De acuerdo con las suposiciones hechas B_{ji} , N_{ij} , \dot{N}_i y \dot{A}_{ij} pueden variarse arbitrariamente e independientemente de todas las demás cantidades, por lo que sus coeficientes deben anularse; es decir

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial A_{ij}} + \frac{\partial F}{\partial A_{ji}} = 0,$$

de donde se deduce

$$F = F(n_i, \partial_j n_i), \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} & \left[n_i \frac{\partial F}{\partial n_j} + \partial_k n_i \frac{\partial F}{\partial (\partial_k n_j)} + \partial_i n_k \frac{\partial F}{\partial (\partial_j n_k)} \right] - \\ & \left[n_j \frac{\partial F}{\partial n_i} + \partial_k n_j \frac{\partial F}{\partial (\partial_k n_i)} + \partial_j n_k \frac{\partial F}{\partial (\partial_i n_k)} \right] = 0, \quad (4.17) \end{aligned}$$

$$\pi_{ji} - \frac{\partial F}{\partial (\partial_j n_i)} = 0. \quad (4.18)$$

Por lo tanto, la expresión (4.15) se reduce a

$$\left[t_{ji} + \frac{\partial F}{\partial (\partial_j n_k)} \partial_i n_k \right] A_{ij} - \left(g_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) N_i \geq 0. \quad (4.19)$$

Escribamos al tensor de esfuerzos t_{ji} y al vector g_i como

$$t_{ji} = t_{ji}^o + t'_{ji}, \quad g_i = g_i^o + g'_i,$$

en donde el superíndice o denota la parte de deformación isotérmica estática, y la prima $'$ la parte hidrodinámica. Mediante las ecuaciones (4.16) y (4.18), se deduce que π_{ji} no depende

de A_{ij} ni de N_i , de manera que $\pi_{ji} = \pi_{ji}^0$. De esta forma podemos escribir a la ecuación (4.19) como

$$\left[t'_{ji} + \frac{\partial F}{\partial(\partial_j n_k)} \partial_j n_k \right] A_{ij} - \left(g_i^0 + \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) N_i + (t'_{ji} A_{ij} - g_i^0 N_i) \geq 0.$$

Debido a que A_{ij} y N_i pueden seleccionarse arbitrariamente e independientemente de las partes estáticas t'_{ji} y g_i^0 , se tiene de la ecuación anterior

$$t'_{ji} = - \frac{\partial F}{\partial(\partial_j n_k)} \partial_j n_k \quad (4.20)$$

que recibe el nombre de tensor de esfuerzos de distorsión,

$$g_i^0 = - \frac{\partial F}{\partial n_i}, \quad (4.21)$$

$$t'_{ji} A_{ij} - g_i^0 N_i \geq 0. \quad (4.22)$$

Además, usando (4.11) y (4.17) se encuentra

$$t'_{ji} + g_j^0 n_i = t'_{ij} + g_i^0 n_j.$$

La hipótesis de incompresibilidad implica que el tensor de esfuerzos está indeterminado por una presión arbitraria p . Similarmente, existe cierto grado de indeterminación en las cantidades g_i^0 y π_{ji} si las reemplazamos por $\gamma n_i - \beta_j \partial_j n_i + g_i^0$ y $\beta_i n_j + \pi_{ij}$ respectivamente. Por consiguiente, los nuevos valores que adquieren las expresiones (4.20), (4.21) y (4.18) son

$$t'_{ji} = -p \delta_{ji} - \frac{\partial F}{\partial(\partial_j n_k)} \partial_j n_k \quad (4.23)$$

que recibe el nombre de tensor de esfuerzos de Ericksen,

$$g_i^0 = \gamma n_i - \beta_j \partial_j n_i - \frac{\partial F}{\partial n_i}, \quad (4.24)$$

$$\pi_{ji} = \beta_j n_i + \frac{\partial F}{\partial(\partial_j n_i)}, \quad (4.25)$$

donde p , γ y β_j son constantes arbitrarias. La componente hidrodinámica del tensor de esfuerzos t'_{ji} se denomina tensor de esfuerzos viscosos. Ambas partes hidrodinámicas t'_{ji} y g_i^0 satisfacen la inecuación (4.22).

En un proceso de deformación estático (e isotérmico), la ecuación (4.9) toma la forma

$$g_i^0 + \partial_j \pi_{ji} + G_i = 0,$$

y si en ésta reemplazamos los valores de g'_i y π_{ji} dados por (4.24) y (4.25) respectivamente, se obtiene

$$\partial_j \left[\frac{\partial F}{\partial (\partial_j n_i)} \right] - \frac{\partial F}{\partial n_i} + G_i = -\gamma n_i. \quad (4.26)$$

Al miembro derecho de la expresión anterior, De Gennes [16] lo define como el campo molecular h_i , que en equilibrio tiene la propiedad de ser paralelo al vector director en cada punto del nemático.

De la relación (4.22) puede observarse que la variación de la entropía por unidad de volumen está dada por

$$T\dot{S} = t'_{ji} A_{ij} - g'_i N_i. \quad (4.27)$$

Ya que t'_{ji} es un tensor asimétrico, puede descomponerse en una parte simétrica Y_{ji} y en otra antisimétrica Z_{ji} que cumple la condición

$$Z_{ji} A_{ij} = 0.$$

Esto nos permite reescribir a la expresión (4.27) como

$$T\dot{S} = Y_{ji} A_{ij} - g'_i N_i. \quad (4.28)$$

De esta manera, tenemos que la variación de la entropía tiene dos contribuciones: una debida al flujo cortante del fluido, representada por el primer término; y otra provocada por el movimiento de rotación del vector director, representada por el segundo término. La ecuación anterior, es la ecuación fundamental de la teoría nematodinámica.

Fuerzas y Flujos Termodinámicos

Si el proceso irreversible que se produce en el sistema es tal que los estados fuera de equilibrio son de equilibrio local, el cambio en la entropía puede caracterizarse por una combinación lineal de *flujos* y *fuerzas* termodinámicos [57]. La elección de los *flujos* y las *fuerzas* no es única; sin embargo, resulta conveniente identificar en la ecuación (4.28) a $Y_{\beta\alpha}$ y N_β como los flujos, y a $A_{\alpha\beta}$ y g'_β como las fuerzas, lo que permite obtener ecuaciones más compactas para el estudio de las deformaciones infinitesimales de una muestra de cristal líquido. Esta selección fué introducida por primera vez por el grupo de Harvard [50].

Supongamos que los flujos en un instante dado dependen sólo de los valores de las fuerzas termodinámicas que están involucradas en ese instante, y si además consideramos que las fuerzas son lo suficientemente pequeñas de modo que podamos despreciar términos

de orden superior, entonces podemos escribir a los flujos como una combinación lineal de las fuerzas termodinámicas, en la forma

$$Y_{\beta\alpha} = R_{\alpha\beta\gamma\delta}(n_\alpha)A_{\gamma\delta} + Q_{\alpha\beta\gamma}(n_\alpha)g'_\gamma, \quad (4.29)$$

$$N_\alpha = Q'_{\alpha\beta\gamma}(n_\alpha)A_{\beta\gamma} + P_{\alpha\beta}(n_\alpha)g'_\beta; \quad (4.30)$$

en donde los tensores $R_{\alpha\beta\gamma\delta}(n_\alpha)$, $Q_{\alpha\beta\gamma}(n_\alpha)$, $Q'_{\alpha\beta\gamma}(n_\alpha)$ y $P_{\alpha\beta}(n_\alpha)$ son coeficientes cinéticos que son obtenidos al imponer las condiciones de simetría y de incompresibilidad del flujo nemático. Las ecuaciones anteriores pueden simplificarse al considerar el teorema de Onsager, el cual establece que los coeficientes cinéticos $Q_{\alpha\beta\gamma}$ y $Q'_{\alpha\beta\gamma}$ son idénticos

$$Q_{\alpha\beta\gamma} = Q'_{\alpha\beta\gamma}.$$

Se puede demostrar, que la forma más general que adoptan los flujos $Y_{\beta\alpha}$ y N_α de las ecuaciones (4.29) y (4.30) para un nemático incompresible es [15] [16]

$$Y_{\alpha\beta} = 2\nu_2 A_{\alpha\beta} + 2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3)n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} + 2(\nu_3 - \nu_2)(n_\beta n_\mu A_{\alpha\mu} + n_\alpha n_\mu A_{\beta\mu}) + \frac{\lambda}{2}(n_\beta g'_\alpha + n_\alpha g'_\beta), \quad (4.31)$$

$$N_\alpha = \frac{g'_\alpha}{\gamma_1} + \lambda n_\beta A_{\alpha\beta}, \quad (4.32)$$

en donde ν_1 , ν_2 , ν_3 , γ_1 y γ_2 son coeficientes de viscosidad positivos de acuerdo con la condición de aumento de entropía, y donde $\lambda = -\gamma_2/\gamma_1$ es un número adimensional. Asimismo, la forma que adopta la parte antisimétrica del tensor de esfuerzos viscosos es

$$Z_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(n_\beta g'_\alpha - n_\alpha g'_\beta). \quad (4.33)$$

La ecuación de movimiento para el director \vec{n} se obtiene a partir de la ecuación (4.12) y al considerar las expresiones (4.32), (4.13) y (4.10), siendo ésta

$$d_t n_\beta = \frac{1}{\gamma_1} g'_\beta + \frac{\lambda - 1}{2} n_\alpha \partial_\beta v_\alpha + \frac{\lambda + 1}{2} n_\alpha \partial_\alpha v_\beta. \quad (4.34)$$

El primer término de la ecuación anterior, describe la dinámica del director en ausencia de flujo hidrodinámico: los términos restantes representan el acoplamiento del director con el campo de velocidades.

La variación temporal del flujo se obtiene a partir de la ecuación general para la conservación del momento lineal (4.7), en ausencia de fuerzas volumétricas externas ($f_\beta = 0$);

$$\rho v_\beta = \partial_\alpha t_{\alpha\beta}.$$

Tomando en cuenta que el tensor de esfuerzos puede escribirse como $t_{\alpha\beta} = t_{\alpha\beta}^o + t'_{\alpha\beta}$, y separando al tensor de esfuerzos viscosos $t'_{\alpha\beta}$ en sus partes simétrica y antisimétrica, obtenemos

$$\rho d_t v_\beta = \partial_\alpha (t_{\alpha\beta}^o + Y_{\beta\alpha} + Z_{\alpha\beta}), \quad (4.35)$$

en donde $t_{\alpha\beta}^o$, $Y_{\beta\alpha}$ y $Z_{\alpha\beta}$ están dados por las ecuaciones (4.23), (4.31) y (4.33) respectivamente. Esta expresión puede considerarse como la ecuación de Navier-Stokes generalizada para un flujo líquido cristalino nemático; y de la cual puede obtenerse la ecuación mencionada correspondiente al caso de un fluido isotrópico convencional, al tomar el límite $n_a \rightarrow 0$.

4.2.2 Descripción Elástica

Impongamos a una muestra de nemático, cierto grado de distorsión descrita por el director $\vec{n}(\vec{r})$ variable. Supongamos que un sistema deformado cumple las siguientes condiciones [16]:

1.- Las variaciones de \vec{n} son lentas a escala molecular:

$$a \nabla \vec{n} \ll 1,$$

lo cual no implica que \vec{n} sea prácticamente paralelo a una dirección fija.

2.- Las únicas fuerzas de consideración entre las moléculas son de corto alcance, con lo cual se desprecian algunos efectos eléctricos de largo alcance.

De acuerdo con la expresión (4.16), la energía libre por unidad de volumen de un fluido nemático incompresible que experimenta una deformación isotérmica, tiene la forma

$$F = F(n_i, \partial_j n_i).$$

Por lo que es posible desarrollar a F como una serie de potencias de la forma

$$F = k_{ij} \partial_j n_i + \frac{1}{2} k_{ijkl} \partial_j n_i \partial_m n_l,$$

en el cual se han despreciado términos de orden superior, ya que estamos considerando únicamente deformaciones infinitesimales. El desarrollo en serie de potencias, debe caracterizarse por ser una función par en \vec{n} , ya que \vec{n} y $-\vec{n}$ son indistinguibles; así como presentar sólo términos de la forma $(\nabla \times \vec{n})^2$ y $(\nabla \cdot \vec{n})^2$ y no términos lineales, los cuales no son invariantes bajo rotaciones. Puesto que las deformaciones están asociadas con los

cambios de la orientación del director, $\partial_j n_i$ puede apropiadamente denominarse tensor de deformaciones [44].

La densidad de energía libre puede ser escrita como [15] [16] [58]

$$F = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2, \quad (4.36)$$

expresión que recibe el nombre de energía libre de distorsión de Oseen-Frank. A su vez ésta puede reescribirse en la forma

$$F = \frac{1}{2} K_{\alpha\beta\gamma\delta} \partial_\beta n_\alpha \partial_\delta n_\gamma, \quad (4.37)$$

en la que

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta} = K_1 (\delta_{\alpha\delta} - n_\alpha n_\delta) (\delta_{\beta\gamma} - n_\beta n_\gamma) + K_2 \epsilon_{\alpha\beta\mu} \epsilon_{\gamma\delta\nu} n_\mu n_\nu + K_3 (\delta_{\alpha\gamma} - n_\alpha n_\gamma) n_\beta n_\delta.$$

La ecuación (4.36) es la fórmula fundamental de la teoría elástica para un nemático; y en la cual K_1 , K_2 y K_3 son las constantes elásticas de Frank [44]. Comunmente sus órdenes de magnitud son de 10^{-6} dinas ó 10^{-11} N, y para la mayoría de los nemáticos K_3 es la constante más grande como resultado de la forma calamítica de sus moléculas.

Las energías elásticas involucradas en las deformaciones de los nemáticos son bastante pequeñas, ya que sus moléculas únicamente giran y no se desplazan. De esta manera, se logra producir en ellos deformaciones que no es posible realizar en los sólidos ordinarios, como las mostradas en la figura 4.1; en la cual las deformaciones splay, twist y bend están representadas en la ecuación (4.36) por los términos que tienen como coeficientes las constantes elásticas K_1 , K_2 y K_3 respectivamente. Cabe mencionar que las deformaciones splay y bend necesariamente involucran flujos de cristal líquido, contrariamente al caso de la deformación twist.

4.2.3 Distorsiones producidas por Campos Externos

Condiciones a la frontera

Para estudiar a los cristales líquidos, se acostumbra confinarlos entre dos placas de vidrio, las cuales al recibir un tratamiento químico o mecánico previo, permiten que las moléculas del nemático cercanas a éstas puedan mantener una orientación específica y tan

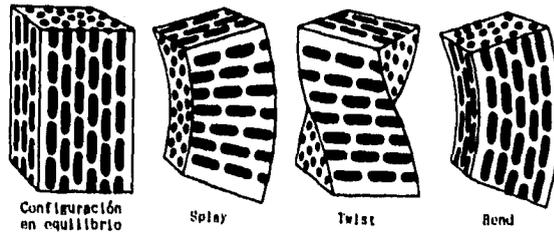


Figura 4.1: Los tres principales tipos de deformación, en un cristal líquido nemático.

firme, que ignoren la aplicación de un campo perturbativo externo. A tal preparación, se le conoce como condición de frontera de anclaje fuerte.

Dos tipos de condiciones de anclaje fuerte son las más utilizadas: la homeotrópica, en la que la dirección preferencial de las moléculas del nemático es perpendicular a las placas, y se impone al tratarlas químicamente; y la planar, que mantiene a las moléculas paralelas a las placas, lo cual se consigue al friccionar éstas en la dirección en la que se desea orientar a aquellas. Ambos tipos de condiciones se ilustran en la figura 4.2.

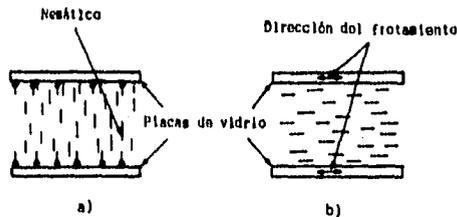


Figura 4.2: Dos clases de condiciones de anclaje fuerte: a) homeotrópica y b) planar.

Efecto Fredericksz

El método más simple para medir las tres constantes elásticas K_1 , K_2 y K_3 de un cristal líquido nemático, consiste en estudiar las deformaciones debidas a un campo magnético externo [43] [59]. La geometría se selecciona de tal manera que los efectos de

orientación del director inducidos por la presencia de un campo externo, rivalicen con la orientación del director impuesta por las superficies que están en contacto con el cristal líquido nemático. Para desarrollar una teoría estática de tales deformaciones, se utiliza la ecuación de equilibrio (4.26) en la cual la fuerza volumétrica externa de rotación G_i que se ejerce sobre el director, está dada por un campo magnético \vec{H} . Si χ_{\parallel} y χ_{\perp} son las susceptibilidades diamagnéticas principales por unidad de volumen paralela y perpendicular al director respectivamente, entonces

$$G_i = \chi_a H_j n_j H_i,$$

en donde $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. La deformación ocurre sólo si la intensidad del campo magnético sobrepasa cierto valor crítico H_c . Esto es lo que se conoce como efecto Fredericksz, y se ilustra en la figura 4.3. Puede demostrarse [15] que el valor crítico del campo magnético tiene la forma

$$H_c = \frac{\pi}{d} \left(\frac{K_i}{\chi_a} \right)^{1/2},$$

en la cual d es la separación entre las superficies que confinan al nemático, e $i = 1, 2, 3$. Las mediciones también pueden realizarse empleando campos eléctricos, o inclusive campos ópticos producidos por láseres [60].

Densidad de Energía Libre debida a Campos Externos

Dado que nuestro interés se centra en los efectos que produce un campo eléctrico homogéneo \vec{E} al actuar sobre una muestra de nemático, sólo mencionaremos la contribución de éste a la densidad de energía libre; siendo ésta

$$F_e = -\frac{1}{4\pi} \int_0^E \vec{D} \cdot d\vec{E}$$

en donde \vec{D} es el vector de desplazamiento. Tomando en cuenta que $D_j = \epsilon_{ij} E_j$ y que a su vez $\epsilon_{ij} = \epsilon_{\perp} \delta_{ij} + \epsilon_a n_i n_j$ tal como se indicó en la sección 2.3, se puede mostrar que

$$F_e = -\frac{1}{8\pi} \left[\epsilon_{\perp} |\vec{E}|^2 + \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 \right] \quad (4.38)$$

es la densidad de energía libre eléctrica.

4.2.4 Energía Total Libre de Helmholtz

Para tener una descripción completa del sistema se requiere que su densidad de energía libre de Helmholtz, además de considerar a las energías libres de distorsión F y

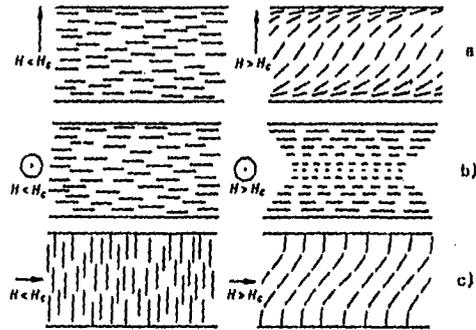


Figura 4.3: Efecto Freedericksz inducido por un campo magnético, en una muestra de nemático bajo condiciones de anclaje fuerte planar y homeotrópica. La transición produce las deformaciones: a) splay, b) twist y c) bend.

eléctrica F_e dadas por (4.37) y (4.38) respectivamente, contemple también a energía libre hidrodinámica $F_h = \frac{1}{2}\rho \vec{v}^2$ (donde ρ es la densidad de masa y \vec{v} la velocidad del flujo) que es la contribución hidrodinámica del flujo nemático. Despreciaremos los efectos producidos por el campo gravitatorio, ya que hemos supuesto ausencia de fuerzas volumétricas externas ($f_i = 0$). De esta manera, la energía libre total de Helmholtz del sistema toma la forma

$$F = \int_V (F_d + F_e + F_h) dV,$$

en donde V es el volumen de la muestra de nemático; ó también

$$F = F_d + F_e + F_h,$$

en la cual F_d , F_e y F_h son las energías libres de distorsión, eléctrica e hidrodinámica respectivamente. Explícitamente, la energía libre total está dada por

$$F = \int_V \left\{ \frac{1}{2} K_{\alpha\beta\gamma\delta} \partial_\beta n_\alpha \partial_\delta n_\gamma - \frac{1}{8\pi} \left[\epsilon_\perp |\vec{E}|^2 + \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 \right] + \frac{1}{2} \rho \vec{v}^2 \right\} dV. \quad (4.39)$$

4.3 Formulación Estocástica

Las ecuaciones nematodinámicas (4.34) y (4.35) deducidas hasta el momento, no contemplan a las fluctuaciones térmicas que resultan necesarias para describir los estados iniciales de un sistema, cuando es llevado a un estado inestable fuera de equilibrio mediante alguna perturbación. El efecto de las fluctuaciones térmicas en la hidrodinámica de los cristales líquidos puede ser introducido en las ecuaciones dinámicas a través de un modelo de Ginzburg-Landau generalizado y dependiente del tiempo, el cual está caracterizado por ecuaciones del tipo Langevin que incorporan los procesos reversibles básicos y los disipativos. Dado un conjunto de variables relevantes $\Phi_i(r_\alpha, t)$ y la función de energía libre total $F[\Phi_i(r_\alpha, t)]$ del sistema, las ecuaciones mencionadas anteriormente presentan el aspecto general siguiente [52]

$$\partial_t \Phi_i(\vec{r}^t, t) = V_i(\Phi) - L_{ij} \frac{\delta F(\Phi)}{\delta \Phi_j} + \xi_i(\vec{r}^t, t), \quad (4.40)$$

donde $V_i(\Phi)$ representa la contribución dinámica no disipativa; el segundo término cuantifica los procesos disipativos, siendo L_{ij} un conjunto de coeficientes generalizados de Onsager; y el término $\xi_i(\vec{r}^t, t)$ proporciona los efectos del ruido térmico gaussiano, debido a las fluctuaciones.

Puede asociársele una ecuación de Fokker-Planck a la expresión (4.40), si su término fluctuante satisface las relaciones de fluctuación disipación

$$\langle \xi_i(\vec{r}^t, t) \xi_j(\vec{r}^{t'}, t') \rangle = 2k_B T L_{ij} \delta(\vec{r}^t - \vec{r}^{t'}) \delta(t - t') \quad (4.41)$$

y el carácter no disipativo del término $V_i(\Phi)$ está dado por la condición

$$\int_V \frac{\delta}{\delta \Phi_i} \left\{ V_i(\Phi) \exp \left[-\frac{F(\Phi)}{k_B T} \right] \right\} dV = 0,$$

en la que k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

La solución estacionaria de la ecuación de Fokker-Planck asociada para la densidad de probabilidad $P_{eq}[\Phi]$ es

$$P_{eq}[\Phi] = N \exp \left[-\frac{F(\Phi)}{k_B T} \right],$$

en la cual N es una constante de normalización.

Con la finalidad de escribir las ecuaciones nematodinámicas hasta ahora obtenidas con la estructura de las ecuaciones (4.40), se requiere determinar que términos de ellas

son disipativos y cuales no. Ésto resulta más fácil al reescribirlas mediante operadores, obteniéndose [52]

$$d_t \Phi_i(\vec{r}, t) = A_{ij}(\Phi_i) \frac{\delta F(\Phi)}{\delta \Phi_j}, \quad (4.42)$$

donde $i = 1, \dots, 9$. El factor $\delta F(\Phi) / \delta \Phi_j$ denota las componentes del campo vectorial Φ_i que son

$$\Phi_i(r_i, t) = \Phi_i [n_i(r_i, t), v_i(r_i, t), u_i(r_i, t)],$$

y el operador A_{ij} posee una parte disipativa A_{ij}^D dada por

$$A_{ij}^D = -L_{ij} = \begin{vmatrix} I/\gamma & 0 & 0 \\ 0 & L & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

que tiene la propiedad $(A_{ij}^D)^\dagger = A_{ij}^D$, y otra no disipativa o reversible A_{ij}^R dada por

$$A_{ij}^R = \begin{vmatrix} 0 & \Gamma & 0 \\ -\Gamma & 0 & -I/\rho \\ 0 & I/\rho & 0 \end{vmatrix}$$

que satisface $(A_{ij}^R)^\dagger = -A_{ij}^R$. Cada elemento de la representación anterior corresponde a una matriz de 3×3 , siendo I la matriz unidad y donde la daga † denota la transpuesta conjugada de la matriz. Los tensores Γ_{ij} y L_{ij} son operadores que se definen como

$$\Gamma_{\beta\gamma}(\vec{n}) = \frac{1}{2\rho} \{ (\lambda + 1)n_\alpha \partial_\alpha \delta_{\beta\gamma} + (\lambda - 1)n_\alpha \partial_\beta \delta_{\alpha\gamma} \}, \quad (4.43)$$

$$L_{\beta\gamma}(\vec{n}) = \partial_\alpha M_{\alpha\beta\gamma\delta}(\vec{n}) \partial_\alpha, \quad (4.44)$$

donde

$$M_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{\rho^2} \{ 2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3)n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\delta + \nu_2(\delta_{\beta\delta} \delta_{\alpha\gamma} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) + (\nu_3 - \nu_2)(n_\alpha n_\gamma \delta_{\delta\beta} + n_\alpha n_\delta \delta_{\gamma\beta} + n_\beta n_\gamma \delta_{\delta\alpha} + n_\beta n_\delta \delta_{\gamma\alpha}) \}. \quad (4.45)$$

De esta manera, la nueva forma que adquieren las ecuaciones (4.34) y (4.35) es

$$d_t n_\beta = -\frac{1}{\gamma_1} \frac{\delta f}{\delta n_\beta} + \Gamma_{\beta\gamma}(\vec{n}) \frac{\delta f}{\delta v_\gamma}, \quad (4.46)$$

$$d_t v_\beta = L_{\beta\gamma}(\vec{n}) \frac{\delta f}{\delta v_\gamma} - \Gamma_{\beta\gamma}^+(\vec{n}) \frac{\delta f}{\delta n_\gamma} - \frac{1}{\rho} \frac{\delta f}{\delta u_\beta}, \quad (4.47)$$

$$d_t u_\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\delta F}{\delta v_\beta},$$

en donde recordemos que d_t denota la derivada material, y $\delta F/\delta n_\beta$, $\delta F/\delta v_\gamma$ y $\delta F/\delta u_\beta$ son las derivadas funcionales de la energía libre total de Helmholtz F .

En la representación dada por (4.46) y (4.47), los términos disipativos de las ecuaciones del director y de la velocidad del flujo, están dados por $-(1/\gamma_1)(\delta F/\delta n_\beta)$ y $L_{\beta\gamma}(\vec{n})\delta F/\delta v_\gamma$ respectivamente; los restantes, no lo son. Hemos por lo tanto, mediante esta nueva formulación, identificado a las ecuaciones que describen la evolución temporal del director y del flujo con la estructura de la ecuación (4.40); por consiguiente, resulta fácil ahora introducir en las ecuaciones nematodinámicas (4.42), los efectos de ruido producidos por las fluctuaciones, de la manera siguiente

$$d_t \Phi_i(\vec{r}, t) = A_{ij}(\Phi_i) \frac{\delta F(\Phi)}{\delta \Phi_j} + \eta_i(\vec{r}, t), \quad (4.48)$$

en donde el término fluctuante η_i está definido como

$$\eta_i(\vec{r}, t) = [\xi_\beta(\vec{r}, t), \partial_\alpha \Omega_{\alpha\beta}(\vec{r}, t), 0].$$

Las ecuaciones (4.48) escritas explícitamente, son

$$d_t n_\beta = -\frac{1}{\gamma_1} \frac{\delta F}{\delta n_\beta} + \Gamma_{\beta\gamma}(\vec{n}) \frac{\delta F}{\delta v_\gamma} + \xi_\beta(\vec{r}, t), \quad (4.49)$$

$$d_t v_\beta = L_{\beta\gamma}(\vec{n}) \frac{\delta F}{\delta v_\gamma} - \Gamma_{\beta\gamma}^+(\vec{n}) \frac{\delta F}{\delta n_\gamma} - \frac{1}{\rho} \frac{\delta F}{\delta u_\beta} + \partial_\alpha \Omega_{\alpha\beta}(\vec{r}, t), \quad (4.50)$$

$$d_t u_\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\delta F}{\delta v_\beta}, \quad (4.51)$$

en las cuales, los términos fluctuantes $\xi_\beta(\vec{r}, t)$ y $\partial_\alpha \Omega_{\alpha\beta}(\vec{r}, t)$ son fuentes de ruido blanco gaussiano que satisfacen el teorema de fluctuación disipación (semejante al de la expresión 4.41) dado a continuación

$$\langle \xi_\beta(\vec{r}, t) \xi_\gamma(\vec{r}', t') \rangle = \frac{2k_B T}{\gamma_1} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \delta_{\beta\gamma}, \quad (4.52)$$

$$\langle \partial_\alpha \Omega_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) [\partial_\delta \Omega_{\delta\gamma}(\vec{r}', t')] \rangle = -2k_B T L_{\beta\gamma} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'). \quad (4.53)$$

El sistema de ecuaciones (4.48), representa un conjunto cerrado de ecuaciones no lineales, en el cual las fluctuaciones se han incluido de manera sistemática. La fuente de ruido térmico contemplado no es la única que puede considerarse, ya que puede incorporarse en vez de ésta una externa impuesta al sistema a través de cierto parámetro de control, como lo es un campo eléctrico fluctuante [61].

Capítulo 5

Relajación Dieléctrica de un Cristal Líquido Nemático

A continuación describiremos el proceso de relajación dieléctrica de una película delgada de cristal líquido nemático confinada por placas de una geometría específica, al aplicársele un campo eléctrico de frecuencia variable. Para tal fin, emplearemos los desarrollos teóricos de los capítulos precedentes y consideraremos para una descripción más simple, el siguiente

5.1 Modelo

Considérese una capa delgada de nemático contenida entre dos placas dieléctricas paralelas entre sí y perpendiculares al eje z de un sistema de referencia cartesiano, como se muestra en la figura 5.1. Las placas están separadas por una distancia d y sus dimensiones transversales en las direcciones x y y son de longitud L (con $L \gg d$), de manera que el volumen del nemático es finito y de valor $V = L^2d$. Las moléculas del nemático tienen una configuración inicial homeotrópica

$$\vec{n}^d = (0, 0, 1)$$

y las condiciones en la frontera sobre las placas son de anclaje fuerte

$$\vec{n}^d = (x, y, \pm \frac{1}{2}d) = (0, 0, 1).$$

En ausencia de cualquier campo externo, el nemático mantendrá su orientación inicial \vec{n}^d ; sin embargo, si es excitado por un campo eléctrico externo, alterno, oblicuo

y que incide paralelamente al plano xz (figura 5.1), la orientación del director dentro de las placas variará como función de la posición y el tiempo, y se podrá describir por un campo director local $\vec{n}(\vec{r}, t)$. Supondremos que el campo está representado por una onda armónica y monocromática

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t, \quad (5.1)$$

en donde $\vec{E}_0 = E_{0x}\hat{i} + E_{0z}\hat{k}$ es la magnitud y dirección del campo eléctrico, y ω su frecuencia.

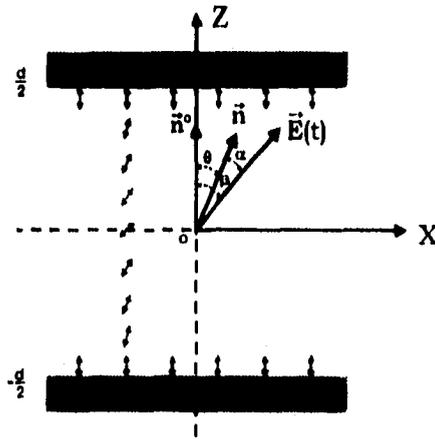


Figura 5.1: Representación esquemática del modelo empleado para un cristal líquido nemático.

Si la polarización del campo eléctrico es constante y permanece en el plano de incidencia, es razonable suponer que la reorientación de \vec{n} también tenga lugar en el plano xz ; por tanto,

$$\vec{n}(\vec{r}, t) = n_x(\vec{r}, t)\hat{i} + n_z(\vec{r}, t)\hat{k}.$$

Más aún, por simplicidad, se supondrá también que el proceso de reorientación de \vec{n} es espacialmente homogéneo a lo largo de las direcciones x y y , de manera que \vec{n} sea independiente de dichas coordenadas; de esta manera, podemos escribir

$$\vec{n} = \vec{n}(z, t).$$

Con las aproximaciones anteriormente señaladas, las componentes de \vec{n} se pueden describir por el ángulo de reorientación $\theta(z, t)$ que se mide con respecto a la orientación inicial (eje z),

$$\vec{n}(z, t) = \{\text{sen}\theta(z, t), 0, \text{cos}\theta(z, t)\}. \quad (5.2)$$

5.2 Ecuaciones Dinámicas Básicas

El proceso de reorientación completo es un proceso altamente no lineal. Es decir, se puede demostrar [13] que la ecuación que describe el comportamiento espacio-temporal de $\theta(z, t)$ en la celda es una ecuación no lineal de la forma

$$\gamma_1 \frac{\partial}{\partial t} \theta(z, t) = -K \frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta + \frac{\epsilon_a}{8\pi} [\text{sen}2\theta (|E_x|^2 - |E_z|^2) + (E_x E_x^* + E_z^* E_z) \text{cos}2\theta] = 0.$$

Aquí γ_1 es la viscosidad rotacional del nemático, K es el valor medio de su constante elástica y $\epsilon_a \equiv \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ es la anisotropía dieléctrica del fluido, en donde ϵ_{\parallel} y ϵ_{\perp} denotan respectivamente, sus constantes dieléctricas en direcciones paralela y perpendicular a \vec{n} . El asterisco en la ecuación anterior denota complejo conjugado.

Dado el carácter parcial y no lineal de la ecuación anterior, es claro que la descripción del proceso completo de reorientación es un problema difícil. Para resolver la ecuación de reorientación en este caso se tiene que recurrir a cálculos numéricos complicados, de manera que la simplicidad del modelo se pierde. Por esta razón restringiremos nuestra descripción a la etapa final del proceso. Más específicamente, linealizaremos la ecuación dinámica para el ángulo de reorientación alrededor del estado estacionario final en el que \vec{n} está alineado en promedio con el campo eléctrico \vec{E} .

Es un resultado experimental bien establecido que los efectos de reorientación dan lugar a un flujo hidrodinámico \vec{v} (contraflujo) el cual se acopla dinámicamente con el campo director. Puesto que en el estado final los contraflujos ya han relajado casi en su totalidad, los ignoraremos en la descripción dinámica. El estudio de la etapa final del proceso resulta más cómodo si se realiza mediante el ángulo α que describe la orientación de \vec{n} con respecto a la dirección fija de \vec{E} . El ángulo de orientación α está relacionado con el ángulo de reorientación θ por

$$\theta(z, t) = \beta - \alpha(z, t), \quad (5.3)$$

en donde β es el ángulo que forma \vec{E} con respecto al eje z (ver fig. 5.1).

Determinemos la forma que toman cada uno de los términos de la energía libre total (4.39), de acuerdo con la geometría específica del modelo. La energía de distorsión elástica (4.36), en la aproximación de constantes elásticas iguales $K = K_1 = K_2 = K_3$ se puede reescribir como

$$F_d = \frac{1}{2} K \int_V \left[(\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \right] dV,$$

o en la forma

$$F_d = \frac{1}{2} K \int_V \left[\left(\frac{\partial n_x}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial n_z}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial n_z}{\partial z} \right)^2 + (n_x^2 + n_z^2) \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} - \frac{\partial n_z}{\partial z} \right) \right] dV.$$

Al poner a las componentes (5.2) del vector director en términos del ángulo de orientación α mediante (5.3), y sustituyéndolas en la expresión anterior, obtenemos que ésta se reduce a

$$F_d = \frac{1}{2} K \int_V \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right)^2 dV.$$

La energía libre eléctrica (4.38), como función del ángulo de orientación α adquiere la forma

$$F_e = - \frac{|\vec{E}|^2}{8\pi} \int_V (\epsilon_{\perp} + \epsilon_a \cos^2 \alpha) dV.$$

La energía libre hidrodinámica se anula, debido a la ausencia de flujos hidrodinámicos en los estados próximos al estado final. Por consiguiente, la energía libre total queda dada por

$$F = \frac{1}{2} \int_V \left[K \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right)^2 - \frac{|\vec{E}|^2}{4\pi} (\epsilon_{\perp} + \epsilon_a \cos^2 \alpha) \right] dV.$$

Ahora bien, si consideramos a α pequeño ($\alpha \approx 0$); es decir, que el proceso está muy cerca de su estado final, entonces $\cos^2 \alpha \approx 1$ y la expresión anterior se convierte en

$$F = \frac{1}{2} \int_V \left[K \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right)^2 - \frac{|\vec{E}|^2}{4\pi} \epsilon_{\parallel} \right] dV, \quad (5.4)$$

que podemos también escribir en la forma

$$F = \int_V f dV,$$

en donde hemos redefinido a la densidad de energía libre total como

$$f = \frac{K}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right)^2 - \frac{|\vec{E}|^2}{8\pi} \epsilon_{\parallel}. \quad (5.5)$$

De esta manera, al tener presente la forma adquirida por la energía libre total (5.4) y las aproximaciones impuestas a la descripción del proceso, tenemos que las ecuaciones nematodinámicas estocásticas (4.49) a (4.51) se reducen a las expresiones

$$d_t n_x = -\frac{1}{\gamma_1} \frac{\delta F}{\delta n_x} + \xi_x(\vec{n}, t), \quad (5.6)$$

$$d_t n_z = -\frac{1}{\gamma_1} \frac{\delta F}{\delta n_z} + \xi_z(\vec{n}, t), \quad (5.7)$$

las cuales son ecuaciones estocásticas lineales respecto al director. Para especificarlas completamente es necesario calcular las derivadas funcionales de la energía libre total deducida, para lo cual emplearemos la regla de la cadena

$$\frac{\delta F}{\delta n_\beta} = \frac{\delta F}{\delta \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial n_\beta},$$

y la identidad de Lagrange [62]

$$\frac{\delta F}{\delta \alpha} = \frac{\partial f}{\partial \alpha} - \partial_\beta \frac{\partial f}{\partial (\partial_\beta \alpha)}. \quad (5.8)$$

Expresando a las componentes del vector (5.2) en términos de $\alpha(z, t)$ y β mediante la relación (5.3) y derivando respecto a α , la regla de la cadena bajo la suposición de que $\alpha \approx 0$ toma la forma

$$\frac{\delta F}{\delta n_x} = -\frac{1}{\cos \beta} \frac{\delta F}{\delta \alpha}, \quad (5.9)$$

$$\frac{\delta F}{\delta n_z} = \frac{1}{\operatorname{sen} \beta} \frac{\delta F}{\delta \alpha}. \quad (5.10)$$

Sustituyendo la densidad de energía (5.5) en la identidad de Lagrange, obtenemos

$$\frac{\delta F}{\delta \alpha} = -K \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \alpha^2} \right). \quad (5.11)$$

Nuevamente, expresando las componentes del vector (5.2) en términos de $\alpha(z, t)$ y β , derivándolas respecto al tiempo, y considerando también que $\alpha \approx 0$, obtenemos que las variaciones temporales de las componentes de \vec{n} podemos escribirlas en términos de la variación temporal del ángulo de orientación α en la forma

$$d_t n_x = -\dot{\alpha} \cos \beta, \quad (5.12)$$

$$d_t n_z = \dot{\alpha} \text{sen} \beta. \quad (5.13)$$

Sustituyendo (5.11) en (5.9) y (5.10), y éstas junto con (5.12) y (5.13) en las expresiones (5.6) y (5.7); así como multiplicando adecuadamente a las ecuaciones resultantes por $-\cos \beta$ y $\text{sen} \beta$, obtenemos finalmente la siguiente ecuación para el ángulo α

$$\dot{\alpha}(z, t) = \frac{2K}{\gamma_1} \left(\frac{\partial^2 \alpha(z, t)}{\partial z^2} \right) + \xi_z \text{sen} \beta - \xi_x \cos \beta, \quad (5.14)$$

expresión equivalente a las ecuaciones (5.6) y (5.7), que describe la evolución temporal de la reorientación que experimentan las moléculas del nemático, en términos del ángulo de orientación α .

5.2.1 Ecuación de Amplitud

Como se puede observar, la ecuación (5.14) es una ecuación diferencial parcial estocástica todavía muy difícil de resolver. Sin embargo, puede simplificarse de manera que se obtenga una ecuación diferencial ordinaria estocástica, del tipo Langevin [37] [63], conocida como ecuación de amplitud [52], la cual se resolverá proponiendo desarrollos de Fourier de las variables involucradas compatibles con las condiciones de frontera.

Resulta más sencillo proponer desarrollos de las variables en series de Fourier que satisfagan las condiciones de frontera del modelo. Así que escribiremos a la ecuación (5.14) como una ecuación para $\theta(z, t)$ a la cual le aplicaremos los desarrollos de Fourier de sus variables compatibles con las condiciones a la frontera, y a la ecuación resultante la escribiremos otra vez como una ecuación para $\alpha(z, t)$ usando la relación (5.3). Mediante la relación (5.3) y la ecuación (5.14), es posible obtener la siguiente ecuación diferencial parcial estocástica para θ

$$\dot{\theta}(z, t) = \frac{2K}{\gamma_1} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) + \xi_x \cos \beta - \xi_z \text{sen} \beta, \quad (5.15)$$

a la que aplicaremos los desarrollos en series de Fourier

$$\begin{aligned} \theta(z, t) &= \sum_{m=0}^{\infty} \theta_m(t) \cos \left[(2m+1) \frac{\pi z}{d} \right], \\ \xi_x(z, t) &= \sum_{m=0}^{\infty} \xi_{x,m}(t) \cos \left[(2m+1) \frac{\pi z}{d} \right], \\ \xi_z(z, t) &= \sum_{m=0}^{\infty} \xi_{z,m}(t) \cos \left[(2m+1) \frac{\pi z}{d} \right]. \end{aligned}$$

Al sustituir estas expresiones en la ecuación (5.15), obtenemos la ecuación de amplitud para θ

$$\dot{\theta}_m(t) = -\frac{1}{\tau}\theta_m(t) + \xi_{x,m}(t) \cos \beta - \xi_{z,m}(t) \operatorname{sen} \beta. \quad (5.16)$$

donde

$$\tau \equiv \frac{\gamma_1}{2K} \left[\frac{d}{(2m+1)\pi} \right]^2.$$

Puede observarse de la definición anterior, que el sistema se relaja más lentamente cuando $m = 0$. Considerando únicamente este modo (dado que es el predominante), la ecuación de amplitud mencionada se simplifica:

$$\dot{\theta}(t) = -\frac{1}{\tau}\theta(t) + \xi_x(t) \cos \beta - \xi_z(t) \operatorname{sen} \beta, \quad (5.17)$$

en donde

$$\tau \equiv \frac{\gamma_1}{2K} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2.$$

Si consideramos que la relación (5.3) es también válida para las amplitudes de Fourier de los modos correspondientes

$$\theta(t) = \beta - \alpha(t), \quad (5.18)$$

al sustituirla en la expresión (5.17), llegamos a una ecuación de amplitud para el ángulo α

$$\dot{\alpha}(t) = -\frac{1}{\tau}\alpha(t) + \frac{\beta}{\tau} + \eta(t), \quad (5.19)$$

en la que

$$\eta(t) = \xi_z(t) \operatorname{sen} \beta - \xi_x(t) \cos \beta$$

es el término estocástico de la ecuación de tipo Langevin para α , y puede mostrarse que satisface una relación de fluctuación-disipación semejante a (4.52):

$$\langle \eta(t) \eta^*(t') \rangle = 2 \frac{2K\beta T}{\gamma_1 V} \delta(t - t'). \quad (5.20)$$

5.2.2 Primer y Segundo Momentos

Nos interesa calcular los momentos primero y segundo de $\alpha(t)$, que serán de importancia más adelante. Para lo cual requerimos la solución general de la ecuación (5.19), para $\alpha(0)$ dada

$$\alpha(t) = \alpha(0) e^{-t/\tau} + \beta \left(1 - e^{-t/\tau} \right) + e^{-t/\tau} \int_0^t e^{-t'/\tau} \eta(t') dt'. \quad (5.21)$$

Al tomar promedios de la ecuación anterior sobre el ángulo de orientación α y el término estocástico η , y al considerar que $\langle \eta(t') \rangle = 0$, así como que $\alpha(0) = \langle \alpha(0) \rangle$ obtenemos el primer momento

$$\langle \alpha(t) \rangle = \beta - [\beta - \langle \alpha(0) \rangle] e^{-t/\tau}.$$

Elevando al cuadrado ambos miembros de la ecuación (5.21), tomando nuevamente promedios sobre el ángulo de orientación α y el término estocástico η , y utilizando el resultado (5.20), obtenemos el segundo momento

$$\begin{aligned} \langle \alpha^2(t) \rangle &= \beta^2 + \frac{2k_B T}{\gamma_1 V} \tau - 2\beta [\beta - \langle \alpha(0) \rangle] e^{-t/\tau} \\ &+ \left\{ [\beta - \langle \alpha(0) \rangle]^2 - \frac{2k_B T}{\gamma_1 V} \tau \right\} e^{-2t/\tau}. \end{aligned}$$

Puede demostrarse que el primer momento de la ecuación de amplitud en términos del ángulo θ , está dado por la expresión [64]

$$\langle \theta(t) \rangle = \frac{2d}{\pi^2} \sqrt{\frac{2k_B T}{VK}} e^{-t/\tau'},$$

en donde $\tau' \neq \tau$ y depende de los flujos producidos por la reorientación. Valuando a esta expresión en $t = 0$ y utilizando la relación (5.18), obtenemos que

$$\beta - \langle \alpha(0) \rangle = \frac{2d}{\pi^2} \sqrt{\frac{2k_B T}{VK}}.$$

Si hacemos

$$\begin{aligned} A_0 &\equiv \frac{2d}{\pi^2} \sqrt{\frac{2k_B T}{VK}}, \\ A_1 &\equiv \frac{2k_B T}{\gamma_1 V} \tau, \end{aligned}$$

entonces, los primero y segundo momentos quedarán dados como

$$\langle \alpha(t) \rangle = \beta - A_0 e^{-\tau_1 t}, \quad (5.22)$$

$$\langle \alpha^2(t) \rangle = (\beta^2 + A_1) - 2\beta A_0 e^{-\tau_1 t} + (A_0^2 - A_1) e^{-\tau_2 t}, \quad (5.23)$$

en donde $\tau_1 = 1/\tau$ y $\tau_2 = 2/\tau$.

5.3 Función de Relajación Dieléctrica

Como se mencionó en la sección 2.3.1, un campo eléctrico o magnético puede orientar una solución nemática compuesta por moléculas alargadas y rígidas. En general el momento dipolar $\vec{\mu}$ de esta solución anisotrópica, consta de un momento dipolar permanente $\vec{\mu}_p$ y otro inducido $\vec{\mu}_i$. El dipolo permanente siempre es paralelo a la dirección \vec{u} del eje largo de la molécula, mientras que el inducido se escribe en términos de la polarizabilidad como

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_i &= \alpha_{\parallel} (\vec{u} \cdot \vec{E}) \vec{u} + \alpha_{\perp} \left[\vec{E} - (\vec{u} \cdot \vec{E}) \vec{u} \right] \\ &= \left[\frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} \vec{1} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \left(\vec{u} \vec{u} - \frac{\vec{1}}{3} \right) \right] \cdot \vec{E} \equiv \vec{\alpha} \cdot \vec{E},\end{aligned}$$

de modo que

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_p + \vec{\mu}_i = \mu \vec{u} + \vec{\alpha} \cdot \vec{E},$$

siendo μ la magnitud del momento dipolar permanente.

Dentro de la teoría de Doi y Edwards [65], el vector \vec{u} que aparece en la ecuación anterior se interpreta como un vector unitario tangente a la dirección de la cadena polimérica. En el caso bajo consideración en el que las cadenas poliméricas se identifican con las cadenas poliméricas alargadas, es claro que el campo director \vec{n} describe la dirección del eje principal de las moléculas (eje óptico). Esto sugiere identificar a \vec{u} con el vector director. Debe enfatizarse que esta identificación permite entonces expresar al momento dipolar inducido $\vec{\mu}_i$ en términos de una densidad de polarizabilidad $\vec{\alpha}$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{\perp} \delta_{ij} + \Delta\alpha n_i n_j, \quad (5.24)$$

en donde $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. Entonces α_{ij} es una densidad local de polarizabilidad, y por lo tanto una cantidad macroscópica al igual que \vec{n} . Esta hipótesis nos permitirá calcular los momentos dipolares y su evolución temporal en términos de la dinámica estocástica del campo director discutida en los capítulos anteriores. Como veremos en lo que resta de este capítulo, ésto a su vez permitirá describir la respuesta dieléctrica de la celda nemática.

La orientación de los cristales líquidos de moléculas alargadas puede ser estudiada al describir la dinámica de \vec{n} . Comúnmente la cantidad que es medida en experimentos de relajación dieléctrica, es el valor promedio del momento dipolar total $\vec{\mu}(t)$ sobre la distribución de ángulos de reorientación

$$\langle \mu_i(t) \rangle = \mu \langle n_i(t) \rangle + \langle \alpha_{ij}(t) \rangle E_j(t), \quad (5.25)$$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

con $i, j = x, z$.

Mediante el empleo de la relación (5.24) para el tensor α_{ij} , el promedio del momento dipolar $\langle \vec{\mu}(t) \rangle$ puede ser expresado en términos de los promedios del vector director $\langle n_i(t) \rangle$ y $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ en la forma

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \mu \langle n_x(t) \rangle + \alpha_{\perp} E_x(t) +$$

$$\Delta\alpha \{ \langle n_x(t)n_x(t) \rangle E_x(t) + \langle n_z(t)n_x(t) \rangle E_z(t) \} \quad (5.26)$$

$$\langle \mu_z(t) \rangle = \mu \langle n_z(t) \rangle + \alpha_{\perp} E_z(t) +$$

$$\Delta\alpha \{ \langle n_z(t)n_x(t) \rangle E_x(t) + \langle n_z(t)n_z(t) \rangle E_z(t) \}. \quad (5.27)$$

Los promedios $\langle n_i(t) \rangle$ y $\langle n_i(t)n_j(t) \rangle$ podemos escribirlos como funciones del primer y segundo momentos del ángulo α , al poner a las componentes de la relación (5.2) en términos de este ángulo, desarrollando en series de potencias hasta segundo orden, y tomando promedios. De esta manera se obtiene

$$\langle n_{\nu}(t) \rangle = B_{\nu 1} \{ \langle \alpha(t) \rangle, \langle \alpha^2(t) \rangle \},$$

$$\langle n_{\nu}(z, t)n_{\nu}(z, t) \rangle = B_{\nu 2} \{ \langle \alpha(t) \rangle, \langle \alpha^2(t) \rangle \},$$

$$\langle n_{\nu}(z, t)n_z(z, t) \rangle = \langle n_z(z, t)n_x(z, t) \rangle = B_{\nu 3} \{ \langle \alpha(t) \rangle, \langle \alpha^2(t) \rangle \},$$

en donde $\nu = x, z$; e $i = 1, 2, 3$. Los términos $B_{\nu i} \{ \langle \alpha(t) \rangle, \langle \alpha^2(t) \rangle \}$ dependen también del ángulo β de incidencia del campo eléctrico alterno, tal como se muestra en el apéndice.

Sustituyendo las expresiones anteriores en las ecuaciones (5.26) y (5.27), se encuentra que éstas dependen explícitamente de los momentos primero y segundo del ángulo de reorientación α ; es decir

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \mu B_{x1}(t) + [\alpha_{\perp} + \Delta\alpha B_{x2}(t)] E_x(t) + \Delta\alpha B_{x3}(t) E_z(t), \quad (5.28)$$

$$\langle \mu_z(t) \rangle = \mu B_{z1}(t) + \Delta\alpha B_{z3}(t) E_x(t) + [\alpha_{\perp} + \Delta\alpha B_{z2}(t)] E_z(t). \quad (5.29)$$

Por otra parte, como se discutió en la sección 3.4, la función de relajación dieléctrica está dada por la expresión

$$\frac{\epsilon_{ij}(\omega) - \epsilon_{ij}(\infty)}{\epsilon_{ij}(0) - \epsilon_{ij}(\infty)} = 1 - i\omega \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \psi_{ij}(t), \quad (5.30)$$

en donde ω es la frecuencia del campo alterno incidente, y $\psi_{ij}(t)$ es la función de relajación normalizada que se definió como

$$\psi_{ij}(t) \equiv \frac{\langle \mu_i(t) \mu_j(0) \rangle}{\langle \mu_i(0) \mu_j(0) \rangle}, \quad (5.31)$$

en la cual $\mu_i(t)$ es el momento dipolar eléctrico del sistema promediado en la dirección i , y los paréntesis angulares denotan el promedio en el equilibrio. La función de correlación del dipolo eléctrico está definida en términos del promedio del momento dipolar como

$$\langle \mu_i(t) \mu_j(0) \rangle \equiv \left\langle \mu_i(0) \langle \mu_j(t) \rangle_{\mu_i(0)} \right\rangle^{eq}. \quad (5.32)$$

Al sustituir los momentos de α (ecs. 5.22 y 5.23) en las relaciones (5.28) y (5.29), y con el empleo de la definición (5.32), se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \mu_y(t) \mu_z(0) \rangle &= F_{yx1} + F_{yx2} e^{-\tau_1 t} - F_{yx3} e^{-\tau_2 t} + F_{yx4} \cos \omega t + \\ &F_{yx5} e^{-\tau_1 t} \cos \omega t + F_{yx6} e^{-\tau_2 t} \cos \omega t, \end{aligned} \quad (5.33)$$

$$\begin{aligned} \langle \mu_y(t) \mu_x(0) \rangle &= F_{yx1} + F_{yx2} e^{-\tau_1 t} - F_{yx3} e^{-\tau_2 t} + F_{yx4} \cos \omega t - \\ &F_{yx5} e^{-\tau_1 t} \cos \omega t + F_{yx6} e^{-\tau_2 t} \cos \omega t, \end{aligned} \quad (5.34)$$

en donde los coeficientes $F_{\nu\mu i}$ con $\nu, \mu = x, z$, e $i = 1, \dots, 6$, dependen de los parámetros materiales del nemático, de la geometría del modelo, de la magnitud del campo eléctrico aplicado y del ángulo de incidencia del mismo; tal como se puede observar al final del apéndice. Atención especial merecen los factores $F_{\nu\mu 4} \cos \omega t$, $\nu, \mu = x, z$, de las expresiones anteriores, en las que puede observarse que los términos de decaimiento (aquellos que tienen como factor una exponencial) representan la reacción que experimenta el sistema por la acción producida del campo eléctrico; es decir, cuantifican el tiempo que le lleva al sistema regresar a su estado de equilibrio, tras ser perturbado por la presencia del campo. Esta información aparece contenida en τ_1 y τ_2 . Por otra parte, estos términos no describen el proceso de reorientación de las moléculas del nemático puesto que a medida que aumenta la frecuencia ω del campo y específicamente cuando $\omega > \tau_i$ con $i = 1, 2$, las moléculas del medio no podrán oscilar tan rápidamente, de manera que no seguirán al campo, ya que τ_1 y τ_2 son menores; por consiguiente, las moléculas ignorarán a un campo eléctrico con esta frecuencia, y se comportarán sólo como si estuvieran sometidas por la acción de un campo eléctrico constante. Es por esta razón que dichos términos carecen de relevancia en la descripción física de nuestro sistema, de manera que serán eliminados.

De esta manera, las funciones de relajación normalizadas (5.31) obtenidas de las ecuaciones (5.33) y (5.34), están dadas como

$$\begin{aligned} \psi_{\nu x}(t) = & G_{\nu x1} + G_{\nu x2} e^{-\tau_1 t} - G_{\nu x3} e^{-\tau_2 t} + \\ & G_{\nu x5} e^{-\tau_1 t} \cos \omega t + G_{\nu x6} e^{-\tau_2 t} \cos \omega t, \end{aligned} \quad (5.35)$$

$$\begin{aligned} \psi_{\nu z}(t) = & G_{\nu z1} + G_{\nu z2} e^{-\tau_1 t} - G_{\nu z3} e^{-\tau_2 t} - \\ & G_{\nu z5} e^{-\tau_1 t} \cos \omega t + G_{\nu z6} e^{-\tau_2 t} \cos \omega t, \end{aligned} \quad (5.36)$$

en donde $\nu = x, z$; y se han definido los coeficientes $G_{\nu\mu i} = F_{\nu\mu i} / (\mu_\nu(0)\mu_\mu(0))$ con $\mu = x, z$, e $i = 1, \dots, 6$.

Al sustituir las expresiones anteriores en la relación (5.30), tenemos que la función de correlación dada por las ecuaciones (5.35) y (5.36) es esencialmente el producto de una función exponencial por un armónico. Esta forma está de acuerdo con la asumida por Kubo et al [66], en su teoría de respuesta lineal de la relajación dieléctrica de soluciones con moléculas polares. Suponiendo que $\epsilon_{\mu\nu}(\omega) = \epsilon'_{\mu\nu}(\omega) - i\epsilon''_{\mu\nu}(\omega)$, obtenemos la parte real e imaginaria del tensor de permitividad eléctrica para las funciones de relajación normalizadas $\psi_{xx}(t)$ y $\psi_{zz}(t)$

$$\tilde{\epsilon}'_{\nu x}(\omega) = -\frac{G_{\nu x2} \omega^2}{\tau_1^2 + \omega^2} + \frac{G_{\nu x3} \omega^2}{\tau_2^2 + \omega^2} - \frac{G_{\nu x5} \omega^2}{\tau_1^2 + 4\omega^2} - \frac{G_{\nu x6} \omega^2}{\tau_2^2 + 4\omega^2}, \quad (5.37)$$

$$\tilde{\epsilon}''_{\nu x}(\omega) = \frac{G_{\nu x2} \omega \tau_1}{\tau_1^2 + \omega^2} - \frac{G_{\nu x3} \omega \tau_2}{\tau_2^2 + \omega^2} + \frac{G_{\nu x5} \frac{\omega}{\tau_1} (\tau_1^2 + 2\omega^2)}{\tau_1^2 + 4\omega^2} + \frac{G_{\nu x6} \frac{\omega}{\tau_2} (\tau_2^2 + 2\omega^2)}{\tau_2^2 + 4\omega^2}, \quad (5.38)$$

y para las funciones de relajación normalizadas $\psi_{xx}(t)$ y $\psi_{zz}(t)$

$$\tilde{\epsilon}'_{\nu z}(\omega) = -\frac{G_{\nu z2} \omega^2}{\tau_1^2 + \omega^2} + \frac{G_{\nu z3} \omega^2}{\tau_2^2 + \omega^2} + \frac{G_{\nu z5} \omega^2}{\tau_1^2 + 4\omega^2} - \frac{G_{\nu z6} \omega^2}{\tau_2^2 + 4\omega^2}, \quad (5.39)$$

$$\tilde{\epsilon}''_{\nu z}(\omega) = \frac{G_{\nu z2} \omega \tau_1}{\tau_1^2 + \omega^2} - \frac{G_{\nu z3} \omega \tau_2}{\tau_2^2 + \omega^2} - \frac{G_{\nu z5} \frac{\omega}{\tau_1} (\tau_1^2 + 2\omega^2)}{\tau_1^2 + 4\omega^2} + \frac{G_{\nu z6} \frac{\omega}{\tau_2} (\tau_2^2 + 2\omega^2)}{\tau_2^2 + 4\omega^2}, \quad (5.40)$$

en donde se ha definido a las permitividades eléctricas normalizadas real $\tilde{\epsilon}'_{\mu\nu}(\omega)$ e imaginaria

$\tilde{\epsilon}''_{\mu\nu}(\omega)$ como

$$\tilde{\epsilon}'_{\mu\nu}(\omega) = \frac{\epsilon'_{\mu\nu}(\omega) - \epsilon_{\mu\nu}(0)}{\epsilon_{\mu\nu}(0) - \epsilon_{\mu\nu}(\infty)} + G_{\nu\mu 1},$$

$$\tilde{\epsilon}''_{\mu\nu}(\omega) = \frac{\epsilon''_{\mu\nu}(\omega)}{\epsilon_{\mu\nu}(0) - \epsilon_{\mu\nu}(\infty)},$$

dado que el término $G_{\nu\mu}$ es independiente de la frecuencia ω del campo eléctrico, y donde $\nu, \mu = x, z$.

Ya se ha mencionado que las evidencias experimentales indican que las desviaciones al comportamiento de Debye que muestran los sistemas líquido cristalinos nemáticos, se presentan en la componente de la permitividad eléctrica perpendicular $\epsilon_{\perp}(\omega)$ al campo director de estos sistemas. Puesto que nuestro interés radica en proporcionar una descripción teórica de este hecho, por simplicidad se considerará un ángulo β de polarización del campo eléctrico aplicado, lo suficientemente grande, de manera que $\epsilon_{\perp}(\omega)$ esté prácticamente relacionada con la componente $\epsilon_{zz}(\omega)$ del tensor complejo de permitividad eléctrica.

5.4 Diagrama Cole-Cole

Pasaremos a continuación a obtener el diagrama Cole-Cole de un cristal líquido nemático, así como sus gráficas de la parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica como funciones de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Particularmente restringiremos nuestro estudio al cristal líquido nemático p-azoxianisol (PAA), dado que fué en el que se encontró la información completa necesaria para nuestra descripción. Los parámetros materiales del PAA a la temperatura de 395 K útiles en el modelo son:

Parámetros Materiales del P-azoxianisol (PAA)

Coefficiente de viscosidad rotacional γ_1	$6.8 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$	[58] [16]
Momento dipolar μ	$7.4 \times 10^{-30} \text{ C m}$	[58] [15] [67]
Coefficiente promedio de elasticidad K	$9.43 \times 10^{-12} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$	[16]
Polarizabilidad paralela α_{\parallel}	$5.90588 \times 10^{-40} \text{ F m}^2$	[58] [34]
Polarizabilidad perpendicular α_{\perp}	$1.99224 \times 10^{-40} \text{ F m}^2$	[58] [34]
Permitividad paralela ϵ_{\parallel}	$4.9036 \times 10^{-11} \frac{\text{C}^2}{\text{N m}^2}$	
Permitividad perpendicular ϵ_{\perp}	$5.0488 \times 10^{-11} \frac{\text{C}^2}{\text{N m}^2}$	

Los parámetros debidos a la geometría del modelo que se utilizaron fueron: la separación de las placas $d = 10^{-5} \text{ m}$ y el volumen ocupado por el nemático $V = 10^{-9} \text{ m}^3$. El campo eléctrico alterno utilizado se consideró que incide con un ángulo $\beta = \pi/3 \text{ rad}$ (60°) y con una magnitud $E = 10^{10} \frac{\text{V}}{\text{m}}$; valor que supera al valor crítico del campo

$E_c = 2.838 \times 10^6 \frac{V}{m}$ necesario para que se produzca el efecto Fredericksz en el nemático empleado. Para el nemático en consideración tenemos que $\tau_1 = 273.7316 \text{ s}^{-1}$ y $\tau_2 = 547.473 \text{ s}^{-1}$.

Al determinar los valores de los coeficientes $G_{\nu\mu i}$, con $\mu, \nu = x, z$ e $i = 2, \dots, 6$ de las ecuaciones (5.37) y (5.40) mediante los valores numéricos anteriores, se obtiene que $G_{xzi} = G_{zxi}$ y $G_{zxi} = G_{zxi}$ lo cual implica que $\psi_{xz}(t) = \psi_{zx}(t)$, y que $\psi_{zz}(t) = \psi_{zz}(t)$. Las gráficas que describen para el PAA el comportamiento de las partes real $\bar{\epsilon}'_{zz}(\omega)$ e imaginaria $\bar{\epsilon}''_{zz}(\omega)$ de la componente zz normalizada del tensor complejo de permitividad eléctrica como funciones de la frecuencia ω , así como su correspondiente diagrama Cole-Cole, se ilustran en las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 respectivamente.

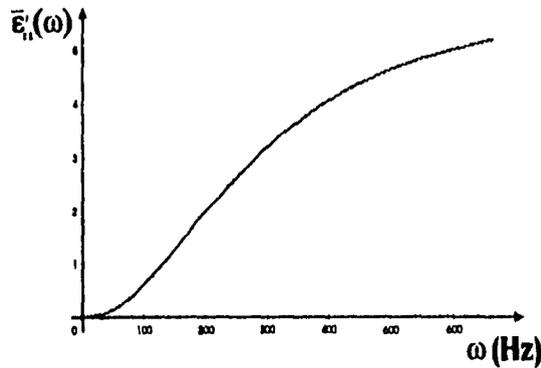


Figura 5.2: Comportamiento de la parte real de la componente $\epsilon_{zz}(\omega)$ como función de la frecuencia, del tensor complejo de permitividad eléctrica, correspondiente al nemático PAA.

5.5 Discusión

Enfatizaremos a continuación, algunas características de los resultados que se han obtenido hasta el momento en este capítulo:

Las expresiones dadas para el primer y segundo momentos del ángulo de orientación α (ecs. 5.22 y 5.23), presentan más de un tiempo de relajación. A partir del

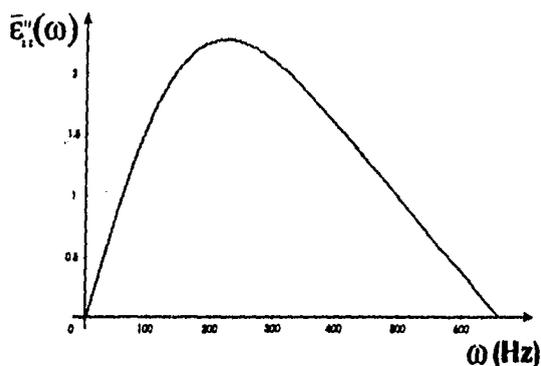


Figura 5.3: Comportamiento de la parte imaginaria de la componente $\epsilon_{22}(\omega)$ como función de la frecuencia, del tensor complejo de permitividad eléctrica, correspondiente al nemático PAA.

conocimiento de esta información, ya se puede inferir que nuestro modelo no se comportará como lo predice la teoría de Debye. Es bien cierto que sólo obtuvimos dos tiempos de relajación porque únicamente hicimos desarrollos de potencias de las componentes del vector director (ec.5.2) en términos del ángulo de orientación α sólo hasta segundo orden, de manera que parece probable obtener tantos tiempos de relajación como los órdenes en que se desarrollen en series de potencias las componentes del vector director mencionadas.

Hemos obtenido para el nemático p-azoxianisol (PAA), un diagrama Cole-Cole (fig. 5.4) correspondiente a la componente de la permitividad eléctrica perpendicular al campo director, que se desvía de un semicírculo. Dicho diagrama, se presenta adicionalmente junto con un diagrama Cole-Cole correspondiente a un sistema que se comporta de acuerdo con la teoría de Debye (indicado por un semicírculo). Esto nos permite establecer, aunque sea de manera cualitativa, una comparación entre ambos sistemas y poder así ilustrar lo alejado que se encuentra el nemático en consideración de comportarse como lo predice la teoría de Debye.

La gráfica correspondiente a la parte imaginaria de la permitividad eléctrica como función de la frecuencia (fig. 5.3) como es bien sabido, está asociada con la pérdida

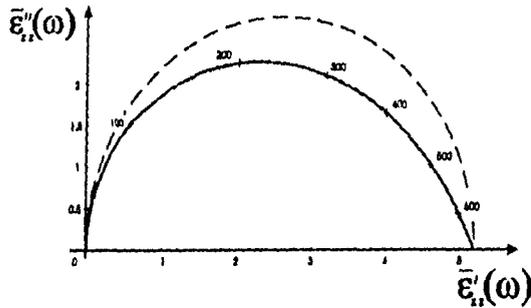


Figura 5.4: Diagrama Cole-Cole del p-azoxianisol (PAA), correspondiente a la componente de la permitividad eléctrica perpendicular al campo director ϵ_{\perp} , y que asociamos con la componente $\epsilon_{zz}(\omega)$ del tensor complejo de permitividad eléctrica.

dieléctrica. Puede observarse que dicha pérdida es máxima sólo cuando la frecuencia del campo alcanza un cierto valor específico.

Debe resaltarse que los cálculos de la permitividad dieléctrica y del diagrama Cole-Cole correspondientes, contienen contribuciones en la componente zz normalizada del tensor complejo de permitividad eléctrica, que son independientes del campo, proporcionales al campo o de potencias superiores al mismo. Estrictamente, este es un resultado que va más allá de los límites de validez de la teoría de respuesta lineal que está implícita en la ecuación (5.30). Sin embargo, los resultados dados por las ecuaciones (5.37) a (5.40) en las que algunos de los coeficientes son funciones del campo y están dados en el apéndice, son del tipo de los resultados que predicen algunas teorías moleculares [65] [68] [69] [70]. Efectivamente, de la teoría de Doi y Edwards se puede demostrar que el índice de refracción y en consecuencia la permitividad dieléctrica, son un efecto de segundo orden en el campo aplicado (ver referencia [65] secc. 8.5.3).

Podemos realizar la descripción del comportamiento de otros sistemas líquido cristalinos nemáticos durante la etapa final del proceso de relajación dieléctrica, si se conocen sus parámetros materiales que se requieren en nuestro formalismo teórico, tales como los que se utilizaron para el p-azoxianisol (PAA).

Conclusiones

El tratamiento que se ha realizado de la relajación dieléctrica en cristales líquidos nemáticos dentro de las limitaciones del presente trabajo de investigación, proporciona algunas contribuciones nuevas al estudio de dicho fenómeno, como son las siguientes:

Generalmente las descripciones de la relajación dieléctrica se realizan en forma determinista basadas en una aproximación de campo medio que desprecia inhomogeneidades espaciales y fluctuaciones térmicas, tal como se mencionó en la introducción general. Precisamente en este trabajo se toman en cuenta las fluctuaciones térmicas inherentes al proceso de reorientación de las moléculas del nemático, que tiene lugar durante el proceso de relajación dieléctrica del mismo.

La introducción de las fluctuaciones térmicas, proporciona una descripción más completa del fenómeno de la relajación dieléctrica en un cristal líquido nemático y permite introducir algunos métodos de la mecánica estadística fuera de equilibrio escasamente empleados en la descripción de la dinámica de estos sistemas, como lo son las funciones de correlación de equilibrio.

Una de las aportaciones originales de este trabajo estriba en haber proporcionado una expresión analítica de la función de relajación dieléctrica para una película de cristal líquido nemático confinada entre dos placas dieléctricas paralelas y bajo la acción de un campo eléctrico alterno, que describe las etapas finales de su orientación y a su vez permite la descripción de las contribuciones que la desvían de la ecuación de Debye.

Debe enfatizarse que la hipótesis clave que permitió realizar lo anterior, consistió en identificar a la dirección del eje de moléculas de cadenas poliméricas \vec{n} que es una cantidad microscópica, con el vector director \vec{n} que es una variable hidrodinámica. Esto permitió

calcular el momento dipolar $\vec{\mu}$ en función de la dinámica del vector director \vec{n} , y poder así realizar una descripción hidrodinámica de la relajación dieléctrica de los cristales líquidos. Esta hipótesis realmente resulta novedosa ya que permite obtener el momento dipolar y su correlación en equilibrio, en términos de la dinámica estocástica del vector director. El establecerla, se sugiere de las características de la teoría microscópica desarrollada por Doi y Edwards para las soluciones nemáticas poliméricas. Por otra parte, los resultados obtenidos en esta investigación nos inducen a pensar que la hipótesis es correcta.

Podemos describir el comportamiento de otros sistemas líquido cristalinos sabiendo de antemano sus parámetros materiales; no obstante, existen pocos experimentos diseñados para estudiar el proceso de relajación dieléctrica en sus últimas etapas (que son los estados considerados en este trabajo), por lo que no pueden compararse directamente los resultados obtenidos con experimentos. A pesar de esto, del conocimiento que se tiene de algunas evidencias experimentales podemos realizar una comparación cualitativa con los resultados obtenidos teóricamente, lo cual nos permite afirmar que nuestro trabajo es confiable; asimismo, la concordancia que muestran éstos con las predicciones teóricas de Doi y Edwards para la birrefringencia en dieléctricos también nos sugiere lo mismo.

Resumiendo, el presente trabajo de investigación resulta un esfuerzo por explicar el alejamiento al comportamiento de Debye que muestran los cristales líquidos nemáticos termotrópicos de bajo peso molecular. Podemos afirmar que la descripción de las correlaciones orientacionales de largo alcance de sus moléculas dada en términos de la dinámica estocástica de la orientación de las mismas, muestra cómo se desvían estos sistemas del comportamiento de Debye.

Apéndice

Relación de términos definidos durante los desarrollos algebraicos, y que dependen de los parámetros materiales del nemático en consideración, de la magnitud del campo eléctrico empleado y de su ángulo de incidencia, así como de cantidades geométricas del modelo.

$$B_{x1}(t) \equiv B_{x1} \left[\langle \alpha(t) \rangle, \langle \alpha^2(t) \rangle \right] = \text{sen} \beta - \cos \beta \langle \alpha(t) \rangle - \frac{1}{2!} \text{sen} \beta \langle \alpha^2(t) \rangle,$$

$$B_{x2}(t) \equiv B_{x2} \left[\langle \alpha(t) \rangle, \langle \alpha^2(t) \rangle \right] = \text{sen}^2 \beta - 2 \text{sen} \beta \cos \beta \langle \alpha(t) \rangle + (\cos^2 \beta - \text{sen}^2 \beta) \langle \alpha^2(t) \rangle,$$

$$B_{z1}(t) \equiv B_{z1} \left[\langle \alpha(t) \rangle, \langle \alpha^2(t) \rangle \right] = \cos \beta + \text{sen} \beta \langle \alpha(t) \rangle - \frac{1}{2!} \cos \beta \langle \alpha^2(t) \rangle,$$

$$B_{z2}(t) \equiv B_{z2} \left[\langle \alpha(t) \rangle, \langle \alpha^2(t) \rangle \right] = \cos^2 \beta + 2 \cos \beta \text{sen} \beta \langle \alpha(t) \rangle + (\text{sen}^2 \beta - \cos^2 \beta) \langle \alpha^2(t) \rangle.$$

$$B_{r3}(t) \equiv B_{r3} \left[\langle \alpha(t) \rangle, \langle \alpha^2(t) \rangle \right] = B_{r3}(t) \equiv B_{r3} \left[\langle \alpha(t) \rangle, \langle \alpha^2(t) \rangle \right] \\ = \cos \beta \text{sen} \beta + (\text{sen}^2 \beta - \cos^2 \beta) \langle \alpha(t) \rangle - 2 \text{sen} \beta \cos \beta \langle \alpha^2(t) \rangle;$$

$$H_{x1} \equiv B_{x1}(0), \quad B_{x2} \equiv B_{x2}(0), \quad B_{x3} \equiv B_{x3}(0),$$

$$H_{z1} \equiv B_{z1}(0), \quad B_{z2} \equiv B_{z2}(0), \quad B_{z3} \equiv B_{z3}(0).$$

También se ha definido

$$C_x \equiv \mu B_{z1} + E[\alpha_{\perp} \operatorname{sen} \beta + \Delta \alpha (B_{z2} \operatorname{sen} \beta + B_{z1} \cos \beta)],$$

$$C_z \equiv \mu B_{z1} + E[\alpha_{\perp} \cos \beta + \Delta \alpha (B_{z2} \cos \beta + B_{z3} \operatorname{sen} \beta)];$$

$$D'_{z1} = \operatorname{sen} \beta - \beta \cos \beta - \frac{1}{2!} \operatorname{sen} \beta (\beta^2 + A_1),$$

$$D''_{z1} = A_0 (\cos \beta + \beta \operatorname{sen} \beta),$$

$$D'''_{z1} = \frac{1}{2!} \operatorname{sen} \beta (A_0^2 - A_1),$$

$$D'_{z2} = \operatorname{sen}^2 \beta - 2\beta \operatorname{sen} \beta \cos \beta + (\beta^2 + A_1)(\cos^2 - \operatorname{sen}^2 \beta),$$

$$D''_{z2} = 2A_0 [\operatorname{sen} \beta \cos \beta - \beta(\cos^2 - \operatorname{sen}^2 \beta)],$$

$$D'''_{z2} = (A_0^2 - A_1)(\cos^2 - \operatorname{sen}^2 \beta),$$

$$D'_{z3} = \operatorname{sen} \beta \cos \beta + \beta(\operatorname{sen}^2 - \cos^2 \beta) - 2\operatorname{sen} \beta \cos \beta (\beta^2 + A_1),$$

$$D''_{z3} = A_0 (4\beta \operatorname{sen} \beta \cos \beta - \operatorname{sen}^2 + \cos^2 \beta),$$

$$D'''_{z3} = 2\operatorname{sen} \beta \cos \beta (A_0^2 - A_1);$$

$$D'_{z1} = \cos \beta + \beta \operatorname{sen} \beta - \frac{1}{2!} \cos \beta (\beta^2 + A_1),$$

$$D''_{z1} = A_0 (\beta \cos \beta - \operatorname{sen} \beta),$$

$$D'''_{z1} = \frac{1}{2!} \cos \beta (A_0^2 - A_1),$$

$$D'_{z2} = \cos^2 \beta + 2\beta \cos \beta \operatorname{sen} \beta + (\beta^2 + A_1)(\operatorname{sen}^2 \beta - \cos^2 \beta),$$

$$D''_{z2} = 2A_0 [\cos \beta \operatorname{sen} \beta + \beta(\operatorname{sen}^2 \beta - \cos^2 \beta)],$$

$$D'''_{z2} = (A_0^2 - A_1)(\operatorname{sen}^2 \beta - \cos^2 \beta),$$

$$D'_{z3} = \cos \beta \operatorname{sen} \beta + \beta(\operatorname{sen}^2 - \cos^2 \beta) - 2\operatorname{sen} \beta \cos \beta (\beta^2 + A_1),$$

$$D''_{z3} = A_0 (4\beta \operatorname{sen} \beta \cos \beta - \operatorname{sen}^2 + \cos^2 \beta),$$

$$D'''_{z3} = 2\operatorname{sen} \beta \cos \beta (A_0^2 - A_1).$$

Finalmente:

$$F_{\nu x1} = \mu D'_{x1} C_\nu,$$

$$F_{\nu x2} = \mu D''_{x1} C_\nu,$$

$$F_{\nu x3} = \mu D'''_{x1} C_\nu,$$

$$F_{\nu x4} = [\alpha_\perp \operatorname{sen} \beta + \Delta \alpha (D'_{x2} \operatorname{sen} \beta + D'_{x3} \cos \beta)] EC'_\nu,$$

$$F_{\nu x5} = \Delta \alpha (D''_{x2} \operatorname{sen} \beta + D''_{x3} \cos \beta) EC'_\nu,$$

$$F_{\nu x6} = \Delta \alpha (D'''_{x2} \operatorname{sen} \beta - D'''_{x3} \cos \beta) EC'_\nu;$$

$$F_{\nu z1} = \mu D'_{z1} C_\nu,$$

$$F_{\nu z2} = \mu D''_{z1} C_\nu,$$

$$F_{\nu z3} = \mu D'''_{z1} C_\nu,$$

$$F_{\nu z4} = [\alpha_\perp \cos \beta + \Delta \alpha (D'_{z2} \cos \beta + D'_{z3} \beta)] EC'_\nu,$$

$$F_{\nu z5} = \Delta \alpha (D''_{z2} \cos \beta - D''_{z3} \beta) EC'_\nu,$$

$$F_{\nu z6} = \Delta \alpha (D'''_{z2} \cos \beta - D'''_{z3} \beta) EC'_\nu,$$

siendo $\nu = x, z$.

Bibliografía

- [1] P. Debye, *Polar Molecules* (Dover Publications, New York, 1945).
- [2] M. W. Evens, G. J. Evens, W. T. Coffee and P. Grigolini, *Molecular Dynamics* (J. Wiley, New York, 1982).
- [3] W. T. Coffee, *Dynamical Processes in Condensed Matter, Advances in Chemical Physics* Vol. 63, edited by M. Evens (Wiley, New York, 1985).
- [4] D. Lippens, J. P. Parneix and A. Chapotan, *J. Phys.* **38**, 1465, (1977).
- [5] G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970); J. E. Shore and R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **63**, 545 (1975); R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams and P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 958, (1984); M. Shelling, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39**, 269 (1988); G. F. Deal Ferret and B. Gross, *J. Appl. Phys.* **68**, 2526 (1990).
- [6] A. Schönhals and F. Schooners, *Colloid Polymer. Sci.* **267**, 125 (1989); B. Bach and A. Canada, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 455 (1990).
- [7] C. Uchiyama and F. Shiva, *Physica A* **153**, 469 (1988); *ibid* **161**, 23 (1989).
- [8] L. F. del Castillo and L. A. Dávalos-Orozco, *J. Chem. Phys.* **93**, 5147 (1990).
- [9] W. T. Coffee, *J. Chem. Phys.* **93**, 724 (1990).
- [10] F. Lonberg, S. Fraden, A. J. Hurd and R. T. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1903 (1984).
- [11] F. Marquis, P. Meystre, E. M. Wright and A. E. Kappa, *Phys. Rev. A* **36**, 875 (1987).
- [12] H. Haken, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 67 (1975).
- [13] J. A. Reyes and R. F. Rodríguez, *J. Nonlin. Opt. Mat.* **4**, 943 (1995).

- [14] E. Guyon, R. E. Meyer and J. Salán, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **51**, 261 (1979).
- [15] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992.) 2nd edition.
- [16] P.G. de Gennes, *Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [17] F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.* **9**, 421 (1888).
- [18] O. Lehmann, *Z. Physical. Chem.* **4**, 462 (1889).
- [19] H. Kelker and R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals* (Verlag Chemie, West Germany, 1980).
- [20] P. J. Collings *Liquid Crystals* (Princeton University Press, Princeton, 1990).
- [21] B. Bahadur, editor, *Liquid Crystals: Applications and Uses* (World Scientific, Singapore, 1990) Vol. I.
- [22] G. W. Gray, editor, *Thermotropic Liquid Crystals* (John Wiley and Sons, Great Britain, 1987).
- [23] I. C. Khoo, *Liquid Crystals, Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena* (John Wiley and Sons, United States of America, 1995).
- [24] G. Friedel, *Ann. Physique* **18**, 273 (1922).
- [25] M. J. Stephen and J. P. Straley, *Rev. of Modern Phys.* **46**, 4 (1976). *ys. Ges.* **15**, 777-793, (1913); traducido en *The Collected Papers of Peter J. W. Debye* (Interscience Publishers, New York, 1954).
- [26] P. Debye, *Ber. dt. Phys. Ges.* **15**, 777 (1913); traducido en *The Collected Papers of Peter J. W. Debye* (Interscience Publishers, New York, 1954).
- [27] P. Debye, *Phys. Z.* **13**, 97-100, (1912).
- [28] J. McConnell, *Rotation Brownian Motion and Dielectric Theory* (Academic Press, London, 1980).
- [29] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon Press, New York, 1989).

- [30] C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk Theory of Electric Polarization (Elsevier, Amsterdam, 1973), Vol. I.
- [31] M. Díaz Peña, Termodinámica Estadística (Alhambra, Madrid, 1979).
- [32] F. W. Brown, Dielectrics Handbuch der Physik **17** (1956).
- [33] V. V. Daniel, Dielectric Relaxation (Academic Press, New York, 1967).
- [34] C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk Theory of Electric Polarization (Elsevier, Amsterdam, 1978), Vol. II.
- [35] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics (Oxford University Press, Oxford, 1958).
- [36] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
- [37] D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics (Harper and Row, New York, 1976).
- [38] R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67, (1965).
- [39] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570, (1957).
- [40] R. Kubo, *Rep. Progr. Phys.* **29**, 225, (1966).
- [41] G. V. Chester, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 411, (1963).
- [42] C. W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933).
- [43] H. Zöcher, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 945 (1933).
- [44] F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
- [45] A. Anzeliuss, *Uppsala Univ. Arsskr. Mat. Och Naturvet* **1**, (1931).
- [46] J. L. Ericksen, *Arch. Rational Mech. Anal.* **1**, 231 (1960).
- [47] J. L. Ericksen, *Trans. Soc. Rheol.* **5**, 23 (1961).
- [48] F. M. Leslie, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **307**, 359 (1968).
- [49] F. M. Leslie, *Anch. Rational Mech. Anal.* **28**, 265 (1968).

- [50] D. Forster, T. Lubensky, P. C. Martin, O. Parodi and P. Pershan, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1016 (1971); P. C. Martin, O. Parodi and P. Pershan, *J. Phys. Rev. A* **6**, 2401 (1972); consultar también M. J. Stephen, *Phys. Rev. A* **2**, 1558 (1970) and, F. Jahnig and M. Schmidt, *Ann. Phys.* **71**, 129 (1971).
- [51] R. F. Rodríguez and P. Ortega, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **222**, 45 (1992).
- [52] M. San Miguel and F. Sagués, *Phys. Rev. A* **36**, 1883 (1987).
- [53] P. Ortega, Tesis Doctoral (Facultad de Química UNAM, octubre de 1995).
- [54] I. G. Currie, Fundamental Mechanics of Fluids (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [55] F. M. Leslie, *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, **19**, 357 (1966); G. H. Brown, editor, Advances in Liquid Crystals (Academic, New York, 1979) Vol. 4, p. 1.
- [56] C. Truesdell and W. Noll, The Non-Linear Field Theories of Mechanics, *Hanbuch der Physik*, Vol. 3/3 (Springer-Verlag, Berlin, 1965).
- [57] S. R. de Groot and P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics (Dover, New York, 1984).
- [58] W. H. de Jeu, Physical Properties of Liquid Crystalline Materials (Gordon and Breach, New York, 1980).
- [59] V. Fredericksz and V. Tsvetkov, *Phy. Z. Soviet Union* **6**, 490 (1934).
- [60] B. Ya Zel'dovich, N. V. Tabiryan and Yu S. Chilmgaryan, *Sov. Phys. JETP* **54**, 32 (1981).
- [61] J. A. Olivares, Tesis de Licenciatura (Facultad de Ciencias UNAM, marzo de 1995).
- [62] Gelfand, Calculus of Variations, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs N. J., 1963).
- [63] F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics (Mc. Graw Hill, Reading, 1965).
- [64] R. F. Rodríguez and E. Salinas-Rodríguez, *J. Phys. A*, "Fluctuating Hydrodynamic Response in the Dielectric Relaxation of Nematic Liquid Crystals" (Preprint, 1996).

- [65] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, (Oxford University Press, New York, 1986).
- [66] R. Kubo, M. Toda and N. Hashitsume, *Non Equilibrium Statistical Mechanics*, Statistical Physics II, (Springer-Verlag, Berlin, 1985), 2nd edition.
- [67] M. Maier and G. Meier, *Z. Naturforsch.* **169**, 470 (1961).
- [68] A. Peterlin and H. A. Stuart, *Hand und Jahrbuch der Chemischen Physik*, Vol. 81, (Akademische Verlagses, Leipzig, 1943).
- [69] H. Benolt, *Ann. Phys.* **6**, 561 (1951); I. Jr.Tinoco and K. Yamaoka, *J. Phys. Chem.* **63**, 423 (1959).
- [70] M. Doi, *J. Polym. Sci. Phys. ed.* **19**, 229 (1981).