



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

Funciones de Correlación en Cristales Líquidos
Nemáticos Fuera de Equilibrio

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

HUMBERTO JAIR HÍJAR JUÁREZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. ROSALÍO FERNANDO RODRÍGUEZ ZEPEDA

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. RAMÓN PERALTA FABI



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F., 15 DE MAYO DE 2006



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.

*

A Lizette, por su amor incondicional, por apoyarme siempre y soportar conmigo los desvelos y angustias que sólo hacen que nuestro amor crezca

*

A mi mamá y a mi papá, porque siempre creen y piensan en mí como yo en ellos

*

A Cynthia, Israel y Nelly, por todo su cariño y su apoyo, por todas las risas y satisfacciones y momentos que nunca voy a olvidar

*

A mi fiel amigo pulgas, porque todavía me recibe como si fuera la persona más importante del mundo

*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rosalío Rodríguez Zepeda, a la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa y al Dr. Ramón Peralta Fabi, por compartir conmigo sus conocimientos y experiencia durante todo el tiempo de mi doctorado.

A la Dra. Lorena Romero Salazar, Al Dr. Iván Santamaría Holek, al Dr. Mariano López de Haro, al Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila y al Dr. Jesús Antonio del Río Portilla, por aceptar revisar este trabajo y enriquecerlo con sus observaciones.

A mis amigos Juan Miguel, Julio, Fabián, Nessim y Kámil por todos los buenos momentos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en particular a la DGEP por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto.

Al CONACyT por la beca que me permitió dedicarme a este trabajo de investigación.

Índice

I	Funciones de Correlación en un Nématico en Equilibrio	13
1	Dinámica de las Fluctuaciones en un Nématico en Equilibrio	14
1.1	Descripción Fenomenológica de los Cristales Líquidos Nématicos	14
1.2	Hidrodinámica de los Cristales Líquidos Nématicos	17
1.2.1	Variables Nematodinámicas	17
1.2.2	Ecuaciones Nematodinámicas	19
1.3	Fluctuaciones Térmicas en un Nématico	23
1.3.1	Fluctuaciones y Procesos Estocásticos Estacionarios Gaussianos	24
1.3.2	Ecuaciones Nematodinámicas Fluctuantes	27
1.3.3	Teoremas de Fluctuación Disipación	31
1.4	Dinámica de las Fluctuaciones Alrededor de Equilibrio	34
1.4.1	Modos Hidrodinámicos	43
1.4.2	Análisis Detallado de las Variables Transversales	48
2	Separación de Escalas Temporales y Funciones de Correlación	52
2.1	Eliminación sistemática de variables rápidas en sistemas lineales	52
2.2	Separación de Escalas Temporales en un Nématico	55
2.2.1	Variables Transversales	56
2.2.2	Variables Longitudinales	58
2.3	Modos hidrodinámicos	63
2.4	Funciones de Correlación	64
2.4.1	Funciones de Correlación Orientacionales	64
2.4.2	Funciones de Correlación de las Variables Semilentas	66
2.4.3	Funciones de Correlación de las Variables Rápidas	68
II	Suspensión Fuera de Equilibrio en un Solvente Nématico	70
3	Mecanismo de Inhomogeneidad del Teorema de Fluctuación Disipación	71
3.1	Modelo y Ecuaciones Básicas	72
3.2	Factor de Estructura Dinámico y Dispersión de Luz	77

3.3	Factor de Estructura en Equilibrio	79
3.4	Factor de Estructura Fuera de Equilibrio	80
3.5	Análisis	83
3.5.1	Dispersión de Luz en Equilibrio	83
3.5.2	Dispersión de Luz Fuera de Equilibrio	88
4	Efectos de la Compresibilidad y del Acoplamiento de Modos	92
4.1	Factor de Estructura en Equilibrio	92
4.1.1	Pico Central	95
4.1.2	Picos de Brillouin	96
4.2	Factor de Estructura Dinámico Fuera de Equilibrio	97
4.2.1	Pico Central	103
4.2.2	Componente de Brillouin	105
4.3	Límite Isotrópico	107

III Funciones de Correlación en un Nemático Fuera de Equilibrio **110**

5	Dispersión de Luz en un Nemático Fuera de Equilibrio	111
5.1	Modelo y Ecuaciones Básicas	111
5.2	Separación de Escalas Temporales	120
5.2.1	Variables transversales	120
5.2.2	Variables Longitudinales	121
5.2.3	Modos Hidrodinámicos Fuera de Equilibrio	125
5.3	Espectro de Dispersión de Luz	126
5.3.1	Introducción	126
5.3.2	Factor de Estructura Dinámico	127
6	Funciones de Correlación de Largo Alcance	133
6.1	Alcance Espacial de las Funciones de Correlación en Equilibrio	134
6.1.1	Funciones de Correlación Orientacionales	134
6.1.2	Funciones de Correlación de las Variables Semilentas	137
6.2	Alcance Espacial de las Funciones de Correlación Fuera de Equilibrio	138
6.2.1	Funciones de Correlación Orientacionales	139
6.2.2	Funciones de Correlación de las Variables Semilentas	143

Introducción

Los fluidos, al igual que muchos otros sistemas de interés para la mecánica estadística, consisten de un gran número de partículas idénticas o similares, las cuales se mueven en una forma extremadamente complicada, tanto, que su descripción microscópica detallada está mucho más allá de cualquier posibilidad de cálculo analítico. Aún así, en las escalas macroscópicas espaciales y temporales, es decir, en el llamado límite hidrodinámico, el comportamiento dinámico de estos sistemas está muy bien descrito en términos de unas cuantas variables macroscópicas, q_i , que obedecen un conjunto de ecuaciones o leyes de la forma

$$\frac{dq_i}{dt} = F_i(q_1, q_2, \dots), \quad (1)$$

las cuales se deducen a nivel macroscópico a partir de principios generales, como las leyes de conservación, y de suposiciones fenomenológicas específicas, por ejemplo, las leyes de Fick o Fourier [1].

Las Ecs. (1) son deterministas, porque predicen los valores futuros de las variables macroscópicas a partir de los valores iniciales. Sin embargo, este esquema de descripción macroscópico es incompleto y las leyes macroscópicas (1) son sólo una aproximación, válida cuando las fluctuaciones en q_i son despreciables. Así, por ejemplo, para estados de equilibrio termodinámico, estas fluctuaciones siempre son pequeñas, pero en estados fuera de equilibrio, como pueden ser los estados estacionarios inducidos por gradientes externos, lejos o en la vecindad de un punto crítico, las fluctuaciones no son necesariamente pequeñas. De hecho, cerca de un punto crítico o de un estado inestable, las fluctuaciones son enormes y constituyen el factor esencial que determina el comportamiento dinámico del sistema [2].

Para estudiar las correcciones a (1) causadas por la naturaleza discreta de la materia, es necesario considerar los fenómenos macroscópicos como el resultado del comportamiento colectivo de las partículas. Aunque, en principio, toda la información física de un sistema está contenida en las ecuaciones microscópicas de movimiento, en muy pocos casos puede obtenerse una solución exacta de ellas. Por esta razón, en la mecánica estadística se ha adoptado un punto de vista que permite ir más allá de la descripción macroscópica en el sentido de que también se incluye a las fluctuaciones, pero sin analizar en detalle todo el movimiento microscópico de las partículas. En la literatura a este nivel de descripción se le denomina “mesoscópico” [3], [4].

Entre los diversos enfoques mesoscópicos, uno muy utilizado en la literatura consiste en

sumar a (1) un término fluctuante, $f_i(t)$,

$$\frac{dq_i}{dt} = F_i(q_1, q_2, \dots) + f_i(t), \quad (2)$$

haciendo hipótesis razonables sobre sus propiedades estadísticas. Esta suposición cambia la naturaleza de las cantidades q_i y las convierte en variables estocásticas; en este caso, los valores medios de q_i se identifican con los valores macroscópicos.

Este enfoque fue utilizado por Langevin en su tratamiento clásico del movimiento browniano y su éxito ha llevado a muchos investigadores a la idea errónea de que *todas* las fluctuaciones se pueden tratar de la misma manera. El método se ha generalizado a diversos sistemas, por ejemplo, fluidos, semiconductores, reacciones químicas, plasmas, etc.; sin embargo, en muchos casos estas generalizaciones conducen a resultados incorrectos, especialmente cuando $F_i(q_1, q_2, \dots)$ es una función no lineal de q_i . En el caso particular de fluidos y cuando $F_i(q_1, q_2, \dots)$ es una función lineal, Landau pudo generalizar este método mesoscópico para fluidos simples y desarrolló así la “hidrodinámica fluctuante” (HF).

El método de la HF fue introducido en 1957 por Landau y Lifshitz para describir las fluctuaciones en las variables hidrodinámicas de un fluido simple en un estado de equilibrio termodinámico [5], [6]. Las variables de estado, por ejemplo, las densidades de masa, ímpetu y energía, son variables conservadas, obedecen las ecuaciones no lineales de la hidrodinámica y tienen valores bien definidos en cualquier punto del espacio y para todo tiempo. Pero en un nivel mesoscópico, el carácter aproximado de las ecuaciones hidrodinámicas se manifiesta en que las variables hidrodinámicas fluctúan alrededor de su valor determinista. Estas fluctuaciones aparecen incluso en la escala hidrodinámica como fenómenos colectivos, los cuales involucran el movimiento coherente de un enorme número de partículas.

Siguiendo a Landau y Lifshitz, las ecuaciones hidrodinámicas, al ser consecuencia de las leyes de conservación, deben ser válidas para describir las fluctuaciones térmicas. Además, como lejos de un punto crítico las fluctuaciones son pequeñas, las ecuaciones que las describen pueden linearizarse con respecto a ellas.

Finalmente, se suman corrientes fluctuantes a estas ecuaciones de movimiento, lo que las convierte en ecuaciones estocásticas con la forma (2), donde $F_i(q_1, q_2, \dots)$ es una función lineal.

Las corrientes estocásticas representan a la enorme cantidad de grados de libertad microscópicos que cambian con extrema rapidez en la escala hidrodinámica. En consecuencia, las expresiones asociadas a sus funciones de correlación están determinadas, esencialmente, por una función delta. Estas expresiones son, de hecho, un caso particular de relaciones muy generales de la mecánica estadística fuera de equilibrio conocidas como teoremas de fluctuación disipación (TFD) [7]-[9].

El formalismo de la HF se ha extendido para considerar las fluctuaciones hidrodinámicas de un fluido simple alrededor de estados de no equilibrio estacionarios.

En la HF, las propiedades estocásticas de las variables hidrodinámicas están implícitas en las de las fuerzas fluctuantes. Para establecer estas últimas en los estados fuera de equilibrio, se supone que los TFD permanecen válidos localmente. Esta suposición está basada en la

propiedad markoviana de las fuerzas fluctuantes, es decir, debido a que su longitud de correlación es de orden microscópico, las fuerzas fluctuantes no *sienten* los gradientes aplicados y se comportan localmente como en equilibrio [10]-[12].

Esta extensión, ha permitido predecir el efecto que algunos gradientes externos tendrían sobre propiedades físicas medibles del fluido, como su espectro de dispersión de luz [13]. Para el caso de un gradiente de temperatura, estas predicciones han sido verificadas experimentalmente [14]-[18], lo que se ha considerado como un logro fundamental en la mecánica estadística de los procesos irreversibles y ha renovado en décadas recientes el interés en este tópico.

La descripción teórica de estas propiedades fuera de equilibrio, también ha sido estudiada en algunos sistemas complejos, como soluciones poliméricas [19]. No obstante, las aplicaciones de la HF a fluidos complejos fuera de equilibrio son más bien escasas y en el caso de los cristales líquidos existen solamente algunos estudios aislados y desconexos, a pesar del enorme interés que estos materiales han adquirido en décadas recientes, tanto por las aplicaciones encontradas para ellos, como por la investigación en física fundamental.

El objetivo principal de esta tesis es desarrollar de manera sistemática y unificada la HF para cristales líquidos de bajo peso molecular (termotrópicos). En particular, estudiaremos la dinámica de las fluctuaciones de las variables hidrodinámicas de un cristal líquido nemático cuando éste se encuentra en estados macroscópicos bien definidos, tanto de equilibrio termodinámico, como estados estacionarios fuera de equilibrio.

Para describir el comportamiento espacial y temporal de las fluctuaciones, usualmente se recurre al cálculo de sus funciones de correlación, las cuales permiten describir de manera concisa la forma en la que dos variables dinámicas se relacionan en el tiempo y de un punto a otro.

Desde mediados de los años 60, el formalismo de las funciones de correlación se ha desarrollado como una de las áreas más activas y fructíferas de la mecánica estadística de los procesos irreversibles. Esto se debe, principalmente, a que muchos coeficientes fenomenológicos que describen procesos de transporte, como la difusión o la conductividad eléctrica, pueden escribirse en general, como integrales que involucran funciones de correlación [8], [20], [21].

Este tipo de expresiones, conocidas comúnmente como relaciones de Green-Kubo, son peculiarmente interesantes desde el punto de vista físico, pues permiten calcular propiedades de transporte, es decir, propiedades que caracterizan a los procesos irreversibles, utilizando promedios sobre ensambles en equilibrio [20].

Las funciones de correlación juegan un papel central en la mecánica estadística fuera de equilibrio porque, además, pueden medirse experimentalmente, a través de diversas técnicas espectroscópicas y, en particular, en los experimentos de dispersión de luz. Esto se debe a que la dispersión de luz es el resultado de las fluctuaciones locales de las propiedades ópticas de un material, es decir, de las fluctuaciones locales del tensor dieléctrico.

En un experimento de dispersión de luz, se cuantifica el cambio de energía e ímpetu que sufren las ondas electromagnéticas debido a su interacción con las constantes fluctuaciones térmicas en un material. Para ello, se hace incidir sobre la muestra bajo estudio un haz luminoso en la dirección \mathbf{k}_i , con frecuencia ω_i y polarizado en la dirección del vector unitario $\hat{\mathbf{p}}_i$, y se mide

la intensidad de la luz que se dispersa en la dirección \mathbf{k}_f , con frecuencia ω_f y polarización $\hat{\mathbf{p}}_f$. La intensidad de la luz dispersada está determinada por la integral de la función de correlación de las fluctuaciones en el tensor dieléctrico a lo largo de los vectores de polarización, $\delta\varepsilon_{if}(\mathbf{k}, t)$, esto es, es proporcional a [22]

$$I(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{k}, 0) \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{k}, t) \rangle, \quad (3)$$

en donde $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ y $\omega = \omega_i - \omega_f$. La expresión (3) tiene la forma de una relación de Green-Kubo.

Los experimentos de dispersión de luz constituyen una herramienta muy eficaz en el estudio de la estructura y propiedades de equilibrio y de transporte de la materia. Su aplicación a cristales líquidos resulta ser particularmente interesante debido a que estos materiales dispersan la luz mucho más intensamente que los líquidos isotrópicos. Esto se debe a que en un cristal líquido las fluctuaciones térmicas en la orientación de las moléculas dominan sobre el resto de las fluctuaciones en la escala hidrodinámica.

Recientemente, otra faceta de las funciones de correlación ha generado interés. Ésta se encuentra relacionada con la descripción del decaimiento espacial y temporal de las correlaciones.

Durante décadas recientes, un tópico fundamental de la mecánica estadística de los procesos irreversibles, ha consistido en establecer las condiciones bajo las cuales los fluidos que consisten de moléculas con interacciones de corto alcance, pueden exhibir correlaciones de largo alcance, es decir, correlaciones con un decaimiento algebraico en vez de exponencial.

En este sentido, dos problemas han llamado poderosamente la atención. Uno es el de las llamadas colas largas en el tiempo [23]-[29]. El otro, tiene que ver con el decaimiento espacial de las correlaciones en sistemas que se encuentran en estados fuera de equilibrio estacionarios.

Hasta los años 1980, se suponía que las funciones de correlación en estos fluidos siempre eran de corto alcance espacial, excepto en la vecindad de un punto crítico o de una inestabilidad hidrodinámica. Por ejemplo, cerca del punto crítico de una transición líquido-vapor, caracterizado por valores específicos de la presión, la temperatura y la densidad [30], o cerca de la inestabilidad hidrodinámica que produce rollos de convección en una celda de Rayleigh-Bénard, cuando la diferencia de temperaturas entre las placas se ajusta a un valor crítico ΔT_c [31].

En este contexto, se ha logrado un avance importante en la mecánica estadística fuera de equilibrio, al descubrir que pueden existir correlaciones de largo alcance de manera genérica, es decir, que las correlaciones de largo alcance pueden producirse incluso cuando el sistema se encuentra lejos de un punto crítico o de una inestabilidad hidrodinámica y sin necesidad de ajustar los valores de los parámetros que caracterizan el estado del sistema a un valor específico.

Concretamente, después de un número creciente de predicciones teóricas y evidencias experimentales se ha sugerido en la literatura que, en los estados estacionarios fuera de equilibrio, las funciones de correlación deben ser, genéricamente, de largo alcance tanto espacial como temporal [32]-[46].

Hasta la fecha, se han formulado varios modelos de sistemas fuera de equilibrio que exhiben largo alcance espacial en sus funciones de correlación. Por ejemplo, en la Ref. [44] se considera un sistema de partículas que ocupan los puntos de una malla y que aleatoriamente brincan de un punto a un sitio vecino. El sistema se mantiene en un estado estacionario imponiendo un gradiente en la concentración de las partículas. Utilizando el formalismo de la HF, Sphon ha demostrado que la función de correlación de la densidad de las partículas entre dos puntos, \mathbf{r} y \mathbf{r}' , exhibe largo alcance espacial y decae como $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-d/2}$, donde d es la dimensionalidad del sistema.

Sin embargo, las funciones de correlación de largo alcance han sido observadas experimentalmente en muy pocos sistemas. El caso más estudiado es el de un fluido simple confinado entre un par de placas horizontales que se mantienen a dos temperaturas diferentes. Este arreglo permite crear un estado estacionario fuera de equilibrio con un gradiente de temperaturas en la dirección vertical y en el sentido opuesto al campo gravitacional, con el propósito de evitar la inestabilidad convectiva.

De hecho, este fue uno de los primeros sistemas en los que se predijo teóricamente, que las correlaciones de largo alcance deben existir.

Por otra parte, estas correlaciones pueden detectarse experimentalmente mediante técnicas de dispersión de luz [14]-[18].

La cantidad relevante medida en un experimento de dispersión de luz es el llamado factor de estructura dinámico. Para un fluido simple en el estado estacionario inducido por el gradiente térmico, esta cantidad ha sido evaluada utilizando tres formalismos diferentes: la teoría cinética, la teoría de acoplamiento de modos y la HF. La conexión entre estos formalismos ha sido un tópico que se ha discutido ampliamente en la literatura y se ha podido concluir que en el límite hidrodinámico, que involucra tiempos y longitudes de onda grandes, los tres son equivalentes y predicen que el factor de estructura dinámico tendrá la forma

$$S(\mathbf{k}, t) = S_o \left\{ [1 + A_T(k)] e^{-D^T k^2 t} - A_{\bar{\nu}}(k) e^{-\bar{\nu} k^2 t} \right\} \quad (4)$$

donde S_o mide la intensidad de las fluctuaciones cuando el sistema está en un estado de equilibrio, es decir, en ausencia del gradiente térmico; D^T y $\bar{\nu}$ son, respectivamente, la difusividad térmica y la viscosidad cinemática del fluido; A_T y $A_{\bar{\nu}}$ dependen de diversos parámetros materiales del fluido y son proporcionales al cuadrado de la magnitud del gradiente térmico e inversamente proporcionales a la cuarta potencia del número de onda k .

Ambas amplitudes, $A_T(k)$ y $A_{\bar{\nu}}(k)$, divergen a infinito cuando $k \rightarrow 0$. Este comportamiento singular es el responsable de la aparición de correlaciones de largo alcance en el espacio de coordenadas en el estado estacionario.

Las fluctuaciones en este sistema fuera de equilibrio, han sido estudiadas experimentalmente mediante mediciones de dispersión de Rayleigh en tolueno líquido y n -hexano, sujetos a gradientes térmicos uniformes. Los experimentos confirman la presencia de las fluctuaciones fuera de equilibrio que decaen en la forma $e^{-D^T k^2 t}$ y $e^{-\mu k^2 t}$ en total concordancia con la expresión (4) y permiten, además, evaluar experimentalmente los coeficientes A_T y A_{μ} .

Utilizando el formalismo de la HF, Schmitz y Cohen [12], [41]-[43] calcularon explícitamente el comportamiento espacial de las correlaciones asociadas con (4). Sus principales resultados pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Las funciones de correlación a tiempos iguales exhiben una contribución de largo alcance que se anula en el estado de equilibrio.
- La contribución de largo alcance en las funciones de correlación, se origina de una versión local de los TFD y del acoplamiento de las variables fluctuantes.
- La contribución del acoplamiento de los modos en las funciones de correlación a tiempos iguales, $\langle \delta T(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}', t) \rangle$ y $\langle \delta v_i(\mathbf{r}, t) \delta v_j(\mathbf{r}', t) \rangle$, donde δT y δv_i son las fluctuaciones en la temperatura y en la i -ésima componente de la velocidad, respectivamente, entre dos puntos alejados de las fronteras del sistema, se incrementa con la distancia, obedeciendo una ley de potencias.
- Las funciones de correlación a tiempos iguales $\langle \delta T(\mathbf{r}, t) \delta v_j(\mathbf{r}', t) \rangle$, para $j = 1, 2, 3$, decrecen como $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$, cuando los puntos están muy alejados de las fronteras del sistema.
- La contribución del mecanismo de acoplamiento de modos al pico central del espectro de dispersión de luz no se ve afectada por las condiciones de frontera impuestas sobre el sistema y tiene la forma dada por la expresión (4).

Otros sistemas similares que han sido objeto de análisis tanto teórico como experimental son las mezclas de fluidos en un estado estacionario inducido por un gradiente térmico y fluidos simples en estados estacionarios inducidos por un flujo de corte. No obstante, debemos señalar que la aplicación a otros fluidos complejos es prácticamente inexistente.

Recientemente, muchos grupos de investigación han enfocado sus esfuerzos en determinar las condiciones bajo las cuales los sistemas disipativos, fuera de equilibrio y expuestos a ruido, pueden exhibir invariancia de escala genérica. Al parecer, las características fundamentales que debe tener el sistema para que ello ocurra, deben ser:

1. Contar con cantidades conservadas localmente.
2. Estar en un estado tal que no se satisfaga la condición de balance detallado.
3. Ser espacialmente anisotrópicos.

Aunque, generalmente, no es necesario que las tres condiciones se satisfagan simultáneamente [45]-[46].

Por otro lado, en la rama de los sistemas dinámicos, se han construido muchos modelos simplificados de sistemas disipativos fuera de equilibrio, los cuales exhiben funciones de correlación espaciales que obedecen leyes de potencias bien definidas [47]-[51]. A pesar de que la dinámica en estos sistemas parece estar por demás simplificada, su estudio sugiere que algunos

principios generales son viables, por ejemplo, que los sistemas fuera de equilibrio efectivamente poseen correlaciones de largo alcance, por lo que se dice que operan en estados críticos, y que la energía que es suministrada a los sistemas de manera homogénea se disipa en estructuras fractales generadas justamente por el decaimiento algebraico de las correlaciones.

La existencia de decaimientos en forma de leyes de potencia de las funciones de correlación en los sistemas fuera de equilibrio, puede interpretarse como la manifestación de una invariancia de escala espacial y temporal genérica. En la literatura, muchos autores coinciden en que el comportamiento genérico de largo alcance, da lugar a lo que ha sido denominado como *críticidad auto-organizada*, a partir de la observación hecha por Bak *et al.*, [47], [48], de que muchos sistemas dinámicos disipativos evolucionan de manera natural a un estado *crítico*, definido por la ausencia de escalas espaciales y temporales características. De acuerdo con Bak *et al.*, evolución hacia estos estados críticos ocurre sin el designio de un agente externo, es decir, se debe solamente a las interacciones entre los componentes individuales del sistema. se dice entonces que el estado crítico es auto-organizado.

Originalmente, la teoría de la criticidad auto-organizada fue introducida por Bak, Tang y Wiesenfeld con el propósito de explicar la existencia de dos fenómenos, aparentemente independientes, observados de manera abundante en los sistemas complejos. Uno es el fenómeno conocido usualmente como ruido $1/f$ y el otro es la formación de estructuras espaciales auto similares o fractales [51].

Basados en los resultados numéricos de modelos dinámicos sencillos, se ha sugerido que entre las invariancias de escalas espaciales y temporales, debe haber una relación directa. De manera precisa, se ha propuesto que este comportamiento complejo observado en la naturaleza, refleja una tendencia general de los sistemas fuera de equilibrio, disipativos y de muchos componentes a evolucionar hacia los estado críticos auto-organizados [50].

Sin embargo, la conexión entre la conjetura de la criticidad auto-organizada y la existencia de correlaciones de largo alcance en los sistemas físicos complejos, aún no ha sido claramente establecida.

En análisis teóricos recientes [52], [53], Sengers y Ortiz de Zárate han estudiado el comportamiento espacial de la función de correlación de temperaturas de un fluido simple confinado entre un par de placas paralelas y en un estado estacionario de no equilibrio inducido por la presencia de un gradiente de temperatura. Estos autores han identificado dos mecanismos físicos diferentes a través de los cuales el gradiente térmico genera correlaciones de largo alcance: uno es la existencia de acoplamientos entre los campos fluctuantes; el otro es la variación espacial de la magnitud de las fuerzas estocásticas, la cual resulta, en última instancia, de la inhomogeneidad del sistema en presencia del gradiente térmico. Utilizando la aproximación de Bousinesq y el formalismo de la HF, se ha evaluado la contribución de ambos mecanismos imponiendo condiciones de frontera sobre las fluctuaciones, tales que éstas se anulan en las placas que confinan al fluido y se ha encontrado que si bien las correlaciones de largo alcance debidas a la inhomogeneidad del sistema existen, son totalmente despreciables frente a las correlaciones de largo alcance que resultan del acoplamiento de los campos fluctuantes, que las superan en magnitud por un factor de 10^{13} , si se toman valores típicos de los parámetros involucrados.

Un problema de interés consiste en investigar la posible generalidad de este resultado concerniente a los mecanismos físicos que generan el largo alcance en las funciones de correlación. Por ejemplo, una pregunta abierta es si estos resultados, válidos para fluidos isotrópicos, puede generalizarse a fluidos complejos y en particular, a un cristal líquido nemático. Además, podríamos preguntarnos si el tamaño finito del sistema juega un papel fundamental o no, en el predominio del mecanismo de acoplamiento de modos, sobre el de la inhomogeneidad del sistema en la generación de funciones de correlación de largo alcance.

El objetivo general de esta tesis consiste en estudiar, teóricamente, la dinámica de las fluctuaciones hidrodinámicas en un cristal líquido nemático alrededor de estados de equilibrio y de estados estacionarios fuera de equilibrio. Con este propósito, extenderemos el formalismo de la HF para analizar el comportamiento espacial y temporal de las funciones de correlación en un nemático en equilibrio termodinámico y en dos modelos específicos fuera de equilibrio: el de un nemático sujeto a un flujo de calor estacionario y el de una suspensión diluida de partículas en un solvente nemático sujeta a un gradiente estacionario en la concentración de las partículas.

Específicamente, los objetivos de este trabajo de investigación son:

1. Desarrollar sistemáticamente la HF de cristales líquidos nemáticos termotrópicos en equilibrio.
2. Calcular el espectro de dispersión de luz de una suspensión diluida fuera de equilibrio en un solvente líquido cristalino. Concretamente, determinar el efecto producido en el factor de estructura por un gradiente en la concentración del soluto.
3. Estudiar la dinámica de las fluctuaciones en un cristal líquido nemático en un estado estacionario fuera de equilibrio inducido por un gradiente de temperatura. Esta aplicación es de interés especial porque ha sido este sistema el que ha permitido establecer muchas de las propiedades conocidas de los estados estacionarios para fluidos simples. La generalización a un cristal líquido es prácticamente inexistente en la literatura.
4. Estudiar el decaimiento espacial de diversas funciones de correlación de un nemático, tanto en equilibrio como en el estado estacionario fuera de equilibrio descrito previamente. De manera concreta, investigar la existencia de largo alcance espacial y los mecanismos físicos que le dan origen.

Esta tesis se ha organizado en tres partes. La Parte I comprende los Capítulos 1 y 2 y está dedicada al estudio de la fluctuaciones hidrodinámicas alrededor de un estado de equilibrio en un nemático termotrópico.

En el Capítulo 1, se presenta una descripción fenomenológica de los cristales líquidos nemáticos de bajo peso molecular. Se señalan las propiedades macroscópicas de estos materiales que resultarán relevantes en el contexto de nuestra investigación. En particular, se presenta el sistema completo de ecuaciones hidrodinámicas de un nemático. Posteriormente, se construye de manera sistemática y unificada la HF de un cristal líquido nemático termotrópico.

Esto permite escribir las ecuaciones nematodinámicas fluctuantes en una forma muy compacta, semejante a la de otros sistemas en mecánica estadística fuera de equilibrio (movimiento browniano, ecuación de Langevin generalizada, etc.), y calcular los TFD asociados con las fuerzas estocásticas que perturban la dinámica de las fluctuaciones en el nemático. Finalmente, se calculan los modos hidrodinámicos del nemático termotrópico en equilibrio.

En el Capítulo 2, se demuestra que las fluctuaciones hidrodinámicas del cristal líquido evolucionan en tres escalas temporales muy separadas entre sí y se desarrolla una teoría de perturbaciones que permite clasificarlas en tres tipos: lentas, semilentas y rápidas. Posteriormente, se describe la evolución de cada grupo de variables en su escala temporal asociada. Finalmente, se utiliza esta teoría de perturbaciones para calcular las funciones de correlación del nemático en equilibrio termodinámico y se discuten algunas de las ventajas y limitaciones del formalismo.

En la segunda Parte de la tesis, comprendida en los Capítulos 3 y 4, construimos un modelo original y de posible interés experimental, en el cual se aplica la teoría desarrollada en la Parte I. Específicamente, se analizan las propiedades de dispersión de luz de impurezas disueltas en un solvente líquido cristalino. Suponemos que la suspensión se encuentra fuera de equilibrio debido a la presencia de un gradiente en la densidad de impurezas y se calculan explícitamente los efectos fuera de equilibrio. Se identifican dos mecanismos físicos mediante los cuales el gradiente de concentración puede inducir cambios en el factor de estructura de las impurezas, a saber: la inhomogeneidad espacial del TFD y el acoplamiento de las fluctuaciones en la densidad de las impurezas con las fluctuaciones hidrodinámicas del solvente. Estos mecanismos se estudian por separado en los Capítulos 3 y 4, respectivamente. Concluimos que los cambios en el factor de estructura podrían ser significativos y que el segundo mecanismo domina sobre el primero.

En la Parte III (Capítulos 5 y 6), se estudian las fluctuaciones de un nemático alrededor de un estado estacionario inducido por un gradiente de temperatura.

En el Capítulo 5, se establece la forma de las ecuaciones linealizadas que describen la dinámica de las fluctuaciones en el estado estacionario y se demuestra que, aún en este caso, las variables fluctuantes evolucionan en tres escalas temporales enormemente distanciadas. Se aplica nuevamente la teoría de perturbaciones sobre las escalas temporales para desacoplar la dinámica de las fluctuaciones en el nemático. Esto permite calcular el espectro de dispersión de luz del nemático fuera de equilibrio.

En el Capítulo 6, se calculan las funciones de correlación a tiempos iguales del nemático tanto en equilibrio como en el estado estacionario inducido por el gradiente térmico. Se demuestra que en equilibrio, las funciones de correlación son de corto alcance, excepto las correlaciones asociadas con las fluctuaciones del director, las cuales exhiben un decaimiento espacial lento. Finalmente, se exhibe que en el estado estacionario, las funciones de correlación pueden adquirir largo alcance debido a dos mecanismos físicos. Nuevamente, el primero de estos es la inhomogeneidad de los TFD y el segundo es el acoplamiento de modos hidrodinámicos. La contribución de ambos mecanismos se estudia en detalle y se verifica cuantitativamente, en el caso específico de la autocorrelación de temperaturas, que el mecanismo dominante es el de acoplamiento de

modos.

En las Conclusiones se discuten de manera breve los principales resultados obtenidos en este trabajo.

Finalmente, para los lectores que pudieran estar interesados, nos gustaría señalar que puede encontrarse información complementaria y específica sobre este trabajo de investigación en las referencias siguientes:

1. H. Híjar y R. F. Rodríguez, Anisotropy and nonequilibrium effects on the light scattered from a suspension in a nematic solvent, *Physical Review E*, **69** (2004) 051701.
2. J. F. Camacho, H. Híjar y R. F. Rodríguez, Hydrodynamic correlation functions for a nematic liquid crystal in a stationary state, *Physica A*, **348** (2005) 252.
3. R. F. Rodríguez y H. Híjar, Long-range order and dynamic structure factor of a nematic under a thermal gradient, *European Physical Journal B*, (2006) (en prensa).
4. H. Híjar y R. F. Rodríguez, Correlation functions and long-range order for a nematic in nonequilibrium stationary states, *Revista Mexicana de Física*, (2006) (en prensa).
5. H. Híjar y R. F. Rodríguez, Compressibility and mode-coupling effects on the dynamic structure factor of a non-equilibrium suspension in a nematic solvent, *Journal of Physics*, (2006) (enviado).

Parte I

Funciones de Correlación en un Nématico en Equilibrio

Capítulo 1

Dinámica de las Fluctuaciones en un Nématico en Equilibrio

1.1 Descripción Fenomenológica de los Cristales Líquidos Nématicos

El término *cristales líquidos* se ha adoptado para designar un conjunto de fases de la materia intermedias entre los sólidos cristalinos y los fluidos simples [54]-[57]. Estas *mesofases* suelen poseer propiedades comúnmente asociadas tanto con los cristales sólidos como con los líquidos isotrópicos.

Los compuestos que exhiben fases líquido cristalinas consisten de moléculas orgánicas, cuya estructura es usualmente elongada o en forma de disco.

Las transiciones de fase que conducen a un cristal líquido pueden inducirse de dos maneras: mediante cambios en la temperatura o mediante cambios en las concentraciones de ciertos compuestos. Esto divide a los cristales líquidos en dos grandes familias: la de los termotrópicos y la de los liotrópicos, respectivamente.

El tipo más común de moléculas que dan lugar a fases líquido cristalinas termotrópicas, son moléculas orgánicas de bajo peso molecular (~ 100 u. a.), cuya forma puede describirse burdamente como la de una barra o un elipsoide, pues uno de sus ejes es mucho más largo que los otros dos. Las dimensiones típicas de este tipo de moléculas son 5×10^{-8} cm de ancho por 20×10^{-8} cm de largo [58], [59].

Los cristales líquidos termotrópicos más comunes son los nemáticos, los colestéricos y la familia de cristales líquidos esmécticos. En esta tesis nos restringiremos a estudiar el comportamiento dinámico de las fluctuaciones térmicas en los cristales líquidos nemáticos termotrópicos, los cuales constituyen la fase líquido cristalina más sencilla.

La mesofase nemática se caracteriza porque en ella las moléculas no tienen orden en la posición, pero sí orden en la orientación. Esto significa que los centros de masa de las moléculas se mueven como en un líquido isotrópico, sin embargo, mientras lo hacen, permanecen orien-

tadas, en promedio, alrededor de una dirección común, representada por un vector unitario, $\hat{\mathbf{n}}$, llamado *director*.

Lo anterior se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.1. A temperaturas suficientemente bajas, $T < T_{S-N}$, la muestra se encuentra en la fase cristalina, en la cual las moléculas poseen tanto orden posicional como orientacional. Al aumentar la temperatura, $T_{S-N} < T < T_{N-I}$, el orden posicional se pierde y únicamente persiste el orden orientacional característico de la fase nemática. Finalmente, cuando $T > T_{N-I}$, se alcanza la fase isotrópica y las moléculas no exhiben ni orden posicional ni orientacional.

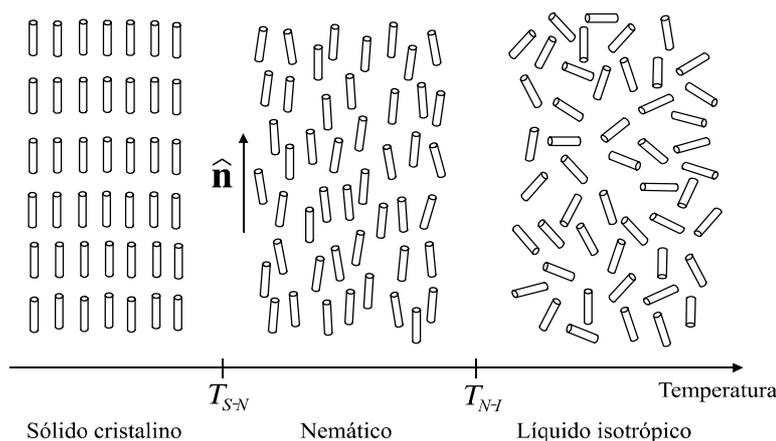


Figura 1.1: Representación esquemática de un cristal líquido nemático termotrópico.

Alrededor del director el nemático es completamente simétrico. Además, en un nemático las direcciones $\hat{\mathbf{n}}$ y $-\hat{\mathbf{n}}$ son equivalentes. Esta simetría implica, por ejemplo, que todas las ecuaciones que describan algún comportamiento físico de la fase nemática, deberán ser invariantes ante la sustitución de $\hat{\mathbf{n}}$ por $-\hat{\mathbf{n}}$.

Un fluido isotrópico es invariante ante una rotación arbitraria, pero una rotación en la fase nemática alrededor de un eje distinto a $\hat{\mathbf{n}}$, lleva al sistema a un estado claramente distinguible del original. Por lo tanto, la transición de la fase isotrópica a la fase nemática implica la ruptura de la simetría rotacional de la primera.

El orden orientacional de largo alcance en un nemático define una dirección preferencial y como consecuencia un nemático es siempre anisotrópico, esto es, sus propiedades físicas, por ejemplo, las susceptibilidades eléctrica y magnética, las conductividades eléctrica y térmica, el índice de refracción, la viscosidad, etc., dependen fuertemente de la dirección en la que se miden. De manera precisa, un nemático es un medio uniaxial.

El director, $\hat{\mathbf{n}}$, es una cantidad macroscópica, que se obtiene al promediar sobre un gran número de moléculas la dirección en la que apuntan sus ejes. Bajo condiciones apropiadas, es posible producir una deformación en el alineamiento de las moléculas y en consecuencia una

variación espacial de $\hat{\mathbf{n}}$. Ahora bien, se ha observado experimentalmente mediante técnicas espectroscópicas, que las distancias para las cuales son notables los cambios en el director, resultan ser mayores, al menos en dos órdenes de magnitud, que las dimensiones moleculares. Esto es, las variaciones espaciales del director son muy modestas a nivel microscópico y entonces es posible describirlas mediante una teoría del continuo, en términos de un campo vectorial $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$, que pone de manifiesto los cambios espaciales del director, pero cuyas variaciones a nivel molecular son suaves, lo cual implica que localmente las propiedades físicas del nemático seguirán siendo las de un medio uniaxial.

En ausencia de agentes externos el director tiende a ser constante a través de toda la muestra, de hecho, los nemáticos son medios elásticos que se oponen a las variaciones espaciales del director y la distorsión del director tendrá una energía asociada. La energía por unidad de volumen necesaria para producir una distorsión del director, está dada por la famosa expresión de Frank para la energía libre elástica [60],

$$F_d = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + \frac{1}{2}K_2(\hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}))^2 + \frac{1}{2}K_3(\hat{\mathbf{n}} \times (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}))^2, \quad (1.1)$$

donde K_1 , K_2 y K_3 son constantes con unidades de fuerza que miden la resistencia del nemático a sufrir distorsiones en el alineamiento de las moléculas. K_1 , K_2 y K_3 se llaman usualmente constantes elásticas pues guardan cierta similitud con la constante elástica de un resorte que aparece en la ley de Hooke. En efecto, en el caso del resorte, la energía potencial depende del cuadrado de la deformación sufrida por éste, mientras que en el caso de un nématco la energía es proporcional al cuadrado de las distorsiones espaciales en el director.

Las constantes elásticas tienen valores típicos del orden de 10^{-7} dyn y cada una está asociada a un tipo básico de deformación. En efecto, todas las deformaciones en un cristal líquido nemático pueden obtenerse como una combinación de las tres deformaciones básicas que se muestran en la Figura 1.2, y que se denominan en inglés como *splay*, *twist* y *bend*. En una deformación *splay* $\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} \neq 0$; en una deformación *twist* $\hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}) \neq 0$; mientras que en una deformación *bend* $\hat{\mathbf{n}} \times (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}) \neq 0$.

La energía elástica almacenada en un volumen V será

$$E_d = \int_V F_d d\mathbf{r}. \quad (1.2)$$

Las condiciones de equilibrio para la muestra se obtienen minimizando E_d , para todas las posibles variaciones de $\hat{\mathbf{n}}$, bajo la condición de que $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 1$, la cual, puede reescribirse en la forma $n_i \delta n_i = 0$, donde δn_i , representa la variación en n_i . Siguiendo el método de los multiplicadores de Lagrange, puede mostrarse que la condición de equilibrio estará dada por la ecuación [61]

$$-\vartheta n_i = -\frac{\partial F_d}{\partial n_i} + \nabla_j \left(\frac{\partial F_d}{\partial \nabla_j n_i} \right), \quad (1.3)$$

donde $\vartheta = \vartheta(\mathbf{r})$ es el multiplicador de Lagrange.

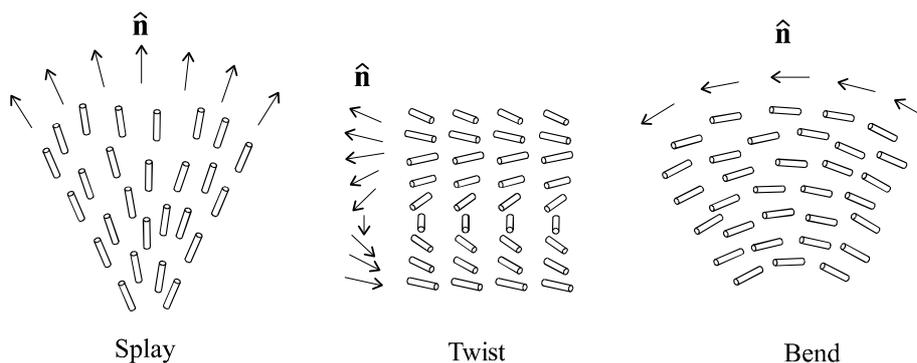


Figura 1.2: Deformaciones elásticas básicas en un nemático.

El lado derecho de la ecuación (1.3) representa la i -ésima componente de un vector \mathbf{h} tal que, en equilibrio es paralelo al director. De hecho, puede decirse que \mathbf{h} influye sobre $\hat{\mathbf{n}}$, de tal manera que este último busca siempre ser paralelo al primero. \mathbf{h} recibe el nombre de campo molecular y, según lo anterior, está definido como

$$h_i = -\frac{\partial F_d}{\partial n_i} + \nabla_j \left(\frac{\partial F_d}{\partial \nabla_j n_i} \right). \quad (1.4)$$

En general, la energía libre en un nemático, además de la contribución elástica, puede contener contribuciones de campos externos, por ejemplo, campos eléctricos y magnéticos. En estos casos, al buscar aplicaciones tecnológicas para los nemáticos, el equivalente de la ecuación (1.1) representa una expresión fundamental, pues es la que permite describir la configuración espacial que adopta el director en presencia de los campos. Sin embargo, debido a que un nemático es un medio suave, la reorientación del director está acompañada siempre de otros procesos, como el flujo y la disipación de energía. La dinámica involucrada en estos procesos no está descrita por la ecuación (1.1), sino por una teoría general del continuo de los nemáticos en la que el campo director está acoplado con otros campos macroscópicos (hidrodinámicos), como el campo de velocidades y el de temperatura. Esta teoría resulta entonces fundamental para completar el esquema del comportamiento físico del nemático en la aproximación del continuo o hidrodinámica.

1.2 Hidrodinámica de los Cristales Líquidos Nemáticos

1.2.1 Variables Nematodinámicas

En esta sección presentaremos el conjunto de ecuaciones hidrodinámicas que describen el acoplamiento del campo director con el flujo en un cristal líquido nemático. Este conjunto

consiste de una generalización de las ecuaciones de Navier-Stokes para un fluido uniaxial, más una ecuación dinámica para el director. No discutiremos aquí, la forma detallada en la que estas ecuaciones pueden obtenerse, sino que daremos una explicación de su significado físico.

La descripción hidrodinámica de un cristal líquido nemático o *nematodinámica*, se desarrolló a partir de los trabajos de Ericksen [62], [63] y Leslie [64], [65], quienes obtuvieron un conjunto completo de ecuaciones para la velocidad del fluido, a partir de la ley de conservación del ímpetu, y una ecuación para el director, la cual asociaron con la conservación del momento angular.

Una descripción alternativa, basada en las ideas rigurosas del método hidrodinámico [66]-[69], fue desarrollada por el grupo de Harvard [70].

En forma linearizada, las ecuaciones de Ericksen-Leslie y las ecuaciones del grupo de Harvard son equivalentes. Sin embargo, la descripción del grupo de Harvard, es más general y está basada únicamente en las propiedades de simetría del nemático y argumentos termodinámicos fundamentales. Por esta razón, en esta tesis utilizaremos esta descripción como se presenta, por ejemplo, en la Ref. [71], para desarrollar la HF de los nemáticos termotrópicos.

En los sistemas condensados, la mayoría de los procesos tienen tiempos de vida característicos muy cortos, y cuando se activan, decaen rápidamente al equilibrio. Sin embargo, existe un número reducido de variables que tienen garantizada una variación temporal lenta a distancias grandes [57], [68], [69]. Estas son las variables hidrodinámicas y el punto crucial consiste en que pueden identificarse utilizando las leyes generales de conservación de la masa, del ímpetu, de la energía, de la carga eléctrica, etc., y, en el caso de los sistemas complejos, la ruptura de simetrías.

Entonces, las primeras variables hidrodinámicas de un nemático termotrópico son aquellas asociadas a las leyes generales de conservación de la masa, del ímpetu y de la energía. Para un nemático, al igual que para un fluido isotrópico, la densidad de masa, $\rho(\mathbf{r}, t)$, la densidad de ímpetu, $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, donde $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ es el campo de velocidades, y la densidad de energía, $\epsilon(\mathbf{r}, t)$, son variables hidrodinámicas.

Debido a que los grados de libertad microscópicos alcanzan su estado de equilibrio termodinámico en la escala de tiempos de la hidrodinámica, se puede utilizar la termodinámica, localmente, para describir el comportamiento de las variables hidrodinámicas. Esto permite, entre otras cosas, describir el estado hidrodinámico en términos de la densidad de entropía, $\sigma(\mathbf{r}, t)$, en vez de la densidad de energía.

La descripción hidrodinámica de un cristal líquido nemático es al mismo tiempo más compleja y más rica que la de un fluido isotrópico, debido a que en la fase nemática se cuenta también con una variable que representa la ruptura de una simetría. En efecto, en la fase isotrópica el sistema es invariante ante una rotación arbitraria, mientras que en la fase nemática existe una dirección preferencial representada por el vector director $\hat{\mathbf{n}}$. El director es entonces la variable asociada con la ruptura de la simetría rotacional y debe incluirse en la descripción hidrodinámica de un nemático [57], [71].

De hecho, se ha observado experimentalmente que el flujo hidrodinámico en la fase nemática puede perturbar el alineamiento de las moléculas, e inversamente, que un cambio en el ali-

neamineto puede inducir un flujo. Además, estrictamente hablando, la reorientación de las moléculas siempre está acompañada de procesos disipativos en los cuales se libera energía del sistema en forma de calor y, por lo tanto, la reorientación del director podría estar acoplada con la dinámica de otros campos hidrodinámicos, como el de temperatura.

En conclusión, el estado hidrodinámico de un nemático puede especificarse a través de los campos de densidad de masa, $\rho(\mathbf{r}, t)$ y densidad de entropía, $\sigma(\mathbf{r}, t)$, del campo de velocidades, $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, y del campo director $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, t)$.

1.2.2 Ecuaciones Nematodinámicas

Las variables hidrodinámicas asociadas a las leyes de conservación obedecen una ecuación de la forma

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^\alpha + \nabla_i j_i^\alpha = 0, \quad (1.5)$$

donde $\rho^\alpha = \rho^\alpha(\mathbf{r}, t)$, representa la densidad de la cantidad conservada y $\mathbf{j}^\alpha = \mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}, t)$, es la densidad de corriente de la misma. La ecuación (1.5) refleja justamente el hecho de que estas cantidades sólo pueden transportarse y no crearse ni destruirse.

Si identificamos ρ^α con ρ , la densidad de masa, y \mathbf{j}^α con $\rho\mathbf{v}$, la densidad de corriente de masa, se obtiene la ecuación de continuidad,

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \nabla_i(\rho v_i) = 0. \quad (1.6)$$

También podemos identificar ρ^α con una de las componentes de la densidad de ímpetu, g_i , y escribir la ecuación de conservación del ímpetu, o ecuación de movimiento, como

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \nabla_j \right) v_i + \nabla_j \sigma_{ij} = 0, \quad (1.7)$$

en donde σ_{ij} es el tensor de esfuerzos del nemático.

En presencia de fuerzas externas, la ecuación anterior adquiere la forma

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \nabla_j \right) v_i + \nabla_j \sigma_{ij} = f_i, \quad (1.8)$$

donde \mathbf{f} es la fuerza por unidad de volumen que actúa sobre el fluido.

Por otro lado, en el caso más general, la entropía no se conserva y su dinámica estará gobernada por una ecuación de la forma

$$\frac{\partial}{\partial t}\sigma + \nabla_i(\sigma v_i) + \nabla_i j_i^\sigma = \frac{R}{T}, \quad (1.9)$$

donde j_i^σ representa la densidad de corriente de entropía independiente del flujo, y el cociente R/T representa la razón temporal de entropía creada en el punto \mathbf{r} al tiempo t . T es la temperatura local y R una función llamada función de disipación, la cual debe ser cero para procesos reversibles y positiva para procesos irreversibles, según la segunda ley de la termodinámica.

Finalmente, la dinámica del director estará gobernada por una ecuación de relajación, con la forma general

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \nabla_j\right) n_i + Y_i = 0, \quad (1.10)$$

donde Y_i suele llamarse la *cuasicorriente* del director debido a que no representa una corriente propiamente, es decir, su integral sobre una superficie no es un flujo. Físicamente, \mathbf{Y} representa a las torcas que pueden inducir la reorientación del vector director.

Para que las ecuaciones anteriores resulten de utilidad, es necesario proporcionar las expresiones fenomenológicas que relacionan al tensor de esfuerzos, la cuasicorriente, etc., con los gradientes de las variables hidrodinámicas. Estas expresiones se construyen de manera muy general haciendo uso de la termodinámica irreversible lineal y de las siguientes propiedades de simetría [71]:

1. Invariancia de las ecuaciones ante transformaciones de Galileo.
2. Invariancia de las ecuaciones ante translaciones espaciales.
3. Invariancia de las ecuaciones ante la transformación $\hat{\mathbf{n}} \rightarrow -\hat{\mathbf{n}}$.

Las corrientes y cuasicorrientes que aparecen en las ecuaciones nematodinámicas pueden escribirse como la suma de un término reversible (al que denotaremos por un superíndice R), más un término irreversible (denotado por un superíndice D), de la siguiente manera

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^R + \sigma_{ij}^D, \quad (1.11)$$

$$Y_i = Y_i^R + Y_i^D, \quad (1.12)$$

$$j_i^\sigma = j_i^{\sigma R} + j_i^{\sigma D}. \quad (1.13)$$

Como se verá en detalle más adelante, los términos reversibles e irreversibles se distinguen porque los primeros no contribuyen a la producción de entropía en los nemáticos termotrópicos, mientras los últimos sí lo hacen y entonces, representan los procesos disipativos asociados con la dinámica de estos sistemas.

La parte reversible del tensor de esfuerzos, σ_{ij}^R , está dada por

$$\sigma_{ij}^R = p\delta_{ij} + \Phi_{lj}\nabla_l n_l - \frac{1}{2}\lambda_{kji}h_k, \quad (1.14)$$

donde $p = p(\mathbf{r}, t)$ es la presión local, mientras que los dos últimos términos en el lado derecho de esta ecuación representan una contribución estática anisotrópica al tensor de esfuerzos, debida a las distorsiones elásticas del campo director.

El tensor de rango dos, Φ_{ij} , tiene la forma explícita

$$\Phi_{ij} = K_{ijkl}\nabla_l n_k,$$

donde el tensor de cuarto rango, K_{ijkl} , está dado por

$$K_{ijkl} = K_1 \delta_{ij}^\perp \delta_{kl}^\perp + K_2 n_p \varepsilon_{pij} n_q \varepsilon_{qkl} + K_3 n_j n_l \delta_{ik}^\perp, \quad (1.15)$$

con K_1 , K_2 y K_3 las constantes elásticas *splay*, *twist* y *bend*, respectivamente, introducidas en la Sección 1.1 y ε_{ijk} el tensor de Levi-Civita o tensor de permutación de rango tres. Se observa entonces que el tensor K_{ijkl} define las configuraciones espaciales del director permitidas por la simetría nemática.

El tensor de rango tres, λ_{ijk} , está dado por

$$\lambda_{ijk} = (\lambda - 1) \delta_{ij}^\perp n_k + (\lambda + 1) \delta_{ik}^\perp n_j, \quad (1.16)$$

donde el operador de proyección, δ_{ij}^\perp , es

$$\delta_{ij}^\perp = \delta_{ij} - n_i n_j, \quad (1.17)$$

y λ es un parámetro dimensional, que determina el alineamiento del director en presencia del flujo hidrodinámico.

El vector \mathbf{h} que aparece en las definiciones anteriores es justamente el campo molecular definido en la Sección 1.1, y, en ausencia de campos electromagnéticos externos, tiene la forma explícita

$$h_i = -K_{ijkl} \nabla_j \nabla_l n_k + \delta_{iq}^\perp \left(\frac{\partial K_{pjkl}}{2 \partial n_q} - \frac{\partial K_{qjkl}}{\partial n_p} \right) (\nabla_l n_k) (\nabla_j n_p). \quad (1.18)$$

Por otro lado, σ_{ji}^D representa la parte viscosa del tensor de esfuerzos y tiene la forma general

$$\sigma_{ji}^D = -\nu_{ijkl} \nabla_l v_k, \quad (1.19)$$

donde el tensor de rango cuatro ν_{ijkl} , es justamente el tensor viscoso de un nemático.

En un fluido simple σ_{ji}^D es la suma de dos términos: uno proporcional a la divergencia de \mathbf{v} y el otro a la parte simétrica del tensor $\nabla_i v_j$ [6], [72]. En un nemático, la simetría uniaxial permite contribuciones al tensor de viscosidades que dependen del campo director, explícitamente, ν_{ijkl} contiene cinco viscosidades independientes, ν_1, \dots, ν_5 , y su forma explícita es

$$\begin{aligned} \nu_{ijkl} = & \nu_2 (\delta_{jl} \delta_{ik} + \delta_{il} \delta_{jk}) + 2 (\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3) n_i n_j n_k n_l \\ & + (\nu_3 - \nu_2) (n_j n_l \delta_{ik} + n_j n_k \delta_{il} + n_i n_k \delta_{jl} + n_i n_l \delta_{jk}) \\ & + (\nu_4 - \nu_2) \delta_{ij} \delta_{kl} + (\nu_5 - \nu_4 + \nu_2) (\delta_{ij} n_k n_l + \delta_{kl} n_i n_j). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Los coeficientes ν_1 , ν_2 y ν_3 , representan tres viscosidades cortantes, mientras que $\nu_4 - \nu_2$ y ν_5 , son viscosidades volumétricas. Nótese que la forma isotrópica de ν_{ijkl} se recupera haciendo $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3$ y $\nu_5 = \nu_4 - \nu_2$.

Por otro lado, la parte reversible de la cuasicorriente \mathbf{Y} , cuantifica las torcas sobre el campo director ejercidas por el flujo. Y_i^R está dada por

$$Y_i^R = -\frac{1}{2} \lambda_{ijk} \nabla_j v_k. \quad (1.21)$$

Mientras tanto, la parte disipativa, Y_i^D , describe el proceso viscoso debido a la rotación de dos elementos de volumen adyacentes con velocidades angulares diferentes. Esta contribución tiene la forma

$$Y_i^D = \frac{1}{\gamma_1} \delta_{ij}^\perp h_j, \quad (1.22)$$

donde el coeficiente γ_1 , con unidades de viscosidad, determina la evolución espontánea de las configuraciones nemáticas distorsionadas, hacia configuraciones homogéneas, en ausencia de torcas que tiendan a mantener dicha distorsión [68], [73].

La parte reversible de la corriente de entropía se anula al imponer la condición de simetría ante la inversión temporal,

$$j_i^{\sigma R} = 0, \quad (1.23)$$

mientras que los elementos de la parte disipativa tienen la forma

$$j_i^{\sigma D} = -\bar{\kappa}_{ij} \nabla_j T, \quad (1.24)$$

donde se observa que $\kappa_{ij} = T\bar{\kappa}_{ij}$, describe la conducción de calor en un nemático, es decir, κ_{ij} es el tensor de conductividades térmicas y tiene la forma general apropiada a un medio uniaxial,

$$\kappa_{ij} = \kappa_\perp \delta_{ij} + \kappa_a n_i n_j, \quad (1.25)$$

donde $\kappa_a \equiv \kappa_\parallel - \kappa_\perp$, es la anisotropía en la conductividad térmica, siendo κ_\parallel y κ_\perp los valores de la conductividad térmica en las direcciones paralela y perpendicular al director, respectivamente.

Finalmente, la función de disipación R , es, como cabría esperar, la suma de los productos de los flujos disipativos por sus fuerzas generalizadas asociadas,

$$R = \frac{1}{\gamma_1} h_i \delta_{ij}^\perp h_j + \nu_{ijkl} (\nabla_j v_i) (\nabla_l v_k) + \bar{\kappa}_{ij} (\nabla_i T) (\nabla_j T). \quad (1.26)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.14)-(1.23) y (1.19)-(1.24) en las expresiones (1.11)-(1.13) se obtiene finalmente

$$\sigma_{ij} = p\delta_{ij} + \Phi_{lj} \nabla_l n_i - \frac{1}{2} \lambda_{kji} h_k - \nu_{ijkl} \nabla_l v_k, \quad (1.27)$$

$$Y_i = -\frac{1}{2} \lambda_{ijk} \nabla_j v_k + \frac{1}{\gamma_1} \delta_{ij}^\perp h_j, \quad (1.28)$$

$$j_i^\sigma = -\bar{\kappa}_{ij} \nabla_j T. \quad (1.29)$$

Las ecuaciones nematodinámicas (1.6), (1.8), (1.9) y (1.10) junto con las ecuaciones anteriores y dos ecuaciones de estado, por ejemplo $\sigma = \sigma(\rho, T)$ y $p = p(\rho, T)$, forman un sistema cerrado que permite describir la dinámica macroscópica de un cristal líquido nemático.

1.3 Fluctuaciones Térmicas en un Nemático

En un cristal líquido, como en un fluido simple, las fluctuaciones térmicas se producen espontánea y continuamente. Las perturbaciones locales producidas por las fluctuaciones, alteran el estado de equilibrio del sistema y, como resultado, se generan procesos de relajación, los cuales involucran una enorme cantidad de partículas y representan modos colectivos lentos.

En todo nuestro análisis subsecuente estaremos interesados en estudiar la dinámica de las fluctuaciones térmicas en un cristal líquido nemático, cuando éste se encuentra en equilibrio o en un estado estacionario fuera de equilibrio, pero lejos de un punto crítico o de una inestabilidad hidrodinámica. En estos casos, es de esperarse que la intensidad de las fluctuaciones sea pequeña y, por lo tanto, que una descripción linealizada sea suficiente para describir su dinámica.

El estado hidrodinámico del nemático puede especificarse mediante el campo de velocidad, $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, el campo director, $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, t)$, y los campos de densidad y temperatura, $\rho(\mathbf{r}, t)$ y $T(\mathbf{r}, t)$. Cuando el nemático se encuentra en equilibrio termodinámico, estos campos adquieren valores uniformes ρ_o , T_o , \mathbf{v}_o y $\hat{\mathbf{n}}_o$.

Sin pérdida de generalidad, podemos suponer que el fluido nemático se encuentra en reposo, es decir, que $\mathbf{v}_o = 0$, y que $\hat{\mathbf{n}}_o$ apunta en la dirección del eje z de un sistema de coordenadas cartesianas.

Las fluctuaciones, son las desviaciones locales espontáneas de los campos con respecto a sus valores promedio, es decir,

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_o, \quad (1.30)$$

$$\delta T(\mathbf{r}, t) = T(\mathbf{r}, t) - T_o, \quad (1.31)$$

$$\delta v_i(\mathbf{r}, t) = v_i(\mathbf{r}, t), \quad (1.32)$$

y

$$\delta n_i(\mathbf{r}, t) = n_i(\mathbf{r}, t) - n_{o,i}. \quad (1.33)$$

En el caso general, cuando los sistemas se encuentran en equilibrio termodinámico, las ecuaciones fluctuantes linealizadas suelen construirse mediante el formalismo fenomenológico de la HF de Landau y Lifshitz [5], quienes lo idearon para calcular las funciones de correlación de las fluctuaciones hidrodinámicas en un fluido simple.

Desde el punto de vista de la teoría de los procesos estocásticos, Fox y Uhlenbeck pusieron en una base firme la HF, al establecer que en dicho formalismo las fluctuaciones hidrodinámicas son descritas como procesos estocásticos estacionarios, gaussianos y markovianos [74]-[76].

Por otra parte, la teoría de Fox y Uhlenbeck permite estudiar rigurosamente, las fluctuaciones en las variables que no tienen una paridad definida con respecto a la inversión temporal [74], [75]. Entonces, esta formulación general resulta necesaria para describir las fluctuaciones hidrodinámicas.

De hecho, el análisis general de este tipo de procesos estocásticos, permitió a Fox y Uhlenbeck describir las fluctuaciones tanto en un fluido simple, como en mezclas binarias de fluidos simples [76]. No obstante, no existen muchas aplicaciones de esta teoría al estudio de las fluctuaciones en fluidos complejos y, hasta donde sabemos, dicha teoría no se había aplicado antes para

describir las propiedades estadísticas de las fluctuaciones hidrodinámicas de un cristal líquido nemático termotrópico. El análisis sistemático de la nematodinámica fluctuante fue realizado por primera vez por nosotros en [77] y en las secciones siguientes lo describiremos brevemente.

Así pues, el principal objetivo de esta parte de nuestra investigación, es extender el formalismo de Fox y Uhlenbeck para describir las fluctuaciones térmicas de un nemático termotrópico. Con este propósito, describiremos de manera breve los aspectos principales de la teoría general de los procesos gaussianos estacionarios aplicada a la descripción de sistemas físicos.

1.3.1 Fluctuaciones y Procesos Estocásticos Estacionarios Gaussianos

En la teoría general de los procesos gaussianos estacionarios, se consideran N variables extensivas $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \dots, \mathcal{A}_N$, las cuales determinan el estado termodinámico de un sistema a través de la ecuación fundamental

$$S = S(\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \dots, \mathcal{A}_N), \quad (1.34)$$

en donde S es la entropía del sistema.

El dominio de aplicabilidad del formalismo de Fox y Uhlenbeck, es el régimen lineal cerca de equilibrio, en donde son válidas las ecuaciones de regresión lineales,

$$\frac{d}{dt}a_i(t) = -A_{ij}a_j(t) - S_{ij}a_j(t) + F_i(t), \quad (1.35)$$

donde $a_i(t) = \mathcal{A}_i(t) - \mathcal{A}_{o,i}$, son las desviaciones en las variables \mathcal{A}_i al tiempo t , con respecto a su valor de equilibrio $\mathcal{A}_{o,i}$.

En (1.35), A_{ij} y S_{ij} son los elementos de una matriz antisimétrica y simétrica, respectivamente, es decir, satisfacen

$$A_{ij} = -A_{ji} \text{ y } S_{ij} = S_{ji}, \quad (1.36)$$

mientras que $F_i(t)$ es una fuerza fluctuante.

La fuerza fluctuante se origina por la interacción del sistema bajo estudio con las moléculas del medio que lo rodea. En la teoría se supone que las componentes $F_i(t)$ obedecen una distribución gaussiana, la cual se especifica mediante su primer y segundo momentos,

$$\langle F_i(t) \rangle = 0 \quad (1.37)$$

y

$$\langle F_i(t) F_j(t') \rangle = 2Q_{ij}\delta(t - t'), \quad (1.38)$$

respectivamente, donde la matriz de correlación, Q_{ij} , es simétrica y no negativa.

La presencia de la función $\delta(t - t')$ en (1.38), implica que la interacción entre el sistema y las moléculas de los alrededores cambia con rapidez extrema, tanto, que no existe correlación entre esta interacción a dos tiempos distintos t y t' .

En equilibrio, la entropía adquiere su valor máximo, S_o , entonces, en el régimen cercano al equilibrio, S tiene una representación cuadrática en términos de las desviaciones a_i ,

$$S(a_1, \dots, a_N) \cong S_o - \frac{1}{2} k_B a_i E_{ij} a_j, \quad (1.39)$$

donde

$$E_{ij} = \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial a_i \partial a_j} \right|_{a_1, \dots, a_N=0} \quad (1.40)$$

son los elementos de una matriz simétrica y no negativa.

La probabilidad de que se realice una desviación de los valores más probables, $\mathcal{A}_{o,i}$, hacia los valores \mathcal{A}_i , es proporcional a [78]

$$\exp \left\{ k_B^{-1} [S(\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{A}_N) - S(\mathcal{A}_{o,1}, \dots, \mathcal{A}_{o,N})] \right\}. \quad (1.41)$$

Entonces, cuando las desviaciones son pequeñas, la función de distribución para dichas desviaciones es una gaussiana

$$W_1(a_1, \dots, a_N) = \left[\frac{\det \mathbb{E}}{(2\pi)^N} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} k_B a_i E_{ij} a_j \right], \quad (1.42)$$

donde $\det \mathbb{E}$ representa el determinante de \mathbb{E} . El primer factor en el lado derecho de (1.42) normaliza apropiadamente a la función de distribución W_1 .

A partir de la solución formal de (1.35),

$$a_i(t) = [\exp \{-t\mathbb{G}\}]_{ij} a_j(0) + \int_0^t [\exp \{-(t-s)\mathbb{G}\}]_{ij} F_j(s) ds, \quad (1.43)$$

donde $\mathbb{G} = \mathbb{A} + \mathbb{S}$ es la matriz de coeficientes fenomenológicos. De las propiedades (1.37) y (1.38) es posible demostrar que las funciones de correlación entre los tiempos t y t' , definidas por

$$\chi_{ij}(t, t') = \langle a_i(t) a_j(t') \rangle, \quad (1.44)$$

las cuales determinan todas las propiedades estadísticas del sistema, son estacionarias, si y sólo si, \mathbb{E} , \mathbb{G} y \mathbb{Q} están relacionadas mediante

$$\mathbb{G}\mathbb{E}^{-1} + \mathbb{E}^{-1}\mathbb{G}^T = 2\mathbb{Q}, \quad (1.45)$$

donde \mathbb{G}^T denota la matriz transpuesta de \mathbb{G} .

La expresión (1.45), conocida como teorema de fluctuación disipación (TFD), relaciona la intensidad de la fuerza estocástica, Q_{ij} , con los parámetros disipativos del sistema, G_{ij} , que provocan el decaimiento en las perturbaciones a_i .

Finalmente, debe señalarse que la presencia de la función $\delta(t - t')$ en la correlación de las fuerzas estocásticas (1.38), provoca que el proceso sea markoviano, es decir, que la función de distribución condicional para las desviaciones $\mathbf{a}(t)$ a m tiempos diferentes,

$$P_m(\mathbf{a}_1, t_1; \mathbf{a}_2, t_2; \dots; \mathbf{a}_m, t_m),$$

se reduzca a la distribución condicional a dos tiempos, mediante [76]

$$P_n(\mathbf{a}_1, t_1; \mathbf{a}_2, t_2; \dots; \mathbf{a}_n, t_n) = P_2(\mathbf{a}_{n-1}, t_{n-1}; \mathbf{a}_n, t_n). \quad (1.46)$$

Las Ecs. (1.35), (1.37), (1.38), (1.42) y (1.45) definen entonces un proceso *estacionario*, *gaussiano* y *markoviano*.

Esta teoría puede extenderse directamente al caso en el que las variables a_i son funciones de la posición y el tiempo, $a_i = a_i(\mathbf{r}, t)$, y obedecen la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(\mathbf{r}, t) = - \int d\mathbf{r}' A_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_j(\mathbf{r}', t) - \int d\mathbf{r}' S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_j(\mathbf{r}', t) + F_i(\mathbf{r}, t), \quad (1.47)$$

donde las matrices $\mathbb{A}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ y $\mathbb{S}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ son, respectivamente, antisimétrica y simétrica con respecto al intercambio de los índices discretos y de los índices continuos \mathbf{r} y \mathbf{r}' , es decir,

$$A_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -A_{ji}(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \quad (1.48)$$

$$S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = S_{ji}(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \quad (1.49)$$

y $F_i(\mathbf{r}, t)$ es una fuerza fluctuante que obedece una distribución gaussiana con promedio nulo,

$$\langle F_i(\mathbf{r}, t) \rangle = 0, \quad (1.50)$$

y correlación

$$\langle F_i(\mathbf{r}, t) F_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2Q_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (1.51)$$

En (1.47), la presencia de las integrales espaciales se debe a que $A_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y $S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ son operadores diferenciales.

Al imponer la condición de que el proceso sea estacionario, se obtiene la siguiente expresión para el TFD, análoga a (1.45),

$$2Q_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}'' [G_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') E_{kj}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') + E_{ik}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') G_{kj}^T(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')] . \quad (1.52)$$

Un punto fundamental de nuestra investigación, el cual abordaremos a continuación, será demostrar que las fluctuaciones en un cristal líquido nemático termotrópico en equilibrio, (1.30)-(1.33), obedecen una ecuación de la forma (1.47), a partir de lo cual puede construirse una teoría de procesos estocásticos para las mismas.

1.3.2 Ecuaciones Nematodinámicas Fluctuantes

El objetivo principal de esta sección, consiste en demostrar que las ecuaciones que describen la dinámica de las fluctuaciones del nemático termotrópico pueden escribirse en la forma canónica (1.47). Con este propósito, linealizaremos las ecuaciones nematodinámicas generales, Ecs. (1.6)-(1.10) y (1.26)-(1.29), presentadas en la Sección 1.2.2.

Notemos que en presencia de las fluctuaciones, los tensores materiales que aparecen en estas ecuaciones, Φ_{ij} , λ_{ijk} , h_i , ν_{ijkl} , K_{ijkl} y $\bar{\kappa}_{ij}$, los cuales dependen de los valores locales de los campos hidrodinámicos, también tendrán una parte fluctuante y entonces, pueden escribirse en la forma

$$\bar{\kappa}_{ij}(\mathbf{r}, t) = \bar{\kappa}_{o,ij} + \delta\bar{\kappa}_{ij}(\mathbf{r}, t), \quad \nu_{ijkl}(\mathbf{r}, t) = \nu_{o,ijkl} + \delta\nu_{ijkl}(\mathbf{r}, t), \quad \text{etc.}, \quad (1.53)$$

donde los términos con subíndice o representan la contribución de equilibrio de los tensores, mientras que los términos con una δ enfrente representan la parte fluctuante, escrita hasta orden lineal en la fluctuaciones de las variables nematodinámicas. Por ejemplo, de la definición del campo molecular h_i , ecuación (1.18), se sigue que $h_{o,i} = 0$ y

$$\delta h_i(\mathbf{r}, t) = -K_{o,ijkl} \nabla_j \nabla_l \delta n_k(\mathbf{r}, t) \quad (1.54)$$

donde $K_{o,ijkl}$ se obtiene de evaluar la expresión (1.15) en $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{n}}_o$.

Utilizando las ecuaciones (1.30)-(1.33) y (1.53), puede mostrarse directamente que, hasta orden lineal en las fluctuaciones, las ecuaciones nematodinámicas (1.6) y (1.8)-(1.10) adquieren la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \rho + \rho_o \nabla_i \delta v_i = 0, \quad (1.55)$$

$$\rho_o \frac{\partial}{\partial t} \delta v_i + \nabla_i \delta p + \frac{1}{2} \lambda_{o,kji} K_{o,klmn} \nabla_j \nabla_l \nabla_n \delta n_m - \nu_{o,ijkl} \nabla_j \nabla_l \delta v_k = 0, \quad (1.56)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \sigma + \sigma_o \nabla_i \delta v_i - \bar{\kappa}_{o,ij} \nabla_i \nabla_j \delta T = 0 \quad (1.57)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n_i - \frac{1}{2} \lambda_{o,ijk} \nabla_j \delta v_k - \frac{1}{\gamma_1} \delta_{o,ik}^\perp K_{o,kjmn} \nabla_j \nabla_n \delta n_m = 0. \quad (1.58)$$

En términos de las fluctuaciones en la entropía por unidad de masa, $s = \sigma \rho^{-1}$, tenemos $\delta \sigma = \rho_o \delta s + s_o \delta \rho$. Utilizando este resultado y la ecuación de continuidad fluctuante, (1.55), obtenemos también

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta s - \frac{1}{\rho_o} \bar{\kappa}_{o,ij} \nabla_i \nabla_j \delta T = 0. \quad (1.59)$$

Las ecuaciones (1.55), (1.56), (1.58) y (1.59) no forman un conjunto cerrado. Las expresiones que cierran este sistema, al igual que en el caso macroscópico, son las ecuaciones de estado $s = s(T, \rho)$ y $p = p(T, \rho)$, a partir de las cuales podemos escribir las relaciones termodinámicas válidas para desviaciones pequeñas en T y ρ ,

$$\delta s = \frac{c_v}{T_o} \delta T + \frac{c_v}{T_o} \frac{1 - \gamma}{\alpha \rho_o} \delta \rho, \quad (1.60)$$

$$\delta p = \frac{\rho_o c_v}{\alpha T_o} (\gamma - 1) \delta T + \frac{c_v}{T_o \alpha^2} (\gamma - 1) \delta \rho, \quad (1.61)$$

donde $\gamma = c_p/c_v$, es el cociente de las capacidades caloríficas específicas a volumen y presión constantes c_v y c_p , respectivamente, y $\alpha = -\rho_o^{-1} (\partial \rho / \partial T)_p$ el coeficiente de expansión térmica.

Utilizando (1.60) y (1.61) podemos escribir un conjunto completo de ecuaciones en la representación $\{\delta \rho, \delta v_i, \delta T, \delta n_i\}$, en la cual (1.56) y (1.59) adquieren la forma

$$\rho_o \frac{\partial}{\partial t} \delta v_i + \frac{(\gamma - 1) c_v}{\alpha^2 T_o} \nabla_i \delta \rho + \frac{\rho_o c_v}{\alpha T_o} (\gamma - 1) \nabla_i \delta T + \frac{1}{2} \lambda_{o,kji} K_{o,klmn} \nabla_j \nabla_l \nabla_n \delta n_m - \nu_{o,ijkl} \nabla_j \nabla_l \delta v_k = 0 \quad (1.62)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T - \frac{1}{\rho_o c_v} \kappa_{o,ij} \nabla_i \nabla_j \delta T + \frac{\gamma - 1}{\alpha} \nabla_i \delta v_i = 0, \quad (1.63)$$

las cuales, junto con (1.55) y (1.58), forman el conjunto completo deseado.

Con el propósito de llevar este sistema a la forma canónica (1.47), introduciremos un conjunto de variables fluctuantes normalizadas de tal manera que todas ellas posean las mismas dimensiones. Dichas variables estarán definidas por

$$a_1(\mathbf{r}, t) = \rho_o^{-1/2} \delta \rho(\mathbf{r}, t), \quad (1.64)$$

$$a_\alpha(\mathbf{r}, t) = \frac{(\gamma \rho_o)^{1/2}}{c_s} \delta v_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad (1.65)$$

$$a_5(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\rho_o c_p}{T_o} \right)^{1/2} \frac{1}{c_s} \delta T(\mathbf{r}, t), \quad (1.66)$$

$$a_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t) = \rho_o^{1/2} \delta n_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t), \quad (1.67)$$

donde los subíndices griegos α, β, \dots tomarán de ahora en adelante únicamente los valores $\alpha, \beta, \dots = 2, 3, 4$, mientras que los subíndices griegos con barra estarán restringidos a los valores $\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \dots = 6, 7, 8$. Por otro lado, los subíndices latinos i, j, \dots podrán tomar los valores $i, j, \dots = 1, 2, 3, \dots, 8$.

En (1.65) y (1.66), c_s es la velocidad adiabática del sonido del nemático, definida por $c_s^2 = (\partial p / \partial \rho)_S$.

En términos de las variables normalizadas, a_i , la ecuación de continuidad adquiere la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} a_1(\mathbf{r}, t) = -A^{1/2} \nabla_a a_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad (1.68)$$

donde, por definición $A^{1/2} = c_s / \gamma^{1/2}$; las ecuaciones de movimiento pueden escribirse como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} a_\alpha(\mathbf{r}, t) &= -A^{1/2} \nabla_a a_1(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\rho_o} \nu_{o,\alpha\beta\eta\lambda} \nabla_\beta \nabla_\lambda a_\eta(\mathbf{r}, t) - (\gamma - 1)^{1/2} A^{1/2} \nabla_a a_5(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - \frac{1}{2\rho_o A^{1/2}} \lambda_{o,\eta\beta\alpha} K_{o,\eta\lambda\bar{\mu}\nu} \nabla_\beta \nabla_\lambda \nabla_\nu a_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t); \end{aligned} \quad (1.69)$$

la ecuación de conducción del calor se transforma en

$$\frac{\partial}{\partial t} a_5(\mathbf{r}, t) = -(\gamma - 1)^{1/2} A^{1/2} \nabla_a a_\alpha(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\rho_o c_v} \kappa_{o,\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\lambda a_5(\mathbf{r}, t); \quad (1.70)$$

mientras que las ecuaciones para la relajación del director se reducen a

$$\frac{\partial}{\partial t} a_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} A^{1/2} \lambda_{o,\bar{\mu}\beta\alpha} \nabla_\beta a_\alpha(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\gamma_1} \delta_{o,\bar{\mu}\eta}^\perp K_{o,\eta\alpha\bar{\nu}\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta a_{\bar{\nu}}(\mathbf{r}, t). \quad (1.71)$$

Para llegar a la forma final de estas expresiones hemos utilizado la relación termodinámica

$$c_s^2 \alpha^2 = \frac{(\gamma - 1) c_p}{T_o}. \quad (1.72)$$

Ahora se escribirán (1.69) y (1.71) en una forma equivalente, que refleje la simetría existente entre los operadores diferenciales que acoplan a las fluctuaciones en el campo de velocidades, $a_\alpha(\mathbf{r}, t)$, con las fluctuaciones orientacionales, $a_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t)$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} a_\alpha(\mathbf{r}, t) &= -A^{1/2} \nabla_a a_1(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\rho_o} \nu_{o,\alpha\beta\eta\lambda} \nabla_\beta \nabla_\lambda a_\eta(\mathbf{r}, t) - (\gamma - 1)^{1/2} A^{1/2} \nabla_a a_5(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - \frac{1}{4\rho_o A^{1/2}} \lambda_{o,\eta\beta\alpha} K_{o,\eta\lambda\bar{\mu}\nu} \nabla_\beta \nabla_\lambda \nabla_\nu a_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{4} A^{1/2} \lambda_{o,\bar{\mu}\beta\alpha} \nabla_\beta a_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - \frac{1}{4\rho_o A^{1/2}} \lambda_{o,\eta\beta\alpha} K_{o,\eta\lambda\bar{\mu}\nu} \nabla_\beta \nabla_\lambda \nabla_\nu a_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{4} A^{1/2} \lambda_{o,\bar{\mu}\beta\alpha} \nabla_\beta a_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (1.73)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} a_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\gamma_1} \delta_{o,\bar{\mu}\eta}^\perp K_{o,\eta\alpha\bar{\nu}\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta a_{\bar{\nu}}(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - \frac{1}{4\rho_o A^{1/2}} \lambda_{o,\eta\beta\alpha} K_{o,\eta\lambda\bar{\mu}\nu} \nabla_\beta \nabla_\lambda \nabla_\nu a_\alpha(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{4} A^{1/2} \lambda_{o,\bar{\mu}\beta\alpha} \nabla_\beta a_\alpha(\mathbf{r}, t) \\ &\quad + \frac{1}{4\rho_o A^{1/2}} \lambda_{o,\eta\beta\alpha} K_{o,\eta\lambda\bar{\mu}\nu} \nabla_\beta \nabla_\lambda \nabla_\nu a_\alpha(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{4} A^{1/2} \lambda_{o,\bar{\mu}\beta\alpha} \nabla_\beta a_\alpha(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (1.74)$$

Todo este procedimiento formal, ha servido para llevar a las ecuaciones fluctuantes linealizadas a una forma simétrica en la que pueden identificarse los elementos de las matrices $\mathbb{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y $\mathbb{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ que aparecen en la ecuación canónica (1.47).

Definiremos las matrices de 8 renglones por 8 columnas,

$$\mathbb{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & 0 & S_{\alpha\bar{\mu}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ 0 & 0 & S_{55}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & 0 \\ 0 & S_{\bar{\mu}\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & 0 & S_{\bar{\mu}\bar{\nu}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{pmatrix} \quad (1.75)$$

y

$$\mathbb{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{pmatrix} 0 & A_{1\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & 0 & 0 \\ A_{\alpha 1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & 0 & A_{\alpha 5}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & A_{\alpha \bar{\mu}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ 0 & A_{5\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & 0 & 0 \\ 0 & A_{\bar{\mu}\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.76)$$

donde los elementos de las submatrices $S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $S_{\alpha\bar{\mu}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, etc., están dados por

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\rho_o} \nu_{o,\alpha\eta\beta\lambda} \frac{\partial^2}{\partial x_\eta \partial x'_\lambda} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.77)$$

$$S_{55}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\rho_o c_v} \kappa_{o,\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x'_\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.78)$$

$$\begin{aligned} S_{\alpha\bar{\mu}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{4} \left[\frac{1}{\rho_o A^{1/2}} \lambda_{o,\eta\beta\alpha} K_{o,\eta\lambda\bar{\mu}\nu} \frac{\partial^3}{\partial x_\beta \partial x_\lambda \partial x_\nu} + A^{1/2} \lambda_{o,\bar{\mu}\beta\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= -S_{\bar{\mu}\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (1.79)$$

$$S_{\bar{\mu}\bar{\nu}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\gamma_1} \delta_{o,\bar{\mu}\eta}^\perp K_{o,\eta\alpha\bar{\nu}\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x'_\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.80)$$

$$A_{1\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = A^{1/2} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = A_{\alpha 1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (1.81)$$

$$A_{\alpha 5}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (\gamma - 1)^{1/2} A^{1/2} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = A_{5\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (1.82)$$

$$\begin{aligned} A_{\alpha\bar{\mu}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{4} \left[\frac{1}{\rho_o A^{1/2}} \lambda_{o,\eta\beta\alpha} K_{o,\eta\lambda\bar{\mu}\nu} \frac{\partial^3}{\partial x_\beta \partial x_\lambda \partial x_\nu} - A^{1/2} \lambda_{o,\bar{\mu}\beta\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= A_{\bar{\mu}\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (1.83)$$

De estas definiciones se sigue directamente que, en efecto, las ecuaciones (1.68), (1.70), (1.73) y (1.74) pueden escribirse en la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(\mathbf{r}, t) = - \int d\mathbf{r}' A_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_j(\mathbf{r}', t) - \int d\mathbf{r}' S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_j(\mathbf{r}', t). \quad (1.84)$$

También puede demostrarse de manera directa a partir de (1.77)-(1.83) que los elementos $A_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y $S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ satisfacen

$$A_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -A_{ji}(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \quad (1.85)$$

$$S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = S_{ji}(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \quad (1.86)$$

es decir, que las matrices $\mathbb{A}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ y $\mathbb{S}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ son, respectivamente, antisimétrica y simétrica con respecto al intercambio de los índices discretos y de los índices continuos \mathbf{r} y \mathbf{r}' , tal como lo pide el formalismo de Fox y Uhlenbeck.

Si tomamos en cuenta que en la escala de las fluctuaciones hidrodinámicas pueden actuar fuerzas estocásticas, $F_i(\mathbf{r}, t)$, sobre las variables $a_i(\mathbf{r}, t)$, la ecuación (1.84) tendrá la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(\mathbf{r}, t) = - \int d\mathbf{r}' A_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_j(\mathbf{r}', t) - \int d\mathbf{r}' S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_j(\mathbf{r}', t) + F_i(\mathbf{r}, t). \quad (1.87)$$

Por lo tanto, las ecuaciones nematodinámicas para las fluctuaciones se pueden llevar a la forma canónica (1.47).

Las ecuaciones (1.87), junto con (1.85) y (1.86) constituyen el resultado más importante del análisis presentado en esta sección, pues muestran que el formalismo de Fox y Uhlenbeck puede aplicarse para describir las fluctuaciones en un cristal líquido nemático termotrópico.

1.3.3 Teoremas de Fluctuación Disipación

La introducción de las fuerzas fluctuantes $F_i(\mathbf{r}, t)$ en (1.87), convierte a las ecuaciones linealizadas en un conjunto de ecuaciones estocásticas acopladas. Las propiedades estocásticas de las fluctuaciones están fuertemente determinadas por las correspondientes propiedades de las fuerzas fluctuantes. Por lo tanto, establecer éstas últimas resulta fundamental para completar el esquema de descripción físico que determina la dinámica de las fluctuaciones en un nemático termotrópico. lo anterior se realizará en esta subsección.

Las fuerzas $F_i(\mathbf{r}, t)$ en (1.87) constituyen una representación fenomenológica del efecto de la enorme cantidad de procesos microscópicos, debidos a la agitación térmica, que perturban la dinámica de las fluctuaciones en el nemático. Entonces, es natural suponer que estas componentes obedecen una distribución gaussiana con primer y segundo momentos

$$\langle F_i(\mathbf{r}, t) \rangle = 0 \quad (1.88)$$

y

$$\langle F_i(\mathbf{r}, t) F_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2Q_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (1.89)$$

respectivamente.

La presencia de la función $\delta(t - t')$ en (1.89) representa la conclusión fenomenológica de que el tiempo de correlación de las fuerzas estocásticas es despreciablemente corto, en comparación con los tiempos característicos del decaimiento de las fluctuaciones hidrodinámicas, pues estos últimos procesos involucran el comportamiento colectivo de una enorme cantidad de moléculas.

Para calcular la forma explícita de los elementos $Q_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, a través de (1.52), aún hace falta calcular la matriz $\mathbb{E}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Esto puede realizarse para un nemático, al igual que para un fluido simple, gracias a que contamos con una expresión para la producción de entropía y a que hemos supuesto que los procesos estocásticos involucrados son gaussianos.

Por un lado, integrando la ecuación (1.9) sobre todo el espacio y utilizando el teorema de la divergencia y la definición (1.26) de la función de disipación, puede obtenerse la siguiente expresión para la producción de entropía cerca de equilibrio

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S(t) &= \frac{1}{T_o\gamma_1} \int d\mathbf{r} K_{o,\alpha\lambda\mu\nu} \delta_{o,\alpha\beta}^\perp K_{o,\beta\rho\sigma\tau} \nabla_\lambda \nabla_\nu \delta n_\mu(\mathbf{r}, t) \nabla_\rho \nabla_\tau \delta n_\sigma(\mathbf{r}, t) \\ &\quad + \frac{1}{T_o} \int d\mathbf{r} \nu_{o,\alpha\beta\kappa\lambda} \nabla_\beta \delta v_\alpha(\mathbf{r}, t) \nabla_\lambda \delta v_\kappa(\mathbf{r}, t) \\ &\quad + \frac{1}{T_o^2} \int d\mathbf{r} \kappa_{o,\alpha\beta} \nabla_\alpha \delta T(\mathbf{r}, t) \nabla_\beta \delta T(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (1.90)$$

Se puede demostrar de manera directa que, en términos de las variables normalizadas y de los elementos de la matriz $\mathbb{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, la ecuación anterior se reduce a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S(t) &= \frac{A}{T_o} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [a_\alpha(\mathbf{r}, t) S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_\beta(\mathbf{r}', t) + a_5(\mathbf{r}, t) S_{55}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_5(\mathbf{r}', t) \\ &\quad + \frac{1}{\gamma_1} \delta_{ij}^{0\perp} \left(K_{is\mu l}^0 \frac{\partial^2}{\partial x_s \partial x_l'} \right) a_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t) S_{\bar{\mu}\bar{\nu}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_{\bar{\nu}}(\mathbf{r}', t)]. \end{aligned} \quad (1.91)$$

Por otro lado, la entropía misma tiene una representación cuadrática en términos de las variables normalizadas

$$S = S_o - \frac{1}{2} k_B \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' a_i(\mathbf{r}, t) E_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_j(\mathbf{r}', t), \quad (1.92)$$

de la cual se sigue que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S(t) &= \frac{1}{2} k_B \iiint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' a_i(\mathbf{r}, t) [S_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') E_{kj}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') + E_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') S_{kj}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \\ &\quad - A_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') E_{kj}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') + E_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') A_{kj}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')] a_j(\mathbf{r}', t), \end{aligned} \quad (1.93)$$

en donde hemos utilizado (1.87).

Las ecuaciones (1.90) y (1.93) coinciden, si y sólo si,

$$\mathbb{E}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{A}{k_B T_o} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{\alpha\beta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho_0 A \left(K_{o,\eta\bar{\mu}\lambda\bar{\nu}} \frac{\partial^2}{\partial x_\eta \partial x_\lambda'} \right) \end{pmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.94)$$

y la inversa de esta matriz, la cual se determina por la condición

$$\int d\mathbf{r}'' E_{ik}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') E_{kj}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.95)$$

resulta ser

$$E_{ij}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{k_B T_o}{A} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{\alpha\beta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho_o A \left(K_{o,\eta\bar{\mu}\lambda\bar{\nu}} \frac{\partial^2}{\partial x_\eta \partial x'_\lambda} \right)^{-1} \end{pmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ij}. \quad (1.96)$$

Utilizando $G_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = S_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + A_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, con $S_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ y $A_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ dados por las definiciones (1.77)-(1.83), y la expresión (1.96) en (1.52), se obtiene finalmente

$$\mathbb{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{k_B T_o}{A} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\rho_o} \nu_{o,\alpha\eta\beta\lambda} \frac{\partial^2}{\partial x_\eta \partial x'_\lambda} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\rho_o c_v} \kappa_{o,\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x'_\beta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho_o A \frac{1}{\gamma_1} \delta_{o,\bar{\mu}\bar{\nu}}^\perp \end{pmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (1.97)$$

Debido a que $Q_{11} = 0$, se observa que no puede introducirse una fuerza fluctuante en la ecuación de continuidad (1.68). Nótese además que los elementos restantes de la matriz de correlación $\mathbb{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ contienen derivadas parciales de la función $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, excepto $Q_{\bar{\mu}\bar{\nu}}$. Para interpretar apropiadamente la ecuación (1.97), será conveniente introducir las cantidades fluctuantes $\Sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$, $Q_\alpha(\mathbf{r}, t)$ y $\Upsilon_\mu(\mathbf{r}, t)$, definidas en términos de las fuerzas fluctuantes $F_i(\mathbf{r}, t)$ mediante

$$F_\alpha(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{\rho_o A} \right)^{1/2} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \Sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t), \quad (1.98)$$

$$F_5(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{\rho_o c_v A T_o} \right)^{1/2} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} Q_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad (1.99)$$

$$F_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t) = \rho_o^{1/2} \Upsilon_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t). \quad (1.100)$$

De hecho, a partir de estas definiciones, podemos identificar a $\Sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ con una contribución fluctuante del tensor de esfuerzos, a $Q_\alpha(\mathbf{r}, t)$ con un flujo de calor estocástico y a $\Upsilon_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t)$ con una contribución estocástica a la cuasicorriente que determina la relajación del director. De acuerdo con (1.98) se tiene

$$\langle F_\alpha(\mathbf{r}, t) F_\beta(\mathbf{r}', t') \rangle = \frac{1}{\rho_o A} \frac{\partial^2}{\partial x_\eta \partial x'_\lambda} \langle \Sigma_{\alpha\eta}(\mathbf{r}, t) \Sigma_{\beta\lambda}(\mathbf{r}', t') \rangle, \quad (1.101)$$

Por otro lado, según (1.97), tenemos

$$\begin{aligned} \langle F_\alpha(\mathbf{r}, t) F_\beta(\mathbf{r}', t') \rangle &= 2Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(t - t') \\ &= \frac{2k_B T_o}{A \rho_o} \nu_{o,\alpha\eta\beta\lambda} \frac{\partial^2}{\partial x_\eta \partial x'_\lambda} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (1.102)$$

Comparando (1.101) y (1.102) se tiene

$$\langle \Sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \Sigma_{\kappa\lambda}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_o \nu_{o,\alpha\beta\kappa\lambda} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (1.103)$$

y de manera análoga se obtienen las expresiones

$$\langle Q_\alpha(\mathbf{r}, t) Q_\beta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_o^2 \kappa_{o,\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (1.104)$$

y

$$\langle \Upsilon_{\bar{\mu}}(\mathbf{r}, t) \Upsilon_{\bar{\nu}}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_o \frac{1}{\gamma_1} \delta_{o,\bar{\mu}\bar{\nu}}^\perp \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (1.105)$$

Regresando a la notación usual, donde los índices i, j, k, \dots , toman los valores $i, j, k, \dots = x, y, z$, tenemos

$$\langle \Sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) \Sigma_{kl}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_o \nu_{o,ijkl} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (1.106)$$

$$\langle Q_i(\mathbf{r}, t) Q_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_o^2 \kappa_{o,ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (1.107)$$

$$\langle \Upsilon_i(\mathbf{r}, t) \Upsilon_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_o \frac{1}{\gamma_1} \delta_{o,ij}^\perp \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (1.108)$$

Esta es la forma final de los teoremas de fluctuación disipación que obedecen las fuerzas estocásticas en un nemático termotrópico. Claramente, (1.106)-(1.108) relacionan a las cantidades estocásticas $\Sigma_{ij}(\mathbf{r}, t)$, $Q_i(\mathbf{r}, t)$, $\Upsilon_i(\mathbf{r}, t)$ con los parámetros materiales disipativos del nemático γ_1 , ν_1, \dots, ν_5 , κ_{\parallel} y κ_{\perp} . A partir de la Ec. (1.97), también se sigue que

$$\langle \Sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) Q_k(\mathbf{r}', t') \rangle = \langle \Sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) \Upsilon_k(\mathbf{r}', t') \rangle = \langle Q_i(\mathbf{r}, t) \Upsilon_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 0. \quad (1.109)$$

Las expresiones (1.106)-(1.109) serán utilizadas exhaustivamente en nuestros desarrollos posteriores.

En resumen, hemos supuesto, como es usual, que las fluctuaciones hidrodinámicas del nemático obedecen una distribución gaussiana. Bajo esta condición, el formalismo de Fox y Uhlenbeck puede extenderse para describirlas y esto nos ha permitido encontrar los TFD que relacionan la intensidad de las fuerzas estocásticas con los parámetros disipativos de nuestro sistema.

La estructura formal que hemos desarrollado hasta el momento describe a las fluctuaciones hidrodinámicas del nemático como procesos estacionarios, gaussianos y markovianos.

1.4 Dinámica de las Fluctuaciones Alrededor de Equilibrio

Las ecuaciones fluctuantes linearizadas (1.87), determinan la dinámica de las fluctuaciones térmicas en un nemático termotrópico en equilibrio. Una de las principales dificultades que encontraremos al tratar con estas ecuaciones, consiste en que su forma explícita es muy engorrosa,

como exhibiremos a continuación, debido al fuerte acoplamiento que existe entre los diversos campos fluctuantes y a la naturaleza intrínsecamente anisotrópica del nemático.

En esta sección nos interesa, por un lado, exhibir explícitamente la complejidad matemática involucrada en la dinámica de las fluctuaciones nematodinámicas y, por otro lado, motivar la idea de que esta complejidad puede disminuirse analizando la dinámica sobre las diferentes escalas temporales en las cuales evolucionan las fluctuaciones.

La forma explícita de las ecuaciones (1.87), puede obtenerse a partir de las definiciones de las variables normalizadas, de las fuerzas estocásticas y de los tensores materiales δ_{ij}^\perp , κ_{ij} , ν_{ijkl} , tomando en cuenta que $\hat{\mathbf{n}}_o$ apunta en la dirección del eje z . Este procedimiento conduce al siguiente sistema de ecuaciones estocásticas en la representación $\{\delta p, \delta T, \delta v_i, \delta n_i\}$.

Para las fluctuaciones en la presión y la temperatura se obtienen las ecuaciones

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta p = \frac{\alpha \gamma}{\chi_T} (D_{\parallel}^T \nabla_z^2 + D_{\perp}^T \nabla_{\perp}^2) \delta T - \frac{\gamma}{\chi_T} \nabla_i \delta v_i - \frac{\alpha}{\chi_T c_v \rho_o} \nabla_i Q_i \quad (1.110)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T = \gamma (D_{\parallel}^T \nabla_z^2 + D_{\perp}^T \nabla_{\perp}^2) \delta T - \frac{\gamma - 1}{\alpha} \nabla_i \delta v_i - \frac{1}{c_v \rho_o} \nabla_i Q_i, \quad (1.111)$$

respectivamente. En las Ecs. (1.110) y (1.111), χ_T denota la compresibilidad isotérmica del nemático, $\chi_T = \rho_o^{-1} (\partial \rho / \partial p)_T$; mientras que $D_{\parallel}^T = \kappa_{\parallel} / \rho_o c_p$ y $D_{\perp}^T = \kappa_{\perp} / \rho_o c_p$, representan las difusividades térmicas a lo largo del vector director y en la dirección perpendicular, respectivamente.

Para las fluctuaciones en la velocidad obtenemos

$$\begin{aligned} \rho_o \frac{\partial}{\partial t} \delta v_x &= [(\nu_2 + \nu_4) \nabla_x^2 + \nu_2 \nabla_y^2 + \nu_3 \nabla_z^2] \delta v_x + (\nu_3 + \nu_5) \nabla_x \nabla_z \delta v_z \\ &+ \nu_4 \nabla_x \nabla_y \delta v_y - \nabla_x \delta p - \frac{1 + \lambda}{2} (K_1 - K_2) \nabla_x \nabla_y \nabla_z \delta n_y \\ &- \frac{1 + \lambda}{2} (K_1 \nabla_x^2 + K_2 \nabla_y^2 + K_3 \nabla_z^2) \nabla_z \delta n_x - \nabla_j \Sigma_{xj}, \end{aligned} \quad (1.112)$$

$$\begin{aligned} \rho_o \frac{\partial}{\partial t} \delta v_y &= [\nu_2 \nabla_x^2 + (\nu_2 + \nu_4) \nabla_y^2 + \nu_3 \nabla_z^2] \delta v_y + (\nu_3 + \nu_5) \nabla_y \nabla_z \delta v_z \\ &+ \nu_4 \nabla_x \nabla_y \delta v_x - \nabla_y \delta p - \frac{1 + \lambda}{2} (K_1 - K_2) \nabla_x \nabla_y \nabla_z \delta n_x \\ &- \frac{1 + \lambda}{2} (K_2 \nabla_x^2 + K_1 \nabla_y^2 + K_3 \nabla_z^2) \nabla_z \delta n_y - \nabla_j \Sigma_{yj}, \end{aligned} \quad (1.113)$$

y

$$\begin{aligned} \rho_o \frac{\partial}{\partial t} \delta v_z &= [(2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_5 - \nu_4) \nabla_z^2 + \nu_3 \nabla_{\perp}^2] \delta v_z \\ &+ (\nu_3 + \nu_5) (\nabla_x \nabla_z \delta v_x + \nabla_y \nabla_z \delta v_y) - \nabla_z \delta p \\ &- \frac{\lambda - 1}{2} (K_1 \nabla_{\perp}^2 + K_3 \nabla_z^2) \nabla_i \delta n_i - \nabla_j \Sigma_{zj}. \end{aligned} \quad (1.114)$$

Finalmente, para las componentes x y y de las fluctuaciones en el director se encuentran las expresiones

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\delta n_x &= -\frac{1}{\gamma_1} (K_1\nabla_x^2 + K_2\nabla_y^2 + K_3\nabla_z^2) \delta n_x + \frac{1+\lambda}{2}\nabla_z\delta v_x \\ &\quad -\frac{1-\lambda}{2}\nabla_x\delta v_z + \frac{1}{\gamma_1} (K_1 - K_2) \nabla_x\nabla_y\delta n_y - \Upsilon_x,\end{aligned}\quad (1.115)$$

y

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\delta n_y &= \frac{1}{\gamma_1} (K_2\nabla_x^2 + K_1\nabla_y^2 + K_3\nabla_z^2) \delta n_y + \frac{1+\lambda}{2}\nabla_z\delta v_y \\ &\quad -\frac{1-\lambda}{2}\nabla_y\delta v_z + \frac{1}{\gamma_1} (K_1 - K_2) \nabla_x\nabla_y\delta n_x - \Upsilon_y.\end{aligned}\quad (1.116)$$

respectivamente.

Nótese que únicamente es necesario especificar la dinámica de las componentes x y y de las fluctuaciones en la orientación porque debido a la condición $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 1$, o bien $\delta\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$, la componente z es nula.

El comportamiento dinámico de las fluctuaciones, descrito por las ecuaciones (1.110)-(1.116), puede escribirse en la forma compacta

$$\frac{\partial}{\partial t}a_i(\mathbf{r}, t) = -M_{ij}^{(ea)}a_j(\mathbf{r}, t) - F_i(\mathbf{r}, t), \quad (1.117)$$

donde \mathbf{a} es el vector de estado fluctuante ¹

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \delta p \\ \delta T \\ \delta v_x \\ \delta v_y \\ \delta v_z \\ \delta n_x \\ \delta n_y \end{pmatrix}, \quad (1.118)$$

\mathbf{F} contiene a todas las fuerzas estocásticas que perturban la dinámica de las fluctuaciones,

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha c_s^2}{c_p} \nabla_i Q_i \\ \frac{1}{\rho_{ss} c_v} \nabla_i Q_i \\ \frac{1}{\rho_{ss}} \nabla_i \Sigma_{xi} \\ \frac{1}{\rho_{ss}} \nabla_i \Sigma_{yi} \\ \frac{1}{\rho_{ss}} \nabla_i \Sigma_{zi} \\ \Upsilon_x \\ \Upsilon_y \end{pmatrix}, \quad (1.119)$$

¹Nótese que los vectores \mathbf{a} y \mathbf{F} introducidos en esta sección, Ecs. (1.118) y (1.119), son diferentes a los vectores normalizados \mathbf{a} y \mathbf{F} estudiados en la sección anterior.

y $\mathbb{M}^{(eq)}$ es el operador hidrodinámico linealizado, cuya forma explícita es

$$\mathbb{M}^{(eq)} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\alpha c_s^2}{c_p} \hat{\kappa} & \rho c_s^2 \nabla_x & \rho c_s^2 \nabla_y & \rho c_s^2 \nabla_z & 0 & 0 \\ 0 & -\hat{D} & \frac{\gamma-1}{\alpha} \nabla_x & \frac{\gamma-1}{\alpha} \nabla_y & \frac{\gamma-1}{\alpha} \nabla_z & 0 & 0 \\ \frac{1}{\rho_o} \nabla_x & 0 & -\frac{1}{\rho_o} \hat{\nu}_x & -\frac{\nu_4}{\rho_o} \nabla_x \nabla_y & -\frac{\nu_3+\nu_5}{\rho_o} \nabla_x \nabla_z & \frac{1+\lambda}{2\rho_o} \hat{K}_x \nabla_z & \frac{1+\lambda}{2\rho_o} \hat{K} \nabla_z \\ \frac{1}{\rho_o} \nabla_y & 0 & -\frac{\nu_4}{\rho_o} \nabla_x \nabla_y & -\frac{1}{\rho_o} \hat{\nu}_y & -\frac{\nu_3+\nu_5}{\rho_o} \nabla_y \nabla_z & \frac{1+\lambda}{2\rho_o} \hat{K} \nabla_z & \frac{1+\lambda}{2\rho_o} \hat{K}_y \nabla_z \\ \frac{1}{\rho_o} \nabla_z & 0 & -\frac{\nu_3+\nu_5}{\rho_o} \nabla_x \nabla_z & -\frac{\nu_3+\nu_5}{\rho_o} \nabla_y \nabla_z & -\frac{1}{\rho_o} \hat{\nu}_z & \frac{\lambda-1}{2\rho_o} \hat{K}_z \nabla_x & \frac{\lambda-1}{2\rho_o} \hat{K}_z \nabla_y \\ 0 & 0 & -\frac{1+\lambda}{2} \nabla_z & 0 & -\frac{\lambda-1}{2} \nabla_x & -\frac{1}{\gamma_1} \hat{K}_x & -\frac{1}{\gamma_1} \hat{K} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1+\lambda}{2} \nabla_z & -\frac{\lambda-1}{2} \nabla_x & -\frac{1}{\gamma_1} \hat{K} & -\frac{1}{\gamma_1} \hat{K}_y \end{pmatrix}. \quad (1.120)$$

En esta expresión, hemos utilizado las siguientes definiciones para los operadores $\hat{\kappa}$, \hat{D} , etc.,

$$\hat{\kappa} \equiv \kappa_{\parallel} \nabla_z^2 + \kappa_{\perp} \nabla_{\perp}^2, \quad \hat{D} \equiv D_{\parallel}^T \nabla_z^2 + D_{\parallel}^T \nabla_{\perp}^2, \quad (1.121)$$

$$\hat{\nu}_x \equiv (\nu_2 + \nu_4) \nabla_x^2 + \nu_2 \nabla_y^2 + \nu_3 \nabla_z^2, \quad \hat{\nu}_y \equiv \nu_2 \nabla_x^2 + (\nu_2 + \nu_4) \nabla_y^2 + \nu_3 \nabla_z^2, \quad (1.122)$$

$$\hat{\nu}_z \equiv (2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_5 - \nu_4) \nabla_z^2 + \nu_3 \nabla_{\perp}^2, \quad (1.123)$$

$$\hat{K}_x \equiv K_1 \nabla_x^2 + K_2 \nabla_y^2 + K_3 \nabla_z^2, \quad \hat{K}_y \equiv K_2 \nabla_x^2 + K_1 \nabla_y^2 + K_3 \nabla_z^2, \quad (1.124)$$

$$\hat{K}_z \equiv K_1 \nabla_{\perp}^2 + K_3 \nabla_z^2, \quad \hat{K} \equiv (K_1 - K_2) \nabla_x \nabla_y, \quad (1.125)$$

donde $\nabla_{\perp}^2 \equiv \nabla_x^2 + \nabla_y^2$.

Nótese que, tal como cabría esperar debido a la simetría del sistema alrededor del eje z , la forma de las ecuaciones (1.117)-(1.125) no se modifica si se intercambian las direcciones x y y .

La solución a la ecuación (1.117) es más accesible en el espacio de Fourier. En este trabajo, la transformada de Fourier de un campo arbitrario $f(\mathbf{r}, t)$ estará definida por

$$\tilde{f}(\mathbf{k}, \omega) = \int \int dt d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} f(\mathbf{r}, t), \quad (1.126)$$

cuya transformada inversa es

$$f(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \int d\omega d\mathbf{k} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \tilde{f}(\mathbf{k}, \omega). \quad (1.127)$$

También será útil definir la transformada de Fourier espacial de $f(\mathbf{r}, t)$ mediante

$$\hat{f}(\mathbf{k}, t) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, t), \quad (1.128)$$

con la transformada inversa

$$f(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{k}, t). \quad (1.129)$$

En lo siguiente, el símbolo \tilde{f} (\hat{f}), representará la transformada de Fourier (la transformada espacial), del campo f , aunque por simplicidad su dependencia en las variables \mathbf{k} y ω (\mathbf{k} y t), no se hará explícita siempre.

Nótese que de acuerdo con (1.126), las transformadas de Fourier de los TFD (1.106), (1.107) y (1.108), son

$$\langle \Sigma_{ij}(\mathbf{k}, \omega) \Sigma_{kl}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 k_B T_o \nu_{ijkl} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (1.130)$$

$$\langle Q_i(\mathbf{k}, \omega) Q_j(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 k_B T_o^2 \kappa_{ij} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (1.131)$$

y

$$\langle \Upsilon_i(\mathbf{k}, \omega) \Upsilon_j(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\gamma_1} \delta_{ij}^\perp \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (1.132)$$

respectivamente. Evidentemente, la expresión (1.109) implica

$$\langle \Sigma_{ij}(\mathbf{k}, \omega) Q_l(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \langle \Sigma_{ij}(\mathbf{k}, \omega) \Upsilon_l(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \langle Q_i(\mathbf{k}, \omega) \Upsilon_j(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 0. \quad (1.133)$$

La transformada de Fourier espacial de (1.117) es

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{a}_i(\mathbf{k}, t) = -H_{ij}(\mathbf{k}) \hat{a}_j(\mathbf{k}, t) - \hat{F}_i(\mathbf{k}, t), \quad (1.134)$$

donde $H_{ij}(\mathbf{k})$ es la matriz hidrodinámica en el espacio \mathbf{k} .

Tal como puede observarse en las expresiones (1.117)-(1.120), las componentes cartesianas de las fluctuaciones en la velocidad y el director se encuentran fuertemente acopladas. Entonces, resultaría conveniente describir la dinámica de las fluctuaciones en un marco de referencia donde este acoplamiento fuera mínimo. Siguiendo a Forster [68], debido a la simetría de la fase nemática, las componentes de los campos en la dirección perpendicular al plano $\hat{\mathbf{n}}_o - \mathbf{k}$ estarán desacopladas de las componentes que se encuentren en dicho plano. Las primeras componentes reciben el nombre de componentes transversales mientras que las últimas son llamadas componentes longitudinales.

En nuestro caso, la componente transversal de un campo arbitrario $f_i(\mathbf{k})$, $i = x, y, z$, estará definida por

$$f_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{k_\perp} \mathbf{f} \cdot (\hat{\mathbf{n}}_o \times \mathbf{k}) = \frac{1}{k_\perp} \hat{\mathbf{n}}_o \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{f}), \quad (1.135)$$

mientras que las componentes longitudinales estarán dadas por

$$f_2(\mathbf{k}) = \frac{1}{kk_\perp} \mathbf{f} \cdot \mathbf{k} \times [\hat{\mathbf{n}}_o \times \mathbf{k}] = \frac{1}{kk_\perp} \mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{n}}_o] \cdot \mathbf{f}, \quad (1.136)$$

$$f_3(\mathbf{k}) = \frac{1}{k} \mathbf{k} \cdot \mathbf{f}. \quad (1.137)$$

Por ejemplo, las componentes transversales de los campos fluctuantes de velocidad y orientación, $\delta\hat{v}_1(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\hat{n}_1(\mathbf{k}, t)$, estarán definidas mediante

$$\delta\hat{v}_1(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{k_\perp} \hat{\mathbf{n}}_o \cdot [\mathbf{k} \times \delta\mathbf{v}(\mathbf{k}, t)] \quad (1.138)$$

y

$$\delta\hat{n}_1(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{k_\perp} \hat{\mathbf{n}}_o \cdot [\mathbf{k} \times \delta\mathbf{n}(\mathbf{k}, t)], \quad (1.139)$$

respectivamente. Análogamente, las componentes longitudinales de estos campos, $\delta\hat{v}_2(\mathbf{k}, t)$, $\delta\hat{v}_3(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\hat{n}_3(\mathbf{k}, t)$, tendrán la forma

$$\delta\hat{v}_2(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{kk_\perp} \mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{n}}_o] \cdot \delta\mathbf{v}(\mathbf{k}, t), \quad (1.140)$$

$$\delta\hat{v}_3(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{k} \mathbf{k} \cdot \delta\mathbf{v}(\mathbf{k}, t), \quad (1.141)$$

$$\delta\hat{n}_3(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{k} \mathbf{k} \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{k}, t). \quad (1.142)$$

Aunque estas definiciones difieren ligeramente de las utilizadas en otras referencias [79], [68], tienen la ventaja de que no cambian la dependencia de las variables con respecto a la magnitud del vector de onda como sucede en otros casos. Además, la transformación que lleva de las componentes cartesianas de \mathbf{f} a las componentes f_1 , f_2 y f_3 así definidas, es una transformación unitaria [80], lo cual implica que ésta puede interpretarse como una rotación del sistema cartesiano hacia otro sistema ortonormal, con vectores unitarios $\hat{\mathbf{e}}_1 = k_\perp^{-1} (\hat{\mathbf{n}}_o \times \mathbf{k})$, $\hat{\mathbf{e}}_3 = k^{-1} \mathbf{k}$ y $\hat{\mathbf{e}}_2 = \hat{\mathbf{e}}_3 \times \hat{\mathbf{e}}_1$, tal como se ilustra en la Figura 1.3.

Utilizando, las definiciones expresiones (1.138)-(1.142) puede comprobarse que, efectivamente, las componentes transversales y longitudinales no están acopladas. De hecho, el vector de estado \mathbf{a} puede descomponerse en dos contribuciones independientes,

$$\mathbf{a}^{(t)} = \begin{pmatrix} \delta\hat{n}_1 \\ \delta\hat{v}_1 \end{pmatrix} \text{ y } \mathbf{a}^{(l)} = \begin{pmatrix} \delta\hat{n}_3 \\ \delta\hat{v}_2 \\ \delta\hat{T} \\ \delta\hat{v}_3 \\ \delta\hat{p} \end{pmatrix}, \quad (1.143)$$

que obedecen las ecuaciones

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i^{(l)}(\mathbf{k}, t) = -H_{ij}^{(l)}(\mathbf{k}) a_j^{(l)} - \hat{F}_i^{(l)}(\mathbf{k}, t), \quad (1.144)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i^{(t)}(\mathbf{k}, t) = -H_{ij}^{(t)}(\mathbf{k}) a_j^{(t)} - \hat{F}_i^{(t)}(\mathbf{k}, t), \quad (1.145)$$

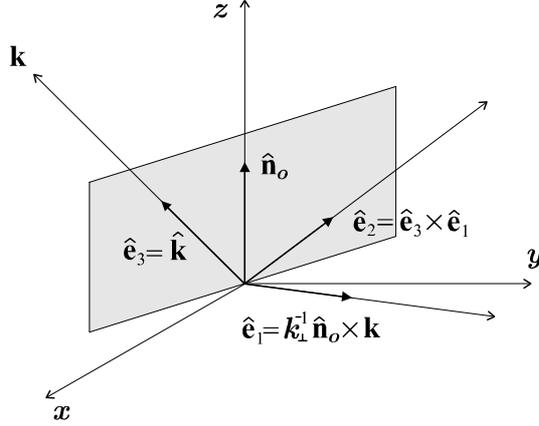


Figura 1.3: Las transformaciones (1.135)-(1.137), representan una rotación del sistema cartesiano xyz , hacia el sistema ortonormal definido por los vectores unitarios $\hat{\mathbf{e}}_1$, $\hat{\mathbf{e}}_2$ y $\hat{\mathbf{e}}_3$. Las componentes longitudinales, son aquellas que se encuentran en el plano $\hat{\mathbf{n}}_o - \mathbf{k}$ (direcciones $\hat{\mathbf{e}}_2$ y $\hat{\mathbf{e}}_3$). Las componentes transversales se encuentra a lo largo de la perpendicular a éste (dirección $\hat{\mathbf{e}}_1$).

donde $H_{ij}^{(l)}(\mathbf{k})$ y $H_{ij}^{(t)}(\mathbf{k})$ representan los elementos de matrices hidrodinámicas reducidas dadas por

$$\mathbb{H}^{(l)}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \omega_{d3}(\mathbf{k}) & ik_{\perp}\bar{\lambda}(\mathbf{k}) & 0 & -i\lambda\frac{k_{\perp}^2}{k^2}k_z & 0 \\ i\frac{k_{\perp}^2}{k_{\perp}\rho_o}\gamma_1\bar{\lambda}(\mathbf{k})\omega_{d3}(\mathbf{k}) & \omega_{v2}(\mathbf{k}) & 0 & \bar{\omega}_v(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\omega}_T(\mathbf{k}) & i\frac{\gamma-1}{\alpha}k & 0 \\ -i\frac{\lambda}{\rho_o}\gamma_1\omega_{d3}(\mathbf{k})k_z & \bar{\omega}_v(\mathbf{k}) & 0 & \omega_{v3}(\mathbf{k}) & i\frac{k}{\rho_o} \\ 0 & 0 & \gamma\alpha c_s^2\rho_o\bar{\omega}_T(\mathbf{k}) & i\rho_o c_s\omega_s(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (1.146)$$

y

$$\mathbb{H}^{(t)}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \omega_{d1}(\mathbf{k}) & -i\frac{1+\lambda}{2}k_z \\ -i\frac{1+\lambda}{2\rho_o}\gamma_1\omega_{d1}(\mathbf{k})k_z & \omega_{v1}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (1.147)$$

Aquí, hemos introducido las abreviaturas siguientes:

$$\omega_{d3}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\gamma_1} (K_1 k_{\perp}^2 + K_3 k_z^2), \quad (1.148)$$

$$\bar{\omega}_v(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_o} \frac{k_z k_{\perp}}{k^2} [(2\nu_3 + \nu_5 - \nu_4 - \nu_2) k_{\perp}^2 + (2\nu_1 + \nu_2 + \nu_5 - 2\nu_3 - \nu_4) k_z^2] \quad (1.149)$$

$$\omega_{v2}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_o k^2} [\nu_3 k_{\perp}^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3) k_{\perp}^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4], \quad (1.150)$$

$$\bar{\omega}_T(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_o c_v} (\kappa_{\parallel} k_z^2 + \kappa_{\perp} k_{\perp}^2), \quad (1.151)$$

$$\omega_{v3}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_o k^2} [(\nu_2 + \nu_4) k_{\perp}^4 + 2(2\nu_3 + \nu_5) k_{\perp}^2 k_z^2 + (2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_5 - \nu_4) k_z^4], \quad (1.152)$$

$$\omega_{d1}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\gamma_1} (K_2 k_{\perp}^2 + K_3 k_z^2) \quad (1.153)$$

$$\omega_{v1}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_o} (\nu_2 k_{\perp}^2 + \nu_3 k_z^2), \quad (1.154)$$

$$\omega_s(\mathbf{k}) = c_s k, \quad (1.155)$$

todas las cuales tienen unidades de frecuencia, mientras que

$$\bar{\lambda}(\mathbf{k}) = \frac{[(1 + \lambda) k_z^2 + (1 - \lambda) k_{\perp}^2]}{2k^2}, \quad (1.156)$$

es un parámetro adimensional.

Por otro lado, $\mathbf{F}^{(l)}$ y $\mathbf{F}^{(t)}$ son las fuerzas estocásticas asociadas a las variables longitudinales y transversales. Ambas, $\mathbf{F}^{(l)}$ y $\mathbf{F}^{(t)}$, consisten de una combinación lineal de las componentes estocásticas originales, $\hat{\Sigma}_{ij}$, \hat{Q}_i y \hat{Y}_i , y tienen la forma explícita

$$\mathbf{F}^{(l)}(\mathbf{k}, t) = \begin{pmatrix} \frac{1}{k} (k_x \hat{Y}_x + k_y \hat{Y}_y) \\ \frac{i}{\rho_o} \left(\frac{k}{k_{\perp}} k_j \hat{\Sigma}_{zj} - \frac{k_z}{k_{\perp} k} k_j k_l \hat{\Sigma}_{jl} \right) \\ \frac{i}{\rho_o c_v} k_j \hat{Q}_j \\ \frac{i}{k \rho_o} k_j k_l \hat{\Sigma}_{jl} \\ i \frac{\alpha}{\rho_o c_v \chi_T} k_j \hat{Q}_j \end{pmatrix}, \quad (1.157)$$

$$\mathbf{F}^{(t)}(\mathbf{k}, t) = \begin{pmatrix} \frac{1}{k_{\perp}} (k_x \hat{Y}_y - k_y \hat{Y}_x) \\ \frac{i}{k_{\perp} \rho_{ss}} (k_x k_j \hat{\Sigma}_{yj} - k_y k_j \hat{\Sigma}_{xj}) \end{pmatrix}. \quad (1.158)$$

Después de realizar este procedimiento más bien formal para obtener las ecuaciones (1.143)-(1.158), podemos discutir sus características físicas relevantes. Primeramente, nótese que las frecuencias definidas por la ecuaciones (1.148)-(1.154) están formadas únicamente por tres combinaciones de parámetros materiales y el número onda, k , estas son

$$\omega_{d3}(\mathbf{k}) \sim \omega_{d1}(\mathbf{k}) \sim \frac{K}{\gamma_1} k^2, \quad (1.159)$$

$$\omega_{v1}(\mathbf{k}) \sim \omega_{v2}(\mathbf{k}) \sim \omega_{v3}(\mathbf{k}) \sim \bar{\omega}_v(\mathbf{k}) \sim \frac{\nu}{\rho} k^2 \quad (1.160)$$

$$\bar{\omega}_T(\mathbf{k}) \sim \frac{\kappa}{\rho c_v} k^2, \quad (1.161)$$

$$\omega_s(\mathbf{k}) \sim c_s k, \quad (1.162)$$

donde K es una constante elástica, ν un coeficiente viscoso y κ una conductividad térmica del nemático.

Experimentalmente, está bien establecido que los órdenes de magnitud típicos de los parámetros materiales K , ν , κ , etc., para un nemático termotrópico son [54]-[57], [81]-[88]

$$K \sim 10^{-7} \text{dyn}, \gamma_1 \sim \nu \sim 10^{-1} \text{poise}, \frac{\kappa}{\rho c_v} \sim 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}, \rho \sim 1 \text{g cm}^{-3}, c_s \sim 10^5 \text{cm s}^{-1}. \quad (1.163)$$

Lo anterior se ejemplifica para el caso específico del nemático termotrópico a temperatura ambiente MBBA en la Tabla 1.1, donde se muestran también los valores reportados en la literatura para otros parámetros materiales que serán útiles en análisis posteriores.

Tabla 1.1. Parámetros materiales del cristal líquido nemático MBBA ($T \simeq 25^\circ\text{C}$) [54]-[57], [81]-[88].

ρ	1.03 g cm ⁻³
K_1	9.0×10^{-7} dyn
K_2	2.2×10^{-7} dyn
K_3	7.5×10^{-7} dyn
ν_1	5.01×10^{-2} poise
ν_2	4.16×10^{-2} poise
ν_3	2.83×10^{-2} poise
γ_1	7.63×10^{-2} poise
λ	1.03
c_p	3.8×10^7 erg K ⁻¹ g ⁻¹
γ	1.94
D_{\parallel}^T	1.51×10^{-3} cm ² s ⁻¹
D_{\perp}^T	0.89×10^{-3} cm ² s ⁻¹
c_s	1.54×10^5 cm s ⁻¹

Utilizando (1.163) es fácil observar que

$$\frac{K}{\gamma_1} \sim \frac{K}{\nu} \ll \frac{\kappa}{\rho c_v}, \frac{\nu}{\rho}, \quad (1.164)$$

de hecho, $K\rho/\nu^2 \sim 10^{-5}$, y por lo tanto,

$$\omega_{d3}(\mathbf{k}), \omega_{d1}(\mathbf{k}) \ll \bar{\omega}_T(\mathbf{k}), \omega_{v1}(\mathbf{k}), \omega_{v2}(\mathbf{k}), \omega_{v3}(\mathbf{k}), \bar{\omega}_v(\mathbf{k}), \quad (1.165)$$

para todos los valores del número de onda k . En las expresiones anteriores, hemos tomado en cuenta explícitamente, que la viscosidad orientacional, γ_1 , es del mismo orden de magnitud que las viscosidades ν_1 , ν_2 , etc. Esta observación se utilizará también en muchos de nuestros desarrollos siguientes.

Por otro lado, las longitudes l , asociadas con números de onda tales que $c_s k \sim \nu k^2 / \rho$, resultan ser del orden de $l \sim 10^{-6}$ cm y, en consecuencia, son demasiado pequeñas como para describirse hidrodinámicamente. Entonces, estaremos restringidos a números de onda tales que

$$c_s k \gg \frac{\nu}{\rho} k^2, \quad (1.166)$$

lo cual implica

$$\bar{\omega}_T(\mathbf{k}), \omega_{v1}(\mathbf{k}), \omega_{v2}(\mathbf{k}), \omega_{v3}(\mathbf{k}), \bar{\omega}_v(\mathbf{k}) \ll c_s k. \quad (1.167)$$

Este análisis sugiere que en la dinámica de las fluctuaciones en un nemático existen tres escalas temporales claramente separadas, definidas por los tiempos característicos $1/c_s k$, $\rho/\nu k^2$ y ν/Kk^2 . Esta idea se desarrollará en detalle en la siguiente subsección, calculando los modos hidrodinámicos de un cristal líquido nemático en equilibrio. Posteriormente, analizaremos en detalle la dinámica de las fluctuaciones transversales, lo cual nos permitirá desarrollar una idea intuitiva acerca de los resultados que cabría esperar en el caso más complejo de las variables longitudinales.

1.4.1 Modos Hidrodinámicos

Con el propósito de estudiar la evolución temporal de los procesos hidrodinámicos contenidos en las ecuaciones (1.144) y (1.147), consideraremos la dinámica de las fluctuaciones longitudinales y transversales en ausencia de fuerzas estocásticas, en cuyo caso las ecuaciones hidrodinámicas reducidas adquieren la forma general

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i^{(\alpha)}(\mathbf{k}, t) = -H_{ij}^{(\alpha)}(\mathbf{k}) a_j^{(\alpha)}(\mathbf{k}, t), \quad \alpha = \begin{cases} l \text{ longitudinal} \\ t \text{ transversal} \end{cases}. \quad (1.168)$$

En el espacio $\mathbf{k} - \omega$ estas expresiones tienen la forma de una ecuación de valores propios,

$$\mathbb{H}^{(\alpha)}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{a}^{(\alpha)}(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \mathbf{a}^{(\alpha)}(\mathbf{k}, \omega). \quad (1.169)$$

Las frecuencias propias asociadas con la Ec. (1.169), $\omega(\mathbf{k})$, están determinadas por la condición

$$\det[-i\omega \mathbb{I} + \mathbb{H}^{(\alpha)}(\mathbf{k})] = 0, \quad (1.170)$$

la cual puede interpretarse como una ecuación de dispersión.

Debido a la forma explícita de la dependencia de las matrices $\mathbb{H}^{(\alpha)}$ con respecto al vector de onda, podemos afirmar que las diferentes $\omega(\mathbf{k})$, describen movimientos colectivos característicos del sistema, tales que $\omega(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ cuando $k \rightarrow 0$, es decir, que tienen un tiempo de vida infinito cuando $k \rightarrow 0$. En otras palabras, las soluciones de (1.170) determinan los modos hidrodinámicos de nuestro sistema.

A continuación calcularemos por separado los modos hidrodinámicos transversales y longitudinales del nemático.

Modos transversales

El caso transversal es el más sencillo debido a que sólo involucra la dinámica de dos variables, $\delta\tilde{n}_1$ y $\delta\tilde{v}_1$. Para la dinámica transversal, la condición (1.170) tiene la forma explícita

$$(-i\omega)^2 - i\omega [\omega_{v1}(\mathbf{k}) + \omega_{d1}(\mathbf{k})] + \omega_{d1}(\mathbf{k}) \omega_{v1}(\mathbf{k}) \left[1 + \frac{(1+\lambda)^2}{4} \frac{\gamma_1 k_z^2}{\rho_o \omega_{v1}(\mathbf{k})} \right] = 0, \quad (1.171)$$

cuyas soluciones pueden encontrarse directamente. De hecho, utilizando la condición (1.165) se demuestra que las raíces de (1.171) pueden escribirse en la forma

$$s_4 = -i\omega_{v1}(\mathbf{k}) = -i \frac{1}{\rho_o} (\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2) \quad (1.172)$$

y

$$\begin{aligned} s_6 &= -i\omega_{d1}(\mathbf{k}) \left[1 + \frac{(1+\lambda)^2}{4} \frac{\gamma_1 k_z^2}{\rho_o \omega_{v1}(\mathbf{k})} \right] \\ &= -i \frac{1}{\gamma_1} (K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) \left[1 + \frac{1}{4} \frac{\gamma_1 (1+\lambda)^2 k_z^2}{\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2} \right] \end{aligned} \quad (1.173)$$

En lo siguiente, será conveniente introducir la notación

$$\alpha_1(\mathbf{k}) = 1 + \frac{(1+\lambda)^2}{4} \frac{\gamma_1 k_z^2}{\rho_o \omega_{v1}(\mathbf{k})} = 1 + \frac{1}{4} \frac{\gamma_1 (1+\lambda)^2 k_z^2}{\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2} \quad (1.174)$$

y

$$\omega_{n1}(\mathbf{k}) = \alpha_1(\mathbf{k}) \omega_{d1}(\mathbf{k}), \quad (1.175)$$

con lo cual se tiene $s_{n1} = -i\omega_{n1}(\mathbf{k})$.

Entonces, un nemático posee dos modos difusivos puros asociados con la dinámica de las componentes transversales de $\delta\mathbf{n}$ y $\delta\mathbf{v}$.

Modos longitudinales

En el caso de las variables longitudinales, es posible encontrar las frecuencias propias mediante un procedimiento perturbativo compatible con la descripción hidrodinámica, utilizando la desigualdades (1.165) y (1.167). Proponemos que las soluciones de la ecuación

$$\det [-i\omega\mathbb{I} + \mathbb{H}^{(l)}(\mathbf{k})] = 0, \quad (1.176)$$

pueden escribirse en la forma

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 + \dots, \quad (1.177)$$

donde ω_m representa un término de m -ésimo orden en las frecuencias pequeñas, $\omega \sim Kk^2/\nu$, $\omega \sim \nu k^2/\rho$, $\omega \sim \kappa k^2/c_v$.

Ahora puede utilizarse el desarrollo (1.177) para escribir la forma explícita de (1.176) a diferentes órdenes en las frecuencias pequeñas. De hecho, es posible demostrar que, a orden cero en las frecuencias pequeñas, la ecuación de dispersión (1.176) se reduce a

$$ic_s^2 k^2 \omega_0^3 - i\omega_0^5 = 0, \quad (1.178)$$

la cual tiene dos raíces diferentes de cero

$$s_{1,0} = ck \text{ y } s_{2,0} = -ck \quad (1.179)$$

y tres raíces nulas $s_{3,0} = s_{5,0} = s_{7,0} = 0$.

Hasta primer orden en las frecuencias pequeñas, la ecuación (1.176) adquiere la forma explícita

$$\begin{aligned} \omega_0^2 \{ i\omega_1 (3c_s^2 k^2 - 5\omega_0^2) + \bar{\omega}_T(\mathbf{k}) (\omega_0^2 - \gamma^{-1} c_s^2 k^2) \\ + \omega_0^2 \omega_{v3}(\mathbf{k}) + (\omega_0^2 - c_s^2 k^2) [-i\omega_0 + \omega_{d3}(\mathbf{k}) + \omega_{v2}(\mathbf{k})] \} = 0. \end{aligned} \quad (1.180)$$

Sustituyendo $\omega_0 = s_{1,0} = ck$ y $\omega_0 = s_{2,0} = -ck$ en (1.180) y resolviendo para ω_1 , se encuentran las correcciones a primer orden

$$s_{1,1} = s_{2,1} = -i\Gamma(\mathbf{k}), \quad (1.181)$$

donde hemos introducido la notación

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} [\omega_{v3}(\mathbf{k}) + (\gamma - 1) \omega_T(\mathbf{k})], \quad (1.182)$$

con

$$\omega_T(\mathbf{k}) = \frac{1}{\gamma} \bar{\omega}_T(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_o c_p} (\kappa_{\parallel} k_z^2 + \kappa_{\perp} k_{\perp}^2) = D_{\parallel}^T k_z^2 + D_{\perp}^T k_{\perp}^2. \quad (1.183)$$

Por lo tanto, (1.179) y (1.181) determinan los modos de propagación del sonido en el nemático

$$s_1 = c_s k - i\Gamma(\mathbf{k}), \quad (1.184)$$

y

$$s_2 = -c_s k - i\Gamma(\mathbf{k}). \quad (1.185)$$

$\Gamma(\mathbf{k})$ representa, entonces, el coeficiente de atenuación del sonido en el nemático y tiene la forma explícita

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \{ (\gamma - 1) (D_{\parallel}^T k_z^2 + D_{\perp}^T k_{\perp}^2) \\ + \rho_o^{-1} k^{-2} [(\nu_2 + \nu_4) k_{\perp}^4 + 2(2\nu_3 + \nu_5) k_{\perp}^2 k_z^2 + (2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_5 - \nu_4) k_z^4] \} \end{aligned} \quad (1.186)$$

la cual es claramente anisotrópica.

Por otro lado, la ecuación (1.180) no brinda información acerca de las correcciones a primer orden en los casos en los que $\omega_0 = 0$. Dicha información se encuentra contenida en la ecuación de dispersión no trivial de orden más bajo en las frecuencias pequeñas, la cual resulta ser

$$\left\{ (-i\omega_1)^2 - i\omega_1 [\omega_{v2}(\mathbf{k}) + \omega_{d3}(\mathbf{k})] + \omega_{d3}(\mathbf{k}) \omega_{v2}(\mathbf{k}) \left[1 + \frac{\gamma_1 \bar{\lambda}^2(\mathbf{k}) k^2}{\rho_o \omega_{v2}(\mathbf{k})} \right] \right\} \times c_s^2 k^2 \left(-i\omega_1 + \frac{1}{\gamma} \bar{\omega}_T(\mathbf{k}) \right) = 0, \quad (1.187)$$

Las raíces de la ecuación anterior definen tres modos difusivos, a saber,

$$s_3 = -i\omega_T(\mathbf{k}) = -i(D_{\parallel}^T k_z^2 + D_{\perp}^T k_{\perp}^2), \quad (1.188)$$

$$s_5 = -i\omega_{v2}(\mathbf{k}) = -\frac{i}{\rho_o k^2} [\nu_3 k_{\perp}^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3) k_{\perp}^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4], \quad (1.189)$$

y

$$\begin{aligned} s_7 &= -i\omega_{d3}(\mathbf{k}) \left[1 + \frac{\gamma_1 \bar{\lambda}^2(\mathbf{k}) k^2}{\rho_o \omega_{v2}(\mathbf{k})} \right] \\ &= -i \frac{1}{\gamma_1} (K_1 k_{\perp}^2 + K_3 k_z^2) \left[1 + \frac{1}{4} \frac{\gamma_1 [(1+\lambda) k_z^2 + (1-\lambda) k_{\perp}^2]^2}{\nu_3 k_{\perp}^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3) k_{\perp}^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} \right]. \end{aligned} \quad (1.190)$$

En lo siguiente resultará conveniente definir

$$\alpha_3(\mathbf{k}) = 1 + \frac{1}{4} \frac{\gamma_1 [(1+\lambda) k_z^2 + (1-\lambda) k_{\perp}^2]^2}{\nu_3 k_{\perp}^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3) k_{\perp}^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} \quad (1.191)$$

y

$$\omega_{n3}(\mathbf{k}) = \alpha_3(\mathbf{k}) \omega_{d3}(\mathbf{k}) \quad (1.192)$$

con lo cual se tiene $s_7 = -i\omega_{n3}(\mathbf{k})$.

Antes de discutir las características físicas de los modos hidrodinámicos de un nemático termotrópico, resultará conveniente recordar el significado físico de los modos hidrodinámicos de un fluido isotrópico.

El procedimiento que hemos presentado aquí, nos permite recuperar el caso isotrópico haciendo $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \eta_{1,iso}$, $\nu_5 = \nu_4 - \nu_2 = \eta_{2,iso}$, $D_{\parallel}^T = D_{\perp}^T = D_{iso}^T$, en donde $\eta_{1,iso}$, $\eta_{2,iso}$, D_{iso}^T , $c_{s,iso}$ representan la primera y segunda viscosidades [89], la difusividad térmica y la velocidad adiabática del sonido del fluido isotrópico, respectivamente.

Entonces, los modos hidrodinámicos s_1 y s_2 adquieren la forma

$$s_{1,iso} = c_{s,iso} k - i\Gamma_{iso}(\mathbf{k}), \quad (1.193)$$

y

$$s_{2,iso} = -c_{s,iso}k - i\Gamma_{iso}(\mathbf{k}), \quad (1.194)$$

con

$$\Gamma_{iso}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[(\gamma - 1) D_{iso}^T + \frac{\frac{4}{3}\eta_{iso} + \eta_{B,iso}}{\rho_o} \right] k^2, \quad (1.195)$$

en donde hemos utilizado la relación entre las viscosidades, $\eta_{1,iso}$ y $\eta_{2,iso}$, y las viscosidades cortante, η_{iso} , y volumétrica, $\eta_{B,iso}$, [72], [89]

$$2\eta_{1,iso} + \eta_{2,iso} = \frac{4}{3}\eta_{iso} + \eta_{B,iso}. \quad (1.196)$$

La parte real en las expresiones (1.193) y (1.194), refleja la existencia de modos de propagación en el fluido. Estos modos surgen de las fluctuaciones en la presión a entropía constante, las cuales están acopladas con las fluctuaciones longitudinales de la velocidad [22], [89]. Los modos $s_{1,iso}$ y $s_{2,iso}$ se propagan a la velocidad del sonido, $c_{s,iso}$, pero su amplitud disminuye en el tiempo debido a la presencia del coeficiente de atenuación $\Gamma_{iso}(\mathbf{k})$. El tiempo característico del decaimiento de los modos acústicos es justamente $\Gamma_{iso}^{-1}(\mathbf{k})$.

Por otra parte, en el límite isotrópico, el modo s_3 resulta ser

$$s_{3,iso} = -iD_{iso}^T k^2. \quad (1.197)$$

Este modo resulta de las fluctuaciones en la entropía a presión constante [89]. La forma de la expresión (1.197), indica que estas fluctuaciones no se propagan, sino que dan lugar a un efecto puramente difusivo.

Finalmente, los modos s_4 y s_5 se reducen a

$$s_{4,iso} = s_{5,iso} = -i\frac{\eta_{iso}}{\rho_o} k^2.$$

Estos modos puramente difusivos, representan fluctuaciones en el campo de velocidades que ocurren en el plano perpendicular al vector de onda [89]. En su dinámica, únicamente está involucrada la viscosidad cortante.

En el fluido isotrópico, los modos difusivos viscosos $s_{4,iso}$ y $s_{5,iso}$, se encuentran desacoplados del resto de los modos hidrodinámicos.

Si comparamos el espectro de frecuencias obtenido para un nemático con respecto al de un fluido isotrópico, observamos que los cinco modos correspondientes a este último, también están presentes en el primero: s_1 y s_2 son los modos sonoros, s_3 es el modo difusivo térmico, mientras que s_4 y s_5 son los modos difusivos viscosos. La diferencia fundamental consiste en que en el caso del nemático la atenuación es siempre anisotrópica, como cabría esperar.

Además, un nemático posee dos modos difusivos adicionales, s_6 y s_7 , inducidos por la relajación del director. Tal como se observa en las Ecs. (1.173) y (1.190), estos modos dependen principalmente de las constantes K_1 , K_2 y K_3 , y de la viscosidad orientacional γ_1 . Esto significa

que una fluctuación en el campo director decae en un tiempo característico determinado por las propiedades elásticas del material y del parámetro disipativo involucrado en su dinámica.

Un punto fundamental que debemos subrayar, es que debido a las desigualdades (1.164), los modos asociados a la relajación del director tienen tiempos característicos mucho más grandes que los correspondientes a los modos térmico-viscosos, de hecho, $s_4/s_6 \sim 10^5$. Esto significa que la reorientación del director constituye el proceso hidrodinámico más lento en un nemático termotrópico.

1.4.2 Análisis Detallado de las Variables Transversales

La relación entre las fluctuaciones en la orientación y el flujo puede estudiarse en detalle en el caso de las variables transversales. Este análisis nos permite entender el comportamiento de cada variable y de la influencia que ejercen una sobre la otra en diferentes escalas temporales.

La dinámica en equilibrio de las componentes transversales, descrita por las ecuaciones (1.145), (1.147) y (1.158), es relativamente sencilla de analizar debido a que únicamente hay dos variables involucradas. En el espacio $\mathbf{k} - \omega$ la expresión (1.145) puede escribirse en la forma

$$\begin{pmatrix} -i\omega + \omega_{d1}(\mathbf{k}) & -i\frac{1+\lambda}{2}k_z \\ -i\frac{1+\lambda}{2\rho_o}\gamma_1\omega_{d1}(\mathbf{k})k_z & -i\omega + \omega_{v1}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \\ \delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \tilde{F}_{n1}(\mathbf{k}, \omega) \\ \tilde{F}_{v1}(\mathbf{k}, \omega) \end{pmatrix}, \quad (1.198)$$

donde $\tilde{F}_{n1}(k, \omega) = k_{\perp}^{-1} (k_x \tilde{\Upsilon}_y - k_y \tilde{\Upsilon}_x)$ y $\tilde{F}_{v1}(\mathbf{k}, \omega) = ik_{\perp}^{-1} \rho_o^{-1} (k_x k_j \tilde{\Sigma}_{yj} - k_y k_j \tilde{\Sigma}_{xj})$. Resolviendo para las variables $\delta\tilde{n}_1$ y $\delta\tilde{v}_1$ obtenemos

$$\delta\tilde{n}_1 = - \frac{[-i\omega + \omega_{v1}(\mathbf{k})] \tilde{F}_{n1} + i\frac{1+\lambda}{2}k_z \tilde{F}_{v1}}{[-i\omega + \omega_{v1}(\mathbf{k})] [-i\omega + \omega_{n1}(\mathbf{k})]} \quad (1.199)$$

y

$$\delta\tilde{v}_1 = - \frac{[-i\omega + \omega_{d1}(\mathbf{k})] \tilde{F}_{v1} + i\frac{1+\lambda}{2\rho_o}\gamma_1 k_z \omega_{d1}(\mathbf{k}) \tilde{F}_{d1}}{[-i\omega + \omega_{v1}(\mathbf{k})] [-i\omega + \omega_{n1}(\mathbf{k})]}, \quad (1.200)$$

con $\omega_{n1}(\mathbf{k})$ dado por la ecuación (1.175). En estas expresiones hemos utilizado la condición (1.165) para escribir

$$\det \begin{pmatrix} -i\omega + \omega_{d1}(\mathbf{k}) & -i\frac{1+\lambda}{2}k_z \\ -i\frac{1+\lambda}{2\rho_o}\gamma_1\omega_{d1}(\mathbf{k})k_z & -i\omega + \omega_{v1}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = [-i\omega + \omega_{v1}(\mathbf{k})] [-i\omega + \omega_{n1}(\mathbf{k})]. \quad (1.201)$$

Las expresiones (1.199) y (1.200), junto con los TFD asociados a las fuerzas fluctuantes \tilde{F}_{n1} y \tilde{F}_{v1} , pueden utilizarse para calcular las funciones de correlación de las fluctuaciones $\delta\tilde{n}_1$ y $\delta\tilde{v}_1$. Nótese que los TFD para \tilde{F}_{n1} y \tilde{F}_{v1} , pueden obtenerse a su vez de los TFD para Υ_i y Σ_{ij} .

Debido a que Υ_i y Σ_{ij} no están correlacionados entre sí, a partir de la expresión (1.199) y de las definiciones de \tilde{F}_{n1} y \tilde{F}_{v1} , se obtiene

$$\begin{aligned}
\langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= 2(2\pi)^4 k_B T_o \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega') \frac{1}{k_\perp k'_\perp} \\
&\times \frac{1}{[-i\omega + \omega_{n1}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{n1}(\mathbf{k}')] } \\
&\times \left\{ \frac{1}{\gamma_1} (k_x k'_x + k_y k'_y) - \left(\frac{1 + \lambda}{2\rho_o} \right)^2 k_z k'_z \right. \\
&\left. \frac{k_x k_i k'_x k'_j \nu_{yij} - k_x k_i k'_y k'_j \nu_{yix} - k_y k_i k'_x k'_j \nu_{xij} + k_y k_i k'_y k'_j \nu_{xix}}{[-i\omega + \omega_{v1}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{v1}(\mathbf{k}')] } \right\} \\
&= -2(2\pi)^4 k_B T_o \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega') \left\{ \frac{1}{\gamma_1} \frac{1}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{k})} \right. \\
&\left. + \left(\frac{1 + \lambda}{2} \right)^2 \frac{k_z^2 \omega_{v1}(\mathbf{k})}{\rho_o [\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{k})] [\omega^2 + \omega_{v1}^2(\mathbf{k})]} \right\} \quad (1.202)
\end{aligned}$$

donde también hemos utilizado los TFD (1.130) y (1.132), las definiciones del proyector δ_{ij}^\perp y del tensor viscoso ν_{ijkl} , Ecs. (1.17) y (1.20), y la propiedad

$$f(x') \delta(x - x') = f(x) \delta(x - x'). \quad (1.203)$$

Finalmente, expandiendo en fracciones parciales el segundo término entre llaves en la Ec. (1.202) y tomando en cuenta la relación (1.164) se obtiene

$$\langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle = -2(2\pi)^4 k_B T_o \frac{1}{\gamma_1} \frac{\alpha_1(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{k})} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (1.204)$$

donde $\alpha_1(\mathbf{k})$ está definido por (1.174).

De manera completamente análoga, puede mostrarse que la autocorrelación en la componente transversal de la velocidad es

$$\langle \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle = -\frac{2(2\pi)^4 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega') k_B T_o}{\rho_o} \left\{ \frac{\omega_{v1}(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{v1}^2(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_1(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{k})} \right\}, \quad (1.205)$$

donde hemos introducido la notación

$$\bar{\omega}_1(\mathbf{k}) = \frac{(K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) \omega_{n1}(\mathbf{k})}{\rho_o \omega_{v1}^2(\mathbf{k})} \left(\frac{1 + \lambda}{2} \right)^2 k_z^2, \quad (1.206)$$

para esta función con dimensiones de frecuencia. Nótese que $\bar{\omega}_1(\mathbf{k})$ es del orden de $K^2 \rho k^2 / \nu^3$.

Sin tomar en cuenta la presencia de la funciones $\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}')$ y $\delta(\omega + \omega')$, la función de correlación en las fluctuaciones transversales de la velocidad decae con la magnitud del vector de onda como

$$\langle \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle \sim \frac{1}{k^2}, \quad (1.207)$$

lo cual coincide con la dependencia en k de las mismas correlaciones en el caso de un fluido isotrópico [76]. Esto permite pensar que la estructura espacial de las fluctuaciones en la velocidad en un líquido nemático y en uno isotrópico será similar. De hecho, tomando el límite cuando $\nu_2 = \nu_3 = \nu$ y $K_2 = K_3 = 0$ en las ecuaciones (1.205) y (1.206), se reproduce la expresión para la autocorrelación de $\delta \tilde{v}_1$ en el caso isotrópico,

$$\langle \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle_{iso} = -\frac{2(2\pi)^4 k_B T_o}{\rho_o} \frac{\bar{\nu} k^2}{\omega^2 + \bar{\nu} k^4} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (1.208)$$

tal como cabría esperar. En (1.208) $\bar{\nu}$ es la viscosidad cinemática del fluido, $\bar{\nu} = \nu/\rho_o$.

Por otro lado, la función de correlación de $\delta \tilde{n}_1$ depende de k en la forma

$$\langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle \sim \frac{1}{k^4}. \quad (1.209)$$

Esta dependencia contrasta con la encontrada para las fluctuaciones en la velocidad y exhibe que el comportamiento espacial de las fluctuaciones del director es diferente que el de las fluctuaciones en la velocidad, como se demostrará en detalle en el Capítulo 6.

Ahora bien, comparando la estructura de las ecuaciones (1.205) y (1.208), notamos que el segundo término entre llaves en el lado derecho de (1.205) representa una contribución exclusiva de un fluido en la fase nemática. Nótese que para frecuencias grandes, $\omega \sim \omega_{v1}(\mathbf{k})$, dicho término es del orden de $\bar{\omega}_1(\mathbf{k})/\omega_{v1}^2(\mathbf{k})$, y por lo tanto, es despreciable en comparación con el primer término que es de orden $1/\omega_{v1}(\mathbf{k})$. Sin embargo, para frecuencias pequeñas, $\omega \sim \omega_{n1}(\mathbf{k})$, el segundo término es del orden de $\bar{\omega}_1(\mathbf{k})/\omega_{n1}^2(\mathbf{k}) \sim \rho/\nu k^2 \sim 1/\omega_{v1}(\mathbf{k})$ y entonces se vuelve comparable con el primero, haciendo que la correlación decaiga y que exhiba una depresión. Este comportamiento se exhibe esquemáticamente en la Figura 1.4.

Físicamente, esto significa que para tiempos cortos (frecuencias grandes), la dinámica de las fluctuaciones en la velocidad no se ve afectada por las propiedades elásticas del nemático, pero para tiempos suficientemente grandes (frecuencias pequeñas), las fluctuaciones en la orientación promedio de las moléculas han podido evolucionar y perturban a las fluctuaciones en la velocidad.

Lo anterior sugiere, al igual que el cálculo de los modos hidrodinámicos del nemático, que el comportamiento dinámico de las fluctuaciones térmicas depende fuertemente de la escala temporal sobre la cual se analiza su evolución y que, en escalas temporales bien definidas, es posible eliminar el acoplamiento entre las fluctuaciones. La manera apropiada de implementar el procedimiento de eliminación de variables se discutirá en detalle en el Capítulo 2.

Para finalizar este capítulo resumiremos brevemente nuestros resultados. Aquí hemos extendido el formalismo de la HF para describir la dinámica de las fluctuaciones térmicas alrededor

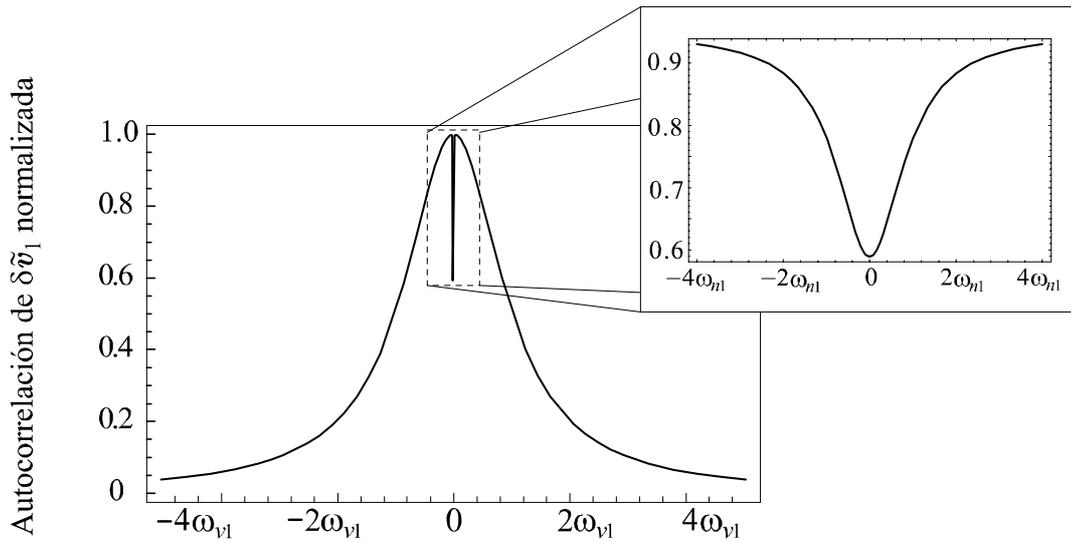


Figura 1.4: Representación esquemática del comportamiento de la autocorrelación de $\delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega)$ como función de la frecuencia. A frecuencias grandes, $\omega \sim \omega_{v1}$, la correlación es una lorentziana, similar a la correspondiente en un fluido isotrópico. Sin embargo, para frecuencias pequeñas, $\omega \sim \omega_{n1}$, la correlación exhibe una depresión, la cual se muestra ampliada en el recuadro.

de equilibrio en un nemático termotrópico. Hemos construido las ecuaciones fluctuantes linealizadas y calculado los TFD asociados con las fuerzas fluctuantes presentes en este sistema, bajo la suposición de que estas corresponden con procesos estocásticos estacionarios, gaussianos y markovianos. Hemos calculado los modos hidrodinámicos involucrados en la dinámica de las fluctuaciones y hemos exhibido que para un nemático termotrópico típico, la evolución de las fluctuaciones se realiza sobre escalas temporales ampliamente separadas.

Capítulo 2

Separación de Escalas Temporales y Funciones de Correlación

2.1 Eliminación sistemática de variables rápidas en sistemas lineales

En el capítulo anterior hemos discutido cómo las fluctuaciones hidrodinámicas en un cristal líquido nemático evolucionan en escalas temporales muy separadas entre sí. De hecho, una situación similar ocurre frecuentemente en la descripción de diversos sistemas físicos, en donde distintas variables poseen tiempos de evolución característicos muy diferentes.

La existencia de escalas temporales bien definidas, puede utilizarse para eliminar las variables rápidas, es decir, aquellas que evolucionan en tiempos cortos, de las ecuaciones de movimiento y extraer una descripción reducida en términos únicamente de las variables lentas, esto es, de las variables que sobreviven a tiempos largos. Un ejemplo notable de lo anterior, consiste en la derivación de las ecuaciones de la hidrodinámica a partir de la ecuación de Boltzmann [21], [90].

En el caso ideal, este procedimiento de eliminación debería tener la forma de una expansión en términos de la razón de los tiempos de decaimiento de las diferentes variables. Este esquema de expansión sistemática ha sido desarrollado en el caso general de sistemas lineales con un número finito de variables por Geigenmüller, Titulaer y Felderhof [91]-[93]. Esta descripción incluye, como un caso particular, a los sistemas descritos por la termodinámica irreversible lineal.

En la práctica, puede reconocerse por inspección o por conocimiento previo del sistema físico, cuáles variables evolucionan en tiempos cortos y cuáles lo hacen en tiempos largos. Pero frecuentemente, la matriz dinámica asociada con las ecuaciones de movimiento exhibe fuertes acoplamientos entre dichas variables. Dichos acoplamientos, pueden disminuirse a través de una transformación relativamente sencilla, después de la cual, las variables lentas y rápidas sólo se acoplan débilmente [94]. Como se demostrará en las siguientes secciones este resulta ser

el caso de la hidrodinámica linealizada de los cristales líquidos nemáticos.

El mérito fundamental del formalismo de Geigenmüller *et al.*, radica en que permite encontrar en la escala de tiempos grandes, una descripción dinámica reducida, en términos únicamente de las variables lentas y de una matriz dinámica, la cual se construye mediante una teoría de perturbaciones, en donde el parámetro perturbativo es la razón de los tiempos característicos de los procesos rápidos y lentos. En forma complementaria, este formalismo también permite encontrar una ecuación dinámica reducida, válida en la escala de tiempos cortos, en términos únicamente de las variables rápidas y de una matriz reducida que también tiene un desarrollo perturbativo.

En esta sección, discutiremos brevemente los principios en los que está basado el formalismo de separación de escalas temporales de Geigenmüller *et al.*, así como sus principales resultados. Posteriormente, en la siguiente sección, aplicaremos dicho formalismo para reducir el fuerte acoplamiento que existe entre las fluctuaciones hidrodinámicas de un nemático termotrópico.

En las referencias [91]-[94], se consideran sistemas suficientemente cercanos al equilibrio termodinámico, de tal forma que los procesos dinámicos están descritos por ecuaciones lineales. El vector de n componentes $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_n)^T$, caracteriza las desviaciones con respecto al equilibrio. En promedio, estas variables satisfacen la ecuación fenomenológica lineal

$$\frac{d}{dt}a_i(t) = -M_{ij}a_j(t), \quad (2.1)$$

donde \mathbb{M} es la matriz de coeficientes fenomenológicos. Para simplificar la discusión, las variables a_i se definen de tal forma que todas ellas tienen las mismas dimensiones. Entonces, los elementos M_{ij} tienen unidades de frecuencia.

Se supone que las variables pueden clasificarse en dos grupos, correspondientes con la evolución en dos escalas temporales muy diferentes, de tal forma que

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

donde \mathbf{x} denota un conjunto de s variables lentas y \mathbf{y} un conjunto de $n - s$ variables rápidas.

En esta representación, (2.1) se descompone en

$$\frac{d}{dt}\mathbf{x} = -\mathbb{M}_{xx} \cdot \mathbf{x} - \mathbb{M}_{xy} \cdot \mathbf{y}, \quad (2.3)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{y} = -\mathbb{M}_{yx} \cdot \mathbf{x} - \mathbb{M}_{yy} \cdot \mathbf{y}. \quad (2.4)$$

Sean τ_s y τ_f los tiempos típicos que describen la evolución de las variables lentas y rápidas, respectivamente. Se supone entonces que el cociente $\varepsilon = \tau_f/\tau_s$ es un parámetro pequeño, es decir, $\varepsilon \ll 1$.

Si se elige una unidad de tiempo del orden de τ_f , entonces \mathbb{M}_{yy} será de orden 1, mientras que \mathbb{M}_{xx} será del orden de ε . La elección de las variables rápidas y lentas está basada en esta

distinción y en la suposición de que alguna de las matrices de acoplamiento, \mathbb{M}_{xy} ó \mathbb{M}_{yx} , es pequeña, es decir, de orden ε . En la práctica, frecuentemente se encuentra un acoplamiento fuerte entre las variables \mathbf{x} y \mathbf{y} , debido a que alguna de las matrices \mathbb{M}_{xy} o \mathbb{M}_{yx} es de orden 1.¹

Debido a que la situación que encontraremos en el caso específico de la nematodinámica fluctuante es que \mathbb{M}_{yx} es pequeña, restringiremos nuestra discusión a este caso.

Entonces, se sigue de las ecuaciones (2.3) y (2.4) que el movimiento de las variables lentas prácticamente no afecta a las variables rápidas, porque $\mathbb{M}_{yx} \sim \varepsilon$. Sin embargo, las variables lentas son forzadas a participar en el movimiento rápido debido a que $\mathbb{M}_{xy} \sim 1$.

Cuando esto sucede, es deseable encontrar nuevas variables para las cuales el acoplamiento sea pequeño. Esto se logra introduciendo una transformación $\mathbf{a}' = \mathbb{T} \cdot \mathbf{a}$, tal que la nueva matriz dinámica, \mathbb{M}' , tenga la forma

$$\mathbb{M}' = \mathbb{T}\mathbb{M}\mathbb{T}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{F} \end{pmatrix} + \varepsilon \begin{pmatrix} \mathbb{A} & \mathbb{B} \\ \mathbb{C} & \mathbb{D} \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

en donde las matrices $\mathbb{F}, \mathbb{A}, \dots, \mathbb{D}$, son todas de orden 1.

Una vez que dicha transformación se realiza, las variables lentas y rápidas estarán débilmente acopladas y su influencia mutua puede tratarse mediante una teoría de perturbaciones.

La elección de la matriz \mathbb{T} es relativamente arbitraria. En el caso en el que \mathbb{M}_{xy} es de orden ε y \mathbb{M}_{yx} es de orden 1, se propone que \mathbb{T} tiene la forma general

$$\mathbb{T} = \begin{pmatrix} \mathbb{I}_s & \mathbb{C}_o \\ 0 & \mathbb{I}_{n-s} \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

donde \mathbb{I}_m denota la matriz identidad de $m \times m$. En consecuencia

$$\mathbb{T}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbb{I}_s & -\mathbb{C}_o \\ 0 & \mathbb{I}_{n-s} \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

La matriz \mathbb{C}_o puede encontrarse por inspección al calcular $\mathbb{M}' = \mathbb{T}\mathbb{M}\mathbb{T}^{-1}$ y pedir que el resultado tenga la forma (2.5). Esto conduce a la condición

$$\mathbb{C}_o = -\mathbb{M}_{xy}\mathbb{M}_{yy}^{-1}. \quad (2.8)$$

Resulta claro que la transformación \mathbb{T} definida por (2.6), renormaliza las variables lentas de tal forma que $\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \mathbb{C}_o \cdot \mathbf{y}$, pero no afecta a las variables lentas. Entonces, después de la transformación, la ecuación dinámica (2.1) adquiere la forma

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \mathbf{x}' \\ \mathbf{y} \end{pmatrix} = - \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{F} \end{pmatrix} + \varepsilon \begin{pmatrix} \mathbb{A} & \mathbb{B} \\ \mathbb{C} & \mathbb{D} \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{x}' \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

El procedimiento perturbativo de Geigenmüller *et al.*, está basado en la teoría general perturbaciones para operadores lineales de Kato [95]. Para nuestros propósitos, los resultados fundamentales de dicho procedimiento son los siguientes:

¹Si ambas matrices \mathbb{M}_{xy} y \mathbb{M}_{yx} son de orden 1, entonces el acoplamiento es tan fuerte que la distinción entre variables lentas y rápidas pierde sentido.

1. En la escala de tiempos grandes, la dinámica de las variables lentas, \mathbf{x}' , puede ser descrita por un sistema de ecuaciones reducido con la forma

$$\frac{d}{dt}\mathbf{x}' = -\mathbb{M}_{xx}^{(red)} \cdot \mathbf{x}', \quad (2.10)$$

donde la matriz dinámica reducida, $\mathbb{M}_{xx}^{(red)}$, está dada por

$$\mathbb{M}_{xx}^{(red)} = \varepsilon\mathbb{A} - \varepsilon^2\mathbb{B}\mathbb{F}^{-1}\mathbb{D} + \varepsilon^3(\mathbb{B}\mathbb{F}^{-1}\mathbb{D}\mathbb{F}^{-1}\mathbb{C} - \mathbb{B}\mathbb{F}^{-2}\mathbb{C}\mathbb{A}) + O(\varepsilon^4). \quad (2.11)$$

2. En la escala de tiempos cortos, la dinámica de las variables rápidas, \mathbf{y} , está descrita por una ecuación de la forma

$$\frac{d}{dt}\mathbf{y} = -\mathbb{M}_{yy}^{(red)} \cdot \mathbf{y}, \quad (2.12)$$

donde la matriz dinámica reducida, $\mathbb{M}_{yy}^{(red)}$, está dada por

$$\mathbb{M}_{yy}^{(red)} = \mathbb{F} + \varepsilon\mathbb{D} + \varepsilon^2\mathbb{C}\mathbb{B}\mathbb{F}^{-1} + \varepsilon^3(\mathbb{C}\mathbb{A}\mathbb{B}\mathbb{F}^{-2} - \mathbb{C}\mathbb{B}\mathbb{F}^{-1}\mathbb{D}\mathbb{F}^{-1}) + O(\varepsilon^4). \quad (2.13)$$

En la siguiente sección se estudiará cómo puede aplicarse este formalismo para describir la dinámica de las fluctuaciones en un nemático termotrópico.

2.2 Separación de Escalas Temporales en un Nemático

En el primer capítulo hemos demostrado que la HF de un nemático termotrópico está descrita por dos sistemas de ecuaciones independientes

$$\frac{\partial}{\partial t}a_i^{(l)}(\mathbf{k}, t) = -H_{ij}^{(l)}(\mathbf{k})a_j^{(l)} - \hat{F}_i^{(l)}(\mathbf{k}, t), \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}a_i^{(t)}(\mathbf{k}, t) = -H_{ij}^{(t)}(\mathbf{k})a_j^{(t)} - \hat{F}_i^{(t)}(\mathbf{k}, t), \quad (2.15)$$

donde los vectores de estado transversal y longitudinal están definidos por $\mathbf{a}^{(t)}(\mathbf{k}, t) = (\delta\tilde{n}_1, \delta\tilde{v}_1)^T$ y $\mathbf{a}^{(l)}(\mathbf{k}, t) = (\delta\tilde{n}_3, \delta\tilde{v}_2, \delta\tilde{T}, \delta\tilde{v}_3, \delta\tilde{p})^T$, respectivamente, mientras que las matrices hidrodinámicas $\mathbb{H}^{(l)}(\mathbf{k})$ y $\mathbb{H}^{(t)}(\mathbf{k})$ están dadas por las ecuaciones (1.146)-(1.156) y las fuerzas fluctuantes $\hat{\mathbf{F}}^{(l)}$ y $\hat{\mathbf{F}}^{(t)}$ por las ecuaciones (1.157) y (1.158), respectivamente.

Para implementar el formalismo de la teoría de perturbaciones sobre las escalas temporales descrito en la sección anterior, debemos comparar la magnitud relativa de los elementos de las matrices hidrodinámicas. Con este propósito introduciremos variables de estado normalizadas que tengan las mismas dimensiones. Siguiendo el mismo procedimiento que se emplea en el caso

de un fluido isotrópico [41], [93], definiremos las componentes normalizadas de la velocidad, la presión y la temperatura mediante

$$\delta\bar{p}(\mathbf{k}, t) = \left(\frac{\chi_T}{\gamma}\right)^{1/2} \delta\hat{p}, \quad (2.16)$$

$$\delta\bar{T}(\mathbf{k}, t) = \left(\frac{\rho_o c_v}{T_o}\right)^{1/2} \delta\hat{T}, \quad (2.17)$$

$$\delta\bar{v}_\mu(\mathbf{k}, t) = \rho_o^{1/2} \delta\hat{v}_\mu, \text{ con } \mu = 1, 2, 3, \quad (2.18)$$

en donde $\chi_T = \rho_o^{-1} (\partial\rho/\partial p)_T$ es la compresibilidad isotérmica; mientras que las componentes normalizadas del director estarán definidas como

$$\delta\bar{n}_\mu(\mathbf{k}, t) = \frac{\gamma_1 k_z}{\rho_o^{1/2}} \delta\hat{n}_\mu, \mu = 1, 3. \quad (2.19)$$

En las subsecciones siguientes se demostrará que, debido a la estructura de las ecuaciones dinámicas que obedecen estas variables y a las desigualdades (1.164) y (1.166), es posible implementar la teoría de perturbaciones sobre las escalas temporales de manera directa.

2.2.1 Variables Transversales

La dinámica de las variables transversales normalizadas $\delta\bar{n}_1$, $\delta\bar{v}_1$ está descrita por la ecuación estocástica lineal

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta\bar{n}_1 \\ \delta\bar{v}_1 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \bar{H}_{11}^{(t)} & \bar{H}_{12}^{(t)} \\ \bar{H}_{21}^{(t)} & \bar{H}_{22}^{(t)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta\bar{n}_1 \\ \delta\bar{v}_1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \bar{F}_1^{(t)} \\ \bar{F}_2^{(t)} \end{pmatrix}, \quad (2.20)$$

donde $\bar{H}_{ij}^{(t)}$ y $\bar{F}_i^{(t)}$ representan la matriz hidrodinámica y la fuerza estocástica transversales normalizadas. De las ecuaciones (1.147), (1.153) y (1.154) se sigue que

$$\begin{aligned} \bar{\mathbb{H}}^{(t)} &= \begin{pmatrix} \omega_{d1}(\mathbf{k}) & -i\frac{(1+\lambda)\gamma_1}{2\rho_o} k_z^2 \\ -i\frac{1+\lambda}{2}\omega_{d1}(\mathbf{k}) & \omega_{v1}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\gamma_1} (K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) & -i\frac{(1+\lambda)\gamma_1}{2\rho_o} k_z^2 \\ -i\frac{1+\lambda}{2\gamma_1} (K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) & \frac{1}{\rho_o} (\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

La forma explícita de las fuerzas fluctuantes $\bar{F}_1^{(t)}$ y $\bar{F}_2^{(t)}$, no es indispensable en esta etapa de la discusión.

Ahora clasificaremos a las variables transversales como lentas o rápidas, estimando el orden de magnitud de los elementos de la matriz $\bar{\mathbb{H}}^{(t)}$, siguiendo las ideas introducidas en la sección anterior.

Para ello, notemos que $\bar{H}_{11}^{(t)} \sim \bar{H}_{21}^{(t)} \sim Kk^2/\nu$, mientras que $\bar{H}_{12}^{(t)} \sim \bar{H}_{22}^{(t)} \sim \nu k^2/\rho_o$. Debido a que para un nemático termotrópico típico se satisface la desigualdad $K/\nu \ll \nu/\rho_o$, tal como se discutió en el Capítulo 1, entonces $\bar{H}_{11}^{(t)}$ y $\bar{H}_{21}^{(t)}$ son pequeñas comparadas con $\bar{H}_{12}^{(t)}$ y $\bar{H}_{22}^{(t)}$.

Esto significa que si seguimos la dinámica de $\delta\bar{n}_1$ y $\delta\bar{v}_1$ por un tiempo del orden de $\tau_{1f} = 1/\bar{H}_{22}^{(t)}$, la contribución del elemento $\bar{H}_{22}^{(t)}$ será de orden 1, mientras que la de $\bar{H}_{11}^{(t)}$ será del orden de ε_1 , con $\varepsilon_1 \ll 1$.

De manera más precisa, ε_1 es la mayor de las razones de las cantidades $\bar{H}_{11}^{(t)}$, $\bar{H}_{21}^{(t)}$ con respecto a $\bar{H}_{22}^{(t)}$, es decir, $\varepsilon_1 \sim K\rho_o/\nu^2$. Esta observación nos permite identificar $\delta\bar{n}_1$ como una variable lenta y $\delta\bar{v}_1$ como una variable rápida, porque para tiempos suficientemente cortos la primera no afecta significativamente la dinámica de la segunda.

Sin embargo, persiste un fuerte acoplamiento entre estas variables debido a que $\bar{H}_{12}^{(t)}$ también es de orden 1. Esto significa, tal como se discutió en el caso general, que $\delta\bar{n}_1$ se ve forzada a participar en el movimiento rápido, a pesar de que prácticamente no perturba la dinámica de $\delta\bar{v}_1$.

Este acoplamiento puede disminuirse utilizando una transformación,

$$\begin{pmatrix} \delta\bar{n}'_1 \\ \delta\bar{v}'_1 \end{pmatrix} = \mathbb{T}^{(t)} \begin{pmatrix} \delta\bar{n}_1 \\ \delta\bar{v}_1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \bar{F}'_1(t) \\ \bar{F}'_2(t) \end{pmatrix} = \mathbb{T}^{(t)} \begin{pmatrix} \bar{F}_1(t) \\ \bar{F}_2(t) \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

tal que la nueva matriz dinámica $[\bar{\mathbb{H}}^{(t)}]' = \mathbb{T}^{(t)}\bar{\mathbb{H}}^{(t)}[\mathbb{T}^{(t)}]^{-1}$ tenga la forma

$$[\bar{\mathbb{H}}^{(t)}]' = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & F^{(t)} \end{pmatrix} + \varepsilon_1 \begin{pmatrix} A^{(t)} & B^{(t)} \\ C^{(t)} & D^{(t)} \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

donde las cantidades $F^{(t)}$, $A^{(t)}$, $B^{(t)}$, $C^{(t)}$ y $D^{(t)}$ sean todas de orden $\nu k^2/\rho_o$.

De acuerdo con (2.6) y (2.8), la matriz $\mathbb{T}^{(t)}$ tiene la forma

$$\mathbb{T}^{(t)} = \begin{pmatrix} 1 & -\bar{H}_{12}^{(t)}/\bar{H}_{22}^{(t)} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & i\frac{1+\lambda}{2}\frac{\gamma_1 k_z^2}{\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2} \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Como consecuencia, las fluctuaciones en la velocidad y las fuerzas asociadas a su dinámica no se modifican, $\delta\bar{v}'_1 = \delta\bar{v}_1$ y $\bar{F}'_2(t) = \bar{F}_2(t)$, pero $\delta\bar{n}_1$ y $\bar{F}'_1(t)$, se transforman en

$$\delta\bar{n}'_1 = \delta\bar{n}_1 + i\frac{1+\lambda}{2}\frac{\gamma_1 k_z^2}{\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2}\delta\bar{v}_1 \quad (2.25)$$

y

$$\bar{F}'_1(t) = \bar{F}_1(t) + i\frac{1+\lambda}{2}\frac{\gamma_1 k_z^2}{\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2}\bar{F}_2(t). \quad (2.26)$$

Entonces, después de aplicar la transformación $\mathbb{T}^{(t)}$ a la ecuación (2.20), se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta\bar{n}'_1 \\ \delta\bar{v}'_1 \end{pmatrix} = - \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & F^{(t)} \end{pmatrix} + \varepsilon_1 \begin{pmatrix} A^{(t)} & B^{(t)} \\ C^{(t)} & D^{(t)} \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} \delta\bar{n}'_1 \\ \delta\bar{v}'_1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \bar{F}'_1(t) \\ \bar{F}'_2(t) \end{pmatrix}, \quad (2.27)$$

la cual, tiene la estructura de la ecuación dinámica general (2.9).

La Ec. (2.27) puede escribirse como un conjunto de dos ecuaciones independientes para las variables $\delta\bar{n}'_1$ y $\delta\bar{v}_1$ aplicando la teoría de perturbaciones en las escalas temporales de Geigenmüller *et al.*, Ecs. (2.10)-(2.13). En este caso, la dinámica de $\delta\bar{n}'_1$ y $\delta\bar{v}_1$ estará descrita por dos frecuencias reducidas $\omega_{nt}^{(red)}(\mathbf{k})$ y $\omega_{vt}^{(red)}(\mathbf{k})$, respectivamente, tales que

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\bar{n}'_1 = -\omega_{n1}^{(red)}(\mathbf{k})\delta\bar{n}'_1 - \bar{F}_1^{(t)'} \quad (2.28)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\bar{v}_1 = -\omega_{v1}^{(red)}(\mathbf{k})\delta\bar{v}_1 - \bar{F}_2^{(t)}, \quad (2.29)$$

donde $\omega_{n1}^{(red)}(\mathbf{k})$ y $\omega_{v1}^{(red)}(\mathbf{k})$ pueden expresarse como una serie de potencias del parámetro pequeño ε_1 . Concretamente,

$$\omega_{n1}^{(red)}(\mathbf{k}) = \varepsilon_1 A^{(t)} + O(\varepsilon_1^2), \quad (2.30)$$

$$\omega_{v1}^{(red)}(\mathbf{k}) = F^{(t)} + \varepsilon_1 D^{(t)} + O(\varepsilon_1^2). \quad (2.31)$$

A partir de (2.21) y (2.24), se sigue que las expresiones explícitas para estas cantidades, hasta primer orden en ε_1 , son

$$\omega_{n1}^{(red)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\gamma_1} (K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) \left[1 + \frac{1}{4} \frac{\gamma_1 (1 + \lambda)^2 k_z^2}{\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2} \right] = \omega_{n1}(\mathbf{k}), \quad (2.32)$$

$$\omega_{v1}^{(red)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_o} (\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2) \left[1 - \left(\frac{1 + \lambda}{2} \right)^2 \frac{\rho_o (K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) k_z^2}{(\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2)^2} \right]. \quad (2.33)$$

Es importante enfatizar que la ecuaciones (2.28) y (2.29) son válidas en dos escalas de tiempo diferentes.

Por un lado, la ecuación (2.28) describe la dinámica de $\delta\bar{n}'_1$ en la escala de tiempos grandes, es decir, para tiempos mucho mayores que τ_{1f} . El comportamiento de esta variable a tiempos menores se aproxima con los sucesivas potencias de ε_1 . Por otro lado, (2.29) describe la evolución de $\delta\bar{v}_1$ para tiempos del orden de τ_{1f} , es decir, en la escala de tiempos cortos.

2.2.2 Variables Longitudinales

Consideremos ahora el caso de las variables longitudinales normalizadas $\delta\bar{n}_3$, $\delta\bar{v}_2$, $\delta\bar{T}$, $\delta\bar{v}_3$ y $\delta\bar{p}$. Para desacoplar la dinámica de estas variables, utilizaremos el mismo procedimiento que en el caso de las componentes transversales. Sin embargo, es importante notar que en el caso longitudinal el método de separación de escalas temporales puede implementarse dos veces, debido a que la ecuación (1.145) contiene información acerca de los modos de relajación del director, de los modos viscosos y de los modos que describen la propagación del sonido en el nemático, todos los cuales evolucionan en escalas de tiempo muy diferentes entre sí. Entonces,

es natural pensar en aplicar el procedimiento de separación de escalas temporales en dos etapas con el propósito de eliminar sucesivamente a las variables rápidas involucradas.

Comenzaremos por agrupar, convenientemente, a las variables longitudinales normalizadas en dos vectores definidos por

$$\mathbf{w}(\mathbf{k}, t) = \begin{pmatrix} \delta \bar{n}_3 \\ \delta \bar{v}_2 \\ \delta \bar{T} \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

y

$$\mathbf{z}(\mathbf{k}, t) = \begin{pmatrix} \delta \bar{v}_3 \\ \delta \bar{p} \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

De las definiciones (1.146), (1.157) y (2.16)-(2.19), se sigue entonces que la ecuación estocástica (1.145) puede escribirse en la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \mathbf{w} \\ \mathbf{z} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \bar{\mathbb{H}}_{ww} & \bar{\mathbb{H}}_{wz} \\ \bar{\mathbb{H}}_{zw} & \bar{\mathbb{H}}_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{w} \\ \mathbf{z} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{F}}_w \\ \bar{\mathbf{F}}_z \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

donde las submatrices normalizadas $\bar{\mathbb{H}}_{ww}$, $\bar{\mathbb{H}}_{wz}$, $\bar{\mathbb{H}}_{zw}$ y $\bar{\mathbb{H}}_{zz}$ están dadas por

$$\bar{\mathbb{H}}_{ww} = \begin{pmatrix} \omega_{d3}(\mathbf{k}) & i \frac{\gamma_1 k_z k_\perp}{\rho_o} \bar{\lambda}(\mathbf{k}) & 0 \\ i \frac{k^2}{k_z k_\perp} \bar{\lambda}(\mathbf{k}) \omega_{d3}(\mathbf{k}) & \omega_{v2}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

$$\bar{\mathbb{H}}_{wz} = \begin{pmatrix} -i \frac{\lambda \gamma_1}{\rho_o} \frac{k_\perp^2 k_z^2}{k^2} & 0 \\ \bar{\omega}_v(\mathbf{k}) & 0 \\ i \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)^{1/2} c_s k & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.38)$$

$$\bar{\mathbb{H}}_{zw} = \begin{pmatrix} -i \lambda \omega_{d3}(\mathbf{k}) & \bar{\omega}_v(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)^{1/2} \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.39)$$

$$\bar{\mathbb{H}}_{zz} = \begin{pmatrix} \omega_{v3}(\mathbf{k}) & i c_s k \\ i c_s k & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.40)$$

Las cantidades con unidades de frecuencia, $\omega_{v3}(\mathbf{k})$, $\omega_{v2}(\mathbf{k})$, $\omega_{d3}(\mathbf{k})$, $\omega_T(\mathbf{k})$, así como el parámetro adimensional $\bar{\lambda}(\mathbf{k})$, han sido definidos en el capítulo anterior por la ecuaciones (1.148)-(1.156).

En esta parte de nuestra discusión, la forma explícita de las fuerzas estocásticas normalizadas, $\bar{\mathbf{F}}_w$ y $\bar{\mathbf{F}}_z$, no es relevante.

Como en el caso de las variables transversales, \mathbf{w} y \mathbf{z} pueden clasificarse como variables lentas o rápidas estimando la magnitud de los elementos $\bar{\mathbb{H}}_{ww}$, $\bar{\mathbb{H}}_{wz}$, $\bar{\mathbb{H}}_{zw}$ y $\bar{\mathbb{H}}_{zz}$. En este caso, de acuerdo con las desigualdades (1.164)-(1.167) podemos esperar que la escala de tiempos cortos tenga un valor característico del orden de $\tau_{2f} = 1/c_s k$.

Si elegimos a τ_{2f} como unidad de tiempo, de la ecuación (2.36) se sigue que la contribución de $\bar{\mathbb{H}}_{zz}$ es de orden 1, mientras que la de $\bar{\mathbb{H}}_{ww}$ es pequeña, es decir de orden $\varepsilon_2 \ll 1$, donde ε_2 es la mayor de las razones de los elementos en $\bar{\mathbb{H}}_{ww}$ y $\bar{\mathbb{H}}_{zw}$ con respecto a $c_s k$. Específicamente $\varepsilon_2 \sim \nu c_s k / \rho_0$.

Como hemos visto anteriormente, esto nos permite clasificar a las variables \mathbf{z} como variables rápidas y a las variables \mathbf{w} como lentas con respecto a ellas.

Nuevamente, existe un acoplamiento fuerte entre las variables lentas y rápidas debido a que la matriz $\bar{\mathbb{H}}_{zw}$ es de orden 1. Para disminuir este acoplamiento, introducimos una nueva matriz de transformación \mathbb{T} , con la cual

$$\begin{pmatrix} \mathbf{w}' \\ \mathbf{z}' \end{pmatrix} = \mathbb{T} \begin{pmatrix} \mathbf{w} \\ \mathbf{z} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{F}}'_w \\ \bar{\mathbf{F}}'_z \end{pmatrix} = \mathbb{T} \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{F}}_w \\ \bar{\mathbf{F}}_z \end{pmatrix}, \quad (2.41)$$

y que se escoge de tal manera que la matriz dinámica tenga la forma (2.5), es decir,

$$\begin{pmatrix} \bar{\mathbb{H}}'_{ww} & \bar{\mathbb{H}}'_{wz} \\ \bar{\mathbb{H}}'_{zw} & \bar{\mathbb{H}}'_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{F} \end{pmatrix} + \varepsilon_2 \begin{pmatrix} \mathbb{A} & \mathbb{B} \\ \mathbb{C} & \mathbb{D} \end{pmatrix}. \quad (2.42)$$

donde \mathbb{F} , \mathbb{A} , \mathbb{B} , \mathbb{C} y \mathbb{D} son todas de orden $c_s k$. En este caso, la matriz de transformación es

$$\mathbb{T} = \begin{pmatrix} \mathbb{I}_3 & \mathbb{C}_o \\ 0 & \mathbb{I}_2 \end{pmatrix}, \quad (2.43)$$

con

$$\mathbb{C}_o = - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{1/2} \end{pmatrix}, \quad (2.44)$$

según se sigue de las ecuaciones (2.6) y (2.8).

Las matrices \mathbb{F} , \mathbb{A} , \mathbb{B} , \mathbb{C} y \mathbb{D} pueden calcularse directamente utilizando (2.43), (2.44) y (2.37)-(2.40). Por otro lado, las variables lentas se transforman en

$$\mathbf{w}' = \begin{pmatrix} \delta \bar{n}_3 \\ \delta \bar{v}_2 \\ \delta \bar{T}' \end{pmatrix}, \quad (2.45)$$

donde

$$\delta \bar{T}' = \delta \bar{T} - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{1/2} \delta \bar{p}, \quad (2.46)$$

mientras que la fuerza estocástica asociada con ellas es

$$\bar{\mathbf{F}}'_w = \begin{pmatrix} \bar{F}_1^{(l)} \\ \bar{F}_2^{(l)} \\ \bar{F}_3^{(l)'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{F}_1^{(l)} \\ \bar{F}_2^{(l)} \\ \bar{F}_3^{(l)} - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{1/2} \bar{F}_5^{(l)} \end{pmatrix}. \quad (2.47)$$

Como se ha discutido previamente, esta transformación permite escribir dos ecuaciones que describen la dinámica de las variables lentas y rápidas independientemente, éstas son

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{w}' = -\overline{\mathbb{H}}_{ww}^{(red)} \cdot \mathbf{w}' - \overline{\mathbf{F}}'_w \quad (2.48)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{z} = -\overline{\mathbb{H}}_{zz}^{(red)} \cdot \mathbf{z} - \overline{\mathbf{F}}'_z, \quad (2.49)$$

donde las matrices reducidas $\overline{\mathbb{H}}_{ww}^{(red)}$ y $\overline{\mathbb{H}}_{zz}^{(red)}$, pueden calcularse a partir de los desarrollos (2.11) y (2.13), respectivamente. Hasta orden lineal en el parámetro pequeño ε_2 , estas matrices tienen la siguiente forma explícita

$$\overline{\mathbb{H}}_{ww}^{(red)} = \begin{pmatrix} \omega_{d3}(\mathbf{k}) & i\frac{\gamma_1 k_z k_\perp}{\rho_o} \bar{\lambda}(\mathbf{k}) & 0 \\ i\frac{k^2}{k_z k_\perp} \bar{\lambda}(\mathbf{k}) \omega_{d3}(\mathbf{k}) & \omega_{v2}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.50)$$

y

$$\overline{\mathbb{H}}_{zz}^{(red)} = \begin{pmatrix} \omega_{v3}(\mathbf{k}) & ic_s k \\ ic_s k & (\gamma - 1) \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (2.51)$$

La ecuación (2.49) es válida para tiempos cortos, τ_{2f} ; mientras que la ecuación (2.48) es válida en la escala temporal lenta.

De esta forma, hemos eliminado de la descripción para las variables lentas, \mathbf{w}' , el acoplamiento con las variables rápidas. Sin embargo, en este punto del desarrollo resulta importante hacer notar que si los elementos de la matriz hidrodinámica reducida $\overline{\mathbb{H}}_{ww}^{(red)}$ que aparece en la ecuación (2.48), son estimados utilizando valores típicos de los parámetros materiales involucrados, resulta, nuevamente, que algunos de ellos son mucho mayores que otros.

En efecto, al comparar las ecuaciones (2.21) y (2.50), se observa que la estructura de esta matriz es muy similar a la de la matriz transversal normalizada. En ambos casos las cantidades pequeñas son del orden de Kk^2/ρ_o y están contenidas únicamente en los elementos de matriz que involucran las fluctuaciones en la orientación.

Esto sugiere que algunos de los elementos de \mathbf{w}' evolucionarán más rápido que otros y, en consecuencia, que el procedimiento perturbativo sobre las escalas temporales puede aplicarse nuevamente. Es decir, tal como se esperaba, la evolución de las fluctuaciones en un nemático ocurrirá en tres escalas temporales claramente separadas.

Siguiendo la misma línea de razonamiento utilizada hasta el momento, agrupamos las componentes de \mathbf{w}' en la forma

$$\mathbf{w}' = \begin{pmatrix} \delta \bar{n}_3 \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}, \quad (2.52)$$

donde

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} \delta \bar{v}_2 \\ \delta \bar{T}' \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

De acuerdo a nuestra discusión previa, podemos decir que \mathbf{y} , al igual que $\delta\bar{v}_1$, son variables semilentas pues evolucionan más rápido que $\delta\bar{n}_3$ y $\delta\bar{n}_1$, pero lo hacen en un tiempo característico mucho más grande que el asociado con las variables contenidas en \mathbf{z} .

También introducimos la matriz

$$\mathbb{T} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{i}{2} \frac{\gamma_1 k_z k_\perp [(1+\lambda)k_z^2 + (1-\lambda)k_\perp^2]}{\nu_3 k_\perp^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)k_\perp^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.54)$$

la cual transforma a la ecuación (2.48) en la forma apropiada para el desarrollo perturbativo en términos del parámetro pequeño, $\varepsilon_1 \sim K\rho/\nu^2$.

Finalmente, las expresiones generales (2.10)-(2.13), conducen a las ecuaciones reducidas que describen la dinámica de

$$\delta\bar{n}'_3 = \delta\bar{n}_3 + \frac{i}{2} \frac{\gamma_1 k_z k_\perp [(1+\lambda)k_z^2 + (1-\lambda)k_\perp^2]}{\nu_3 k_\perp^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)k_\perp^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} \delta\bar{v}_2 \quad (2.55)$$

en la escala lenta y de \mathbf{y} en una escala intermedia de tiempos. Dichas ecuaciones, expresadas hasta primer orden en el parámetro perturbativo ε_1 , son

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\bar{n}'_3 = -\omega_3^{(red)}(\mathbf{k}) \delta\bar{n}'_3 + \bar{F}_1^{(l)'} \quad (2.56)$$

donde

$$\omega_3^{(red)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\gamma_1} (K_1 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) \left\{ 1 + \frac{1}{4} \frac{\gamma_1 [(1+\lambda)k_z^2 + (1-\lambda)k_\perp^2]^2}{\nu_3 k_\perp^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)k_\perp^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} \right\} = \omega_{n3}(\mathbf{k}), \quad (2.57)$$

$$\bar{F}_1^{(l)'} = \bar{F}_1^{(l)} + \frac{i}{2} \frac{\gamma_1 k_z k_\perp [(1+\lambda)k_z^2 + (1-\lambda)k_\perp^2]}{\nu_3 k_\perp^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)k_\perp^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} \bar{F}_2^{(l)}, \quad (2.58)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{y} = -\bar{\mathbb{H}}_y^{(red)} \cdot \mathbf{y} + \mathbf{F}_y, \quad (2.59)$$

donde

$$\bar{\mathbb{H}}_y^{(red)} = \begin{pmatrix} \omega_{v2}(\mathbf{k}) - \frac{\bar{\lambda}^2(\mathbf{k})\gamma_1 k^2}{\rho_o \omega_{v2}(\mathbf{k})} \omega_{n3}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.60)$$

$$\mathbf{F}_y = \begin{pmatrix} \bar{F}_2^{(l)} \\ \bar{F}_3^{(l)'} \end{pmatrix}. \quad (2.61)$$

Resumiendo, estimando los valores de los elementos de las matrices hidrodinámicas (1.146) y (1.147) para valores típicos de un nemático termotrópico, hemos podido clasificar las variables nematodinámicas en tres tipos: lentas, semilentas y rápidas.

Las variables lentas, $\delta\bar{n}'_1$ y $\delta\bar{n}'_3$, están relacionadas con la reorientación del director, decaen en un tiempo característico del orden de $\tau \sim \nu/Kk^2$. En esta escala de tiempos, su dinámica está gobernada por las ecuaciones (2.28) y (2.56).

Las variables semilentas, $\delta\bar{v}_1$, $\delta\bar{v}_2$ y $\delta\bar{T}'$, decaen en un tiempo característico del orden de $\tau \sim \rho_o/\nu k^2 \sim 1/D^T k^2$, y en esta escala de tiempos, su dinámica está gobernada por las ecuaciones (2.29) y (2.59).

Finalmente, las variables rápidas, $\delta\bar{v}_3$ y $\delta\bar{p}$, evolucionan en la escala de tiempos característicos más cortos, $\tau \sim 1/c_s k$. En esta escala temporal, las variables rápidas obedecen la ecuación (2.49).

2.3 Modos hidrodinámicos

En esta sección calcularemos nuevamente los modos hidrodinámicos de un cristal líquido nemático en equilibrio, pero esta vez utilizando las ecuaciones reducidas (2.28), (2.56), (2.29), (2.59) y (2.49). En el espacio $\mathbf{k} - \omega$ y en ausencia de las fuerzas estocásticas, estas ecuaciones se transforman, respectivamente, en las siguientes ecuaciones de eigenvalores

$$\omega_{n1}(\mathbf{k}) \delta\bar{n}'_1(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \delta\bar{n}'_1(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.62)$$

$$\omega_{n3}(\mathbf{k}) \delta\bar{n}'_3(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \delta\bar{n}'_3(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.63)$$

$$\omega_{v1}(\mathbf{k}) \delta\bar{v}'_1(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \delta\bar{v}'_1(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.64)$$

$$\begin{pmatrix} \omega_{v2}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \cdot \mathbf{y}(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \mathbf{y}(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.65)$$

$$\begin{pmatrix} \omega_{v3}(\mathbf{k}) & ic_s k \\ ic_s k & (\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \cdot \mathbf{z}(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \mathbf{z}(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.66)$$

a partir de los cuales pueden calcularse los modos hidrodinámicos. Nótese que en (2.64) y (2.65) han sido despreciados los términos de orden Kk^2/ν con respecto a los de orden $\nu k^2/\rho_o$.

Trivialmente, (2.62) y (2.63) producen los modos difusivos asociados a la relajación del director

$$s_6 = -i\omega_{n1}(\mathbf{k}). \quad (2.67)$$

$$s_7 = -i\omega_{n3}(\mathbf{k}) \quad (2.68)$$

La ecuación (2.64) produce el modo difusivo viscoso

$$s_4 = -i\omega_{v1}(\mathbf{k}), \quad (2.69)$$

mientras que a partir de (2.65) se pueden identificar los modos difusivos

$$s_3 = -i\omega_T(\mathbf{k}) \quad (2.70)$$

y

$$s_5 = -i\omega_{v2}(\mathbf{k}). \quad (2.71)$$

Finalmente, tomando en cuenta que $c_s k \gg \omega_{v3}(\mathbf{k}), \omega_T(\mathbf{k})$, los eigenvalores asociados con (2.66) pueden escribirse como

$$s_1 = c_s k - i\Gamma(\mathbf{k}), \quad (2.72)$$

y

$$s_2 = -c_s k - i\Gamma(\mathbf{k}), \quad (2.73)$$

donde $\Gamma(\mathbf{k}) = [\omega_{v3}(\mathbf{k}) + (\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k})]/2$, es el coeficiente de atenuación del sonido en el nemático, introducido en la Sección 1.4.1.

Por lo tanto, los modos hidrodinámicos obtenidos mediante el formalismo de separación de escalas temporales coinciden, en el mismo orden de aproximación, con los obtenidos directamente. La razón que origina este resultado es, claramente, que hemos utilizado las desigualdades (1.164) y (1.166) tanto para motivar la separación de las escalas temporales, como para expandir la ecuación de dispersión (1.170), y encontrar sus raíces.

2.4 Funciones de Correlación

Para finalizar nuestra discusión sobre la dinámica de las fluctuaciones hidrodinámicas en un nemático termotrópico en equilibrio, calcularemos las funciones de correlación de dichas fluctuaciones utilizando las descripciones reducidas para los diferentes tipos de variables lentas, semilentas y rápidas.

2.4.1 Funciones de Correlación Orientacionales

En la escala de tiempos grandes, las fluctuaciones en las variables semilentas y rápidas han evolucionado y promedian cero, de tal forma que podemos aproximar

$$\delta\bar{n}'_1 = \delta\bar{n}_1 + i\frac{1+\lambda}{2}\frac{\gamma_1 k_z^2}{\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2}\delta\bar{v}_1 \simeq \delta\bar{n}_1, \quad (2.74)$$

$$\delta\bar{n}'_3 = \delta\bar{n}_3 + \frac{i}{2}\frac{\gamma_1 k_z k_\perp [(1+\lambda)k_z^2 + (1-\lambda)k_\perp^2]}{\nu_3 k_\perp^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)k_\perp^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4}\delta\bar{v}_2 \simeq \delta\bar{n}_3. \quad (2.75)$$

Utilizando estas aproximaciones en las ecuaciones (2.28) y (2.56), y regresando a las variables originales, $\delta\hat{n}_1$ y $\delta\hat{n}_3$, se obtienen las ecuaciones estocásticas lineales que describen la dinámica de las componentes transversales y longitudinales del director,

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\hat{n}_\mu(\mathbf{k}, t) = -\omega_{n\mu}(\mathbf{k})\delta\hat{n}_\mu(\mathbf{k}, t) - \hat{\sigma}_{n\mu}(\mathbf{k}, t), \quad \mu = \begin{cases} 1 \text{ transversal} \\ 3 \text{ longitudinal} \end{cases}, \quad (2.76)$$

en donde el índice repetido μ en el lado derecho no implica sumatoria, $\omega_{n1}(\mathbf{k})$ y $\omega_{n3}(\mathbf{k})$ están definidas por las ecuaciones (2.32) y (2.57), o bien (1.175) y (1.192), mientras que $\hat{\sigma}_{n1}(\mathbf{k}, t)$ y

$\hat{\sigma}_{n3}(\mathbf{k}, t)$ representan fuerzas fluctuantes que, en términos de los componentes estocásticas del tensor de esfuerzos y de la cuasicorriente del director, tienen la forma explícita

$$\hat{\sigma}_{n1} = \frac{1}{k_{\perp}} \left[k_x \hat{\Upsilon}_y - k_y \hat{\Upsilon}_x + \frac{1}{2} \frac{(1+\lambda) k_z}{\nu_2 k_{\perp}^2 + \nu_3 k_z^2} \left(k_x k_i \hat{\Sigma}_{yi} - k_y k_i \hat{\Sigma}_{xi} \right) \right], \quad (2.77)$$

$$\hat{\sigma}_{n3} = \frac{1}{k} \left[k_x \hat{\Upsilon}_x + k_y \hat{\Upsilon}_y + \frac{1}{2} \frac{(1+\lambda) k_z^2 + (1-\lambda) k_{\perp}^2}{\nu_3 k_{\perp}^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3) k_{\perp}^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} \left(k^2 k_j \hat{\Sigma}_{zj} - k_z k_i k_j \hat{\Sigma}_{ij} \right) \right]. \quad (2.78)$$

En el espacio $\mathbf{k} - \omega$ las ecuaciones (2.76) adquieren la forma

$$\delta \tilde{n}_{\mu}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\tilde{\sigma}_{n\mu}(\mathbf{k}, \omega)}{-i\omega + \omega_{n\mu}(\mathbf{k})}, \quad (2.79)$$

a partir de las cuales pueden calcularse las funciones de correlación de las fluctuaciones en la orientación,

$$\langle \delta \tilde{n}_{\mu}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_{\nu}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \frac{\langle \tilde{\sigma}_{n\mu}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{n\nu}(\mathbf{k}', \omega') \rangle}{[-i\omega + \omega_{n\mu}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{n\nu}(\mathbf{k}')]}, \quad (2.80)$$

donde los índices μ y ν toman los valores $\mu, \nu = 1, 3$.

Utilizando las definiciones (2.77) y (2.78) y los TFD (1.130) y (1.132), pueden obtenerse las expresiones explícitas para estas correlaciones, de hecho, este procedimiento es análogo al realizado detalladamente en la sección 1.4.2. De esta manera encontramos

$$\langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle = -2 (2\pi)^4 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega') \frac{k_B T_o}{\gamma_1} \frac{\alpha_1(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{k})}, \quad (2.81)$$

$$\langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \langle \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 0, \quad (2.82)$$

$$\langle \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}', \omega') \rangle = -2 (2\pi)^4 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega') \frac{k_B T_o}{\gamma_1} \frac{k_{\perp}^2}{k^2} \frac{\alpha_3(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n3}^2(\mathbf{k})}, \quad (2.83)$$

donde las funciones adimensionales $\alpha_1(\mathbf{k})$ y $\alpha_3(\mathbf{k})$ están definidas por las Ecs. (1.174) y (1.191), respectivamente.

La ecuación (2.81) coincide con la expresión (1.204) encontrada en el capítulo anterior. Vemos entonces que la separación de escalas temporales nos ha permitido recuperar la expresión para la autocorrelación de las componentes trasversales $\delta \tilde{n}_1$ y encontrar, de manera relativamente sencilla, la expresión para la autocorrelación de las componentes longitudinales $\delta \tilde{n}_3$. El cálculo directo de esta última correlación, a partir de la solución completa de la ecuación (1.145), es un problema considerablemente más laborioso. Esta es la razón por la cual la separación de escalas temporales resulta tan conveniente.

2.4.2 Funciones de Correlación de las Variables Semilentas

Consideraremos ahora el caso de las variables semilentas $\delta\bar{v}_1$, $\delta\bar{v}_2$ y $\delta\bar{T}'$. A partir de (2.59) y (2.61) resulta claro que, en el caso de equilibrio, estas variables obedecen las ecuaciones independientes

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\bar{v}_1(\mathbf{k}, t) = -\omega_{v1}(\mathbf{k})\delta\bar{v}_1(\mathbf{k}, t) + \bar{F}_2^{(t)}, \quad (2.84)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\bar{v}_2(\mathbf{k}, t) = -\omega_{v2}(\mathbf{k})\delta\bar{v}_2(\mathbf{k}, t) + \bar{F}_2^{(l)}, \quad (2.85)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\bar{T}'(\mathbf{k}, t) = -\omega_T(\mathbf{k})\delta\bar{T}'(\mathbf{k}, t) + \bar{F}_3^{(l)'}. \quad (2.86)$$

En la escala de tiempos en la que estas ecuaciones son válidas, las variables rápidas han evolucionado y promedian cero, entonces, podemos hacer la aproximación

$$\delta\bar{T}' = \delta\bar{T} - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{1/2} \delta\bar{p} \simeq \delta\bar{T}. \quad (2.87)$$

Regresando a las variables no normalizadas en el espacio $\mathbf{k}-\omega$, $\delta\tilde{v}_1$, $\delta\tilde{v}_2$ y $\delta\tilde{T}$, las ecuaciones (2.84)-(2.86) adquieren la forma

$$\delta\tilde{v}_\mu(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\tilde{\sigma}_{v\mu}(\mathbf{k}, \omega)}{-i\omega + \omega_{v\mu}(\mathbf{k})}, \quad \mu = \begin{cases} 1 \text{ transversal} \\ 2 \text{ longitudinal} \end{cases} \quad (2.88)$$

y

$$\delta\tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}, \omega)}{-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})}, \quad (2.89)$$

donde las fuerzas estocásticas, $\tilde{\sigma}_{v1}(\mathbf{k}, \omega)$, $\tilde{\sigma}_{v2}(\mathbf{k}, \omega)$ y $\tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}, \omega)$, están definidas como una combinación lineal de las fluctuaciones en del tensor de esfuerzos y del flujo de calor, mediante

$$\tilde{\sigma}_{v1} = \frac{i}{\rho_o k_\perp} \left(k_x k_i \tilde{\Sigma}_{yi} - k_y k_i \tilde{\Sigma}_{xi} \right), \quad (2.90)$$

$$\tilde{\sigma}_{v2} = \frac{i}{\rho_o k_\perp} \left(k k_i \tilde{\Sigma}_{zi} - \frac{k_z}{k} k_i k_j \tilde{\Sigma}_{ij} \right), \quad (2.91)$$

$$\tilde{\sigma}_T = \frac{i}{\rho_o c_p} k_i \tilde{Q}_i. \quad (2.92)$$

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado anteriormente, obtenemos a partir de los TFD (1.130) y (1.131),

$$\langle \delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle = -2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\rho_o} \frac{\omega_{v1}(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{v1}^2(\mathbf{k})} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (2.93)$$

$$\langle \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \langle \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \rangle = 0, \quad (2.94)$$

$$\langle \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\rho_o} \frac{\omega_{v2}(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{v2}^2(\mathbf{k})} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (2.95)$$

$$\langle \delta \tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o^2}{\rho_o c_p} \frac{\omega_T(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_T^2(\mathbf{k})} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \quad (2.96)$$

Nótese que (2.93) no coincide con la expresión (1.205) obtenida en el primer capítulo al hacer un análisis detallado de la dinámica de las variables transversales. La causa de esta diferencia radica en que, para obtener la expresión (2.93), hemos partido de (2.84) la cual únicamente es válida en la escala de tiempos del orden de $\omega_{v1}^{-1}(\mathbf{k})$.

En efecto, (2.93) y (1.205) coinciden para frecuencias $\omega \sim \omega_{v1}(\mathbf{k})$, pero a frecuencias menores, es decir, tiempos mayores, la dinámica del director se vuelve relevante y el segundo término en el lado derecho de (1.205) es significativo. Sin embargo, esta información no está contenida en (2.93) pues ha sido eliminada mediante la separación sistemática de las escalas temporales.

Para recuperar el resultado (1.205), se procede como sigue: se resuelve la ecuación (2.76) para $\delta \tilde{n}_1$, con lo cual se obtiene

$$\delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\tilde{\sigma}_{n1}(\mathbf{k}, \omega)}{-i\omega + \omega_{n1}(\mathbf{k})}. \quad (2.97)$$

Posteriormente, este resultado se sustituye en

$$-i\omega \delta \tilde{v}_1 = i \frac{1 + \lambda}{2\rho_o} \gamma_1 \omega_{d1}(\mathbf{k}) k_z \delta \tilde{n}_1 - \omega_{v1}(\mathbf{k}) \delta \tilde{v}_1 - \tilde{\sigma}_{v1}, \quad (2.98)$$

que es la expresión linearizada general que describe la dinámica de $\delta \tilde{v}_1$ y, por lo tanto, es válida en todas las escalas temporales. Al resolver la ecuación resultante para $\delta \tilde{v}_1$ y calcular la función de autocorrelación de esta variable, recuperamos la ecuación (1.205).

Debido a la similitud que existe entre las ecuaciones dinámicas para $\delta \tilde{v}_1$ y $\delta \tilde{v}_2$, en particular, debido a que ambas variables se acoplan de manera similar con las fluctuaciones $\delta \tilde{n}_1$ y $\delta \tilde{n}_3$, respectivamente, podríamos esperar que la expresión (2.95) también debería modificarse en las escalas de tiempos grandes, concretamente, para frecuencias del orden de $\omega \sim \omega_{n3}(\mathbf{k})$. De hecho, siguiendo el procedimiento análogo al descrito en los párrafos anteriores puede demostrarse que

$$\langle \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_2(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = 2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\rho_o} \left\{ \frac{\omega_{v2}(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{v2}^2(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_3(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n3}^2(\mathbf{k})} \right\} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (2.99)$$

donde la cantidad con unidades de frecuencia, $\bar{\omega}_3(\mathbf{k})$, ha sido definida mediante

$$\bar{\omega}_3(\mathbf{k}) = \frac{(K_1 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) \omega_{n3}(\mathbf{k})}{\rho_o \omega_{v2}^2(\mathbf{k})} \left[\frac{(1 + \lambda) k_z^2 + (1 - \lambda) k_\perp^2}{2k} \right]^2. \quad (2.100)$$

Las ecuaciones (2.99) y (2.100) son el análogo longitudinal de las expresiones (1.205) y (1.206).

2.4.3 Funciones de Correlación de las Variables Rápidas

Calcularemos ahora las funciones de correlación de las variables rápidas $\delta\tilde{v}_3$ y $\delta\tilde{p}$. Para ello, seguiremos el mismo procedimiento de las secciones anteriores. Regresando a las variables no normalizadas en el espacio $\mathbf{k} - \omega$, $\delta\tilde{v}_3$ y $\delta\tilde{p}$, la solución de la ecuación (2.49) tiene la forma

$$\delta\tilde{v}_3(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{[-i\omega + (\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k})]\tilde{\sigma}_{v3}(\mathbf{k}, \omega) - i\rho_o^{-1}k\tilde{\sigma}_p(\mathbf{k}, \omega)}{[-i(\omega - c_s k) + \Gamma(\mathbf{k})][-i(\omega + c_s k) + \Gamma(\mathbf{k})]}, \quad (2.101)$$

$$\delta\tilde{p}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{[-i\omega + \omega_{v3}(\mathbf{k})]\tilde{\sigma}_p(\mathbf{k}, \omega) - i\rho_o c_s^2 k\tilde{\sigma}_{v3}(\mathbf{k}, \omega)}{[-i(\omega - c_s k) + \Gamma(\mathbf{k})][-i(\omega + c_s k) + \Gamma(\mathbf{k})]}, \quad (2.102)$$

en donde las fuerzas estocásticas $\tilde{\sigma}_{v3}(\mathbf{k}, \omega)$ y $\tilde{\sigma}_p(\mathbf{k}, \omega)$ están definidas por

$$\tilde{\sigma}_{v3} = \frac{i}{\rho_o k} k_i k_j \tilde{\Sigma}_{ij}, \quad (2.103)$$

$$\tilde{\sigma}_p = i \frac{\alpha c_s^2}{c_p} k_i \tilde{Q}_i. \quad (2.104)$$

Utilizando las ecuación (2.101), los TFD (1.130) y (1.131) y

$$c_s k \gg (\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k}), \omega_{v3}(\mathbf{k}), \quad (2.105)$$

se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \delta\tilde{v}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_3(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= -2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\rho_o} \frac{\omega^2 \omega_{v3}(\mathbf{k}) + c_s^2 k^2 (\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k})}{[(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})][(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})]} \\ &\times \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \end{aligned} \quad (2.106)$$

Expandiendo en fracciones parciales y utilizando nuevamente (2.105), la expresión anterior adquiere la forma

$$\begin{aligned} \langle \delta\tilde{v}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_3(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= - (2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\rho_o} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega') \left\{ \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right. \\ &+ \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} + b(\mathbf{k}) \left[\frac{\omega + c_s k}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right. \\ &\left. \left. - \frac{\omega - c_s k}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.107)$$

en donde

$$b(\mathbf{k}) = \frac{(\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k}) - \omega_{v3}(\mathbf{k})}{2c_s k}. \quad (2.108)$$

En la ecuación (2.107), los dos primeros términos entre llaves son dos lorentzianas simétricas centradas en $\omega = \pm c_s k$, similares al doblete de Brillouin en el espectro de dispersión de luz de

un fluido isotrópico. Los dos últimos términos representan una corrección, debido a la cual la posición de las lorentzianas se desplaza ligeramente, al tiempo que cada una se vuelve un poco asimétrica. No obstante, la expresión (2.107) completa, sigue siendo simétrica con respecto a $\omega = 0$.

Debido a que $b(\mathbf{k}) \ll 1$, para los valores de k compatibles con la descripción hidrodinámica, la asimetría de las lorentzianas es muy pequeña y puede despreciarse. En este caso, (2.107) se reduce a

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{v}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_3(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= - (2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\rho_o} \left[\frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} + \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right] \\ &\times \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \end{aligned} \quad (2.109)$$

De manera completamente análoga se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{p}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{p}(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= (2\pi)^4 k_B T_o \rho_o c_s^2 \left[\frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} + \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right] \\ &\times \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \end{aligned} \quad (2.110)$$

Dejaremos en este punto el análisis de la dinámica de las fluctuaciones hidrodinámicas alrededor de un estado de equilibrio en un nemático termotrópico. Para finalizar nuestra discusión, cabe mencionar que las funciones de correlación orientacionales (2.81) y (2.83), determinan, como es bien sabido, el pico central del espectro de dispersión de luz de un nemático [96]. La dependencia en k de estas funciones ha sido verificada experimentalmente y las expresiones (2.81) y (2.83) son útiles para determinar los coeficientes viscoelásticos del nemático, como se describirá en detalle en el Capítulo 5.

Por otra parte, las funciones de correlación de las variables rápidas (2.109) y (2.110), son las responsables de la aparición de los picos de Brillouin en un nemático [96]-[98], los cuales, guardan una similitud muy estracha con los correspondientes a un fluido isotrópico, excepto por el hecho de que en un nemático la atenuación del sonido es anisotrópica, como se ha señalado previamente.

Hasta donde sabemos, no se había aplicado previamente una teoría de perturbaciones sobre las escalas temporales para simplificar el análisis de las fluctuaciones hidrodinámicas en un nemático termotrópico y obtener propiedades físicas de interés como sus modos hidrodinámicos y sus funciones de correlación. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el formalismo implementado posee la desventaja de restringir la validez de los resultados obtenidos a la escala de tiempos en las que se construyen las diferentes ecuaciones reducidas.

En los Capítulos 3 y 4 estudiaremos un sistema físico no trivial y de posible interés experimental, en el cual algunas de las funciones de correlación que hemos calculado aquí jugarán un papel relevante.

Parte II

Suspensión Fuera de Equilibrio en un Solvente Nemático

Capítulo 3

Mecanismo de Inhomogeneidad del Teorema de Fluctuación Disipación

A pesar de que la teoría hidrodinámica que describe el espectro de dispersión generado por las fluctuaciones en equilibrio está bien establecida, la teoría correspondiente a las fluctuaciones fuera de equilibrio en medios simples y complejos, aún está en desarrollo. En particular, el comportamiento de las fluctuaciones en sistemas en estados estacionarios fuera de equilibrio ha sido motivo de numerosos estudios tanto teóricos como experimentales en las dos últimas décadas.

Las fluctuaciones térmicas en un fluido simple sujeto a un gradiente de temperatura o de presión, por ejemplo, han sido investigadas teóricamente en [99]-[102], y algunas de las predicciones propuestas en estas referencias han sido confirmadas experimentalmente [103], [104].

Estudios teóricos similares han sido desarrollados para algunos fluidos complejos, por ejemplo, una mezcla binaria de fluidos simples sujeta a un gradiente de temperatura estacionario [105], una suspensión coloidal en presencia de un gradiente de concentración [106], un fluido viscoelástico sujeto a un gradiente de temperatura [107], o cristales líquidos nemáticos en estados estacionarios inducidos por un gradiente térmico [108]-[110], un flujo de corte [111], o un gradiente de presión [112], [113].

Otro ejemplo consiste en el estudio del factor de estructura dinámico de una suspensión de partículas inmersas en un solvente viscoelástico, la cual se encuentra fuera de equilibrio debido a la presencia de un gradiente en la concentración de las partículas [114]. En este caso, se encuentra que fuera de equilibrio el espectro de Rayleigh de las partículas suspendidas deja de ser simétrico y sufre un corrimiento en la frecuencia con respecto a su posición de equilibrio. Ambos efectos están determinados por la magnitud del gradiente en la concentración de las impurezas.

En [114], sin embargo, el análisis se restringe a considerar únicamente las contribuciones lineales en el gradiente de concentración al factor de estructura y un solvente incompresible. Como se demostrará más adelante, esto elimina de la descripción, el acoplamiento de las fluc-

tuaciones en la densidad de partículas con las fluctuaciones hidrodinámicas del solvente y, en consecuencia, el efecto del gradiente de densidad es relativamente pequeño.

El objetivo central de esta parte del trabajo de tesis consiste en determinar el factor de estructura de una suspensión de partículas fuera de equilibrio en un solvente nemático [115]. Con este propósito, utilizaremos el formalismo de la HF, el cual ha sido utilizado ampliamente para estudiar el comportamiento de las fluctuaciones cerca de equilibrio en los sistemas mencionados anteriormente.

Como un caso límite, obtendremos los resultados de [114] (en ausencia de viscoelasticidad). Sin embargo, a diferencia de [114], consideraremos la contribución de la compresibilidad del solvente y del acoplamiento de las fluctuaciones hidrodinámicas y se demostrará explícitamente que al hacer esto último, los efectos fuera de equilibrio en el factor de estructura dinámico de las impurezas podrían ser significativos, aún para gradientes de concentración cuatro órdenes de magnitud más pequeños que los utilizados en el caso en el que se desprecia el acoplamiento de modos.

Para llevar a cabo este programa, es necesario conocer en detalle la dinámica de las fluctuaciones del solvente nemático. En efecto, cuando la concentración de impurezas es pequeña, la dinámica de las mismas no afecta al solvente, sin embargo, las fluctuaciones hidrodinámicas de este último siempre perturban a las primeras. Por esta razón, los siguientes dos capítulos podrían considerarse como una aplicación de la HF en equilibrio de un nemático termotrópico desarrollada en los Capítulos 1 y 2. En las siguientes secciones se estudiará de manera precisa el papel que juegan las funciones de correlación calculadas en los Capítulos anteriores.

La característica más valiosa de este análisis es que permite estimar, es decir, hacer predicciones, acerca de los efectos de la dinámica del nemático en una propiedad medible de un sistema físico concreto.

Como se demostrará más adelante, la presencia del gradiente de concentración promueve la aparición de dos mecanismos físicos que podrían perturbar la dinámica de las impurezas con respecto al caso de equilibrio. El primer mecanismo está relacionado con la variación espacial en la intensidad de la corriente estocástica de impurezas, es decir, con una inhomogeneidad del TFD asociado. El segundo mecanismo consiste en la generación de acoplamientos entre las fluctuaciones en la densidad de impurezas y las fluctuaciones en el director y la velocidad del solvente. En este Capítulo estudiaremos únicamente el primer mecanismo. El mecanismo de acoplamiento de modos será estudiado en el Capítulo 4.

3.1 Modelo y Ecuaciones Básicas

Consideraremos una suspensión de impurezas en un solvente nemático. En lo siguiente, $c(\mathbf{r}, t)$ denotará la densidad numérica de impurezas, es decir, el número de impurezas por unidad de volumen¹. Supondremos que la suspensión es lo suficientemente diluida para que pueda

¹En la literatura, [6], [22], el símbolo c se utiliza para denotar la concentración de una de las especies que forman una mezcla binaria, es decir, la razón de la masa de una componente a la masa total del fluido en un

despreciarse la interacción entre las impurezas y para que la difusión de éstas no altere la dinámica del solvente nemático, el cual, supondremos que se encuentra en un estado de equilibrio definido por una temperatura T_o , una presión p_o , un campo de velocidades nulo $\mathbf{v}_o = 0$ y un campo de orientaciones uniforme, con el director dirigido a lo largo del eje z , es decir, $\hat{\mathbf{n}}_o = (0, 0, 1)$.

Si no ocurren reacciones químicas en este sistema, el número total de impurezas debe conservarse y $c(\mathbf{r}, t)$ debe obedecer la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial}{\partial t}c + \nabla_i j_i = 0, \quad (3.1)$$

donde $\mathbf{j} = \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ representa la densidad de corriente de impurezas. En el caso más general, \mathbf{j} está dada por

$$j_i = -D_{ij}\nabla_j c + cv_i. \quad (3.2)$$

En esta ecuación, el primer término en la lado derecho corresponde con la ley de Fick, que es la relación lineal usual entre \mathbf{j} y ∇c , siendo D_{ij} el tensor de difusión de las impurezas en el cristal líquido nemático. Debido a que un nemático es un medio uniaxial, D_{ij} tiene la forma

$$D_{ij} = D_{\perp}\delta_{ij} + (D_{\parallel} - D_{\perp})n_i n_j, \quad (3.3)$$

donde D_{\parallel} y D_{\perp} son los coeficientes de difusión de las impurezas en las direcciones paralela y perpendicular a $\hat{\mathbf{n}}$, respectivamente. En lo siguiente, $D_a = D_{\parallel} - D_{\perp}$, representará la anisotropía en el coeficiente de difusión.

Usualmente, la difusión de partículas pequeñas disueltas en un solvente nemático ocurre en forma más rápida en la dirección paralela a $\hat{\mathbf{n}}$ que en la dirección perpendicular. Experimentalmente, la razón de los coeficientes de difusión parece ser independiente de la forma específica de las impurezas [116]-[118]. En particular, los valores de D_{\parallel} y D_{\perp} para la difusión de dos tintas diferentes, methylred y nitrozo di-methyl aniline, en el nemático termotrópico a temperatura ambiente MBBA, se han medido experimentalmente [116]. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Coeficientes de difusión para dos tintas en el nemático termotrópico MBBA ($T = 25^{\circ}\text{C}$) [116].

Tinta	D_{\parallel} ($\times 10^{-7}$ cm ² s ⁻¹)	D_{\perp} ($\times 10^{-7}$ cm ² s ⁻¹)	D_{\parallel}/D_{\perp}
methylred	2.6 ± 0.3	1.6 ± 0.3	1.6 ± 0.1
nitrozo di-methyl aniline	11.7 ± 0.5	6.9 ± 0.5	1.7 ± 0.1

El segundo término en el lado derecho de (3.2) representa la difusión convectiva de las impurezas, que ocurre cuando el solvente se encuentra en movimiento con una velocidad $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$.

elemento de volumen dado. En nuestro caso, debido a la enorme cantidad de símbolos requeridos para especificar el estado del sistema, recurriremos el símbolo c , para denotar la densidad numérica de las partículas suspendidas y no la concentración.

En nuestro modelo, supondremos que la suspensión ha alcanzado un estado estacionario en un solvente en reposo, descrito por una densidad, $c_{ss} = c_{ss}(\mathbf{r})$, independiente del tiempo. También supondremos que D_{ij} no depende apreciablemente de la concentración local de impurezas. Entonces, de acuerdo con las ecuaciones (3.1) y (3.2), $c_{ss}(\mathbf{r})$ debe satisfacer

$$D_{ij}\nabla_i\nabla_j c_{ss} = 0, \quad (3.4)$$

sujeta a las condiciones de frontera apropiadas. Por lo tanto, la forma más general para la densidad estacionaria de impurezas es

$$c_{ss}(\mathbf{r}) = c_o + \mathbf{r} \cdot \nabla c_{ss}, \quad (3.5)$$

en donde c_o es la densidad media de impurezas y ∇c_{ss} , el gradiente en la densidad, representa la variación espacial en $c_{ss}(\mathbf{r})^2$. ∇c_{ss} un vector uniforme y para simplificar el análisis subsecuente será conveniente introducir la notación $\mathbf{a} = \nabla c_{ss}$ y reescribir (3.5) en la forma

$$c_{ss}(\mathbf{r}) = c_o + a \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\text{sen}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{q})}{q}, \quad (3.6)$$

donde \mathbf{q} es un vector auxiliar paralelo a \mathbf{a} , pero de magnitud variable.

Nuestro interés consiste en estudiar la dinámica de las fluctuaciones térmicas que ocurren espontáneamente en este sistema. Por un lado, ocurren fluctuaciones en la densidad de impurezas, las cuales, representan las desviaciones locales en la densidad con respecto a su valor promedio, correspondiente al estado estacionario definido previamente: $\delta c(\mathbf{r}, t) = c(\mathbf{r}, t) - c_{ss}(\mathbf{r})$. Por otro lado, también ocurren fluctuaciones hidrodinámicas en el solvente nemático, estas están definidas, como se discutió en el Capítulo 1, con respecto a su estado de equilibrio: $\delta n_i(\mathbf{r}, t) = n_i(\mathbf{r}, t) - n_{o,i}$, $\delta v_i(\mathbf{r}, t) = v_i(\mathbf{r}, t) - v_{o,i}$, $\delta T(\mathbf{r}, t) = T(\mathbf{r}, t) - T_o$, $\delta p(\mathbf{r}, t) = p(\mathbf{r}, t) - p_o$.

Intuitivamente, cabría esperar que las fluctuaciones hidrodinámicas del solvente influyan en la dinámica de las fluctuaciones en la concentración de las impurezas. Esta influencia se hará explícita y se analizará en detalle más adelante. Por otro lado, si la suspensión es lo suficientemente diluida, es posible analizar la dinámica de las fluctuaciones en el solvente de forma independiente, es decir, sin tomar en cuenta la dinámica de las impurezas.

Con el propósito de describir el comportamiento de las fluctuaciones se implementará el formalismo de la HF de Landau y Lifshitz. La ecuación (3.1), es consecuencia de la ley de conservación de la masa y por lo tanto debe ser válida cualquiera que sea la dinámica de las impurezas. En particular, (3.1) debe ser válida aún en presencia de las fluctuaciones térmicas. Además, en el nivel de descripción de las fluctuaciones, debe tomarse en cuenta que pueden existir flujos de impurezas espontáneos y aleatorios, $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$, en el sentido de que no se deben a los gradientes de concentración ni a flujo convectivo.

²A lo largo de esta tesis, también nos referiremos a ∇c_{ss} como *gradiente de concentración*, aunque debe entenderse siempre que esta cantidad representa la variación espacial en el número de partículas disueltas por unidad de volumen.

Supondremos que la función de distribución de probabilidad de la corriente estocástica es una gaussiana, entonces, para especificarla basta proporcionar su dos primeros momentos. Por un lado, \mathbf{J} es una corriente estocástica de partículas con promedio nulo, $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$. Además, en una suspensión en equilibrio $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ obedece el TFD [114]

$$\langle J_i(\mathbf{r}, t) J_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2D_{ij}c_o \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(t - t'). \quad (3.7)$$

En nuestro caso, supondremos que en el estado estacionario fuera de equilibrio descrito por (3.5), $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ obedece el TFD (3.7) localmente. La versión local de (3.7) se obtiene remplazando en esta expresión, la densidad de equilibrio c_o por la densidad estacionaria $c_{ss}(\mathbf{r})$. Es decir, en presencia del gradiente ∇c_{ss} , supondremos que $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ obedece la relación

$$\langle J_i(\mathbf{r}, t) J_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2D_{ij}c_{ss}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(t - t'). \quad (3.8)$$

Debe señalarse que la validez de esta suposición sólo podría demostrarse a partir de la teoría cinética, o bien, a posteriori, comparando las predicciones que resulten de ella con el experimento.

Sustituyendo $c(\mathbf{r}, t) = c_{ss}(\mathbf{r}) + \delta c(\mathbf{r}, t)$, $n_i(\mathbf{r}, t) = n_{o,i} + \delta n_i(\mathbf{r}, t)$, $v_i(\mathbf{r}, t) = v_{o,i} + \delta v_i(\mathbf{r}, t)$ y remplazando \mathbf{j} por $\mathbf{j} + \mathbf{J}$ en las ecuaciones (3.1)-(3.3), linearizando con respecto a las fluctuaciones y tomando en cuenta las expresiones (3.4) y (3.5), se obtiene la siguiente ecuación que describe la dinámica de $\delta c(\mathbf{r}, t)$ en términos de la corriente estocástica, J_i , de las fluctuaciones en el director, δn_i , y de las fluctuaciones en la velocidad del solvente nemático, δv_i ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta c &= (D_{\perp} \nabla_{\perp}^2 + D_{\parallel} \nabla_z^2) \delta c + a_i \delta v_i - c_{ss}(\mathbf{r}) \nabla_i \delta v_i \\ &+ D_a (a_i \nabla_z \delta n_i + a_z \nabla_i \delta n_i) - \nabla_i J_i. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Para finalizar esta sección, reescribiremos las ecuaciones (3.9) y (3.8) en una forma conveniente. Primero, resultará útil buscar la solución de (3.9) en el espacio de Fourier. Siguiendo la definición (1.126) es posible demostrar que si $\tilde{f}(\mathbf{k}, \omega)$ denota la transformada de Fourier de un campo arbitrario $f(\mathbf{r}, t)$, entonces, la transformada de Fourier de la función $g(\mathbf{r}, t) = \text{sen}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}) f(\mathbf{r}, t)$ es

$$\tilde{g}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\tilde{f}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega) - \tilde{f}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega)}{2i}. \quad (3.10)$$

Utilizando este resultado, el hecho de que la transformada de Fourier de la la función $\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(t - t')$ es $(2\pi)^4 \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k}) \delta(\omega' + \omega)$ y la expresión (3.6), se obtiene que la transformada de Fourier (3.8) tiene la forma

$$\begin{aligned} \langle J_i(\mathbf{k}, \omega) J_j(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= 2(2\pi)^4 D_{ij} \delta(\omega' + \omega) \\ &\times \left[c_o \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k}) + ia \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k} + \mathbf{q}) - \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k} - \mathbf{q})}{2q} \right]. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Ahora bien,

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k} + \mathbf{q}) - \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k} - \mathbf{q})}{2q} = D_{\mathbf{q}} \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k}), \quad (3.12)$$

es la derivada direccional de la función $\delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k})$ en el espacio \mathbf{k} , en la dirección de \mathbf{q} , es decir, a lo largo del gradiente de concentración. Entonces, el TFD (3.11) también puede escribirse en la forma

$$\langle J_i(\mathbf{k}, \omega) J_j(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 D_{ij} (c_o + i\mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}) \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k}) \delta(\omega' + \omega), \quad (3.13)$$

donde hemos utilizado que $D_{\mathbf{q}} \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k}) = \hat{\mathbf{q}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k})$, siendo $\nabla_{\mathbf{k}} = (\partial/\partial k_x, \partial/\partial k_y, \partial/\partial k_z)$.

De manera similar, puede demostrarse que la transformada de Fourier de la ecuación (3.9) es

$$\begin{aligned} \delta\tilde{c} = & G(\mathbf{k}, \omega) [-ic_o k_i \delta\tilde{v}_i + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} (k_i \delta\tilde{v}_i) - a_i \delta\tilde{v}_i \\ & + iD_a (k_z a_i \delta\tilde{n}_i + a_z k_i \delta\tilde{n}_i) - ik_i \tilde{J}_i], \end{aligned} \quad (3.14)$$

donde el propagador $G(\mathbf{k}, \omega)$ está dado por

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{-i\omega + D_{\perp} k_{\perp}^2 + D_{\parallel} k_z^2}. \quad (3.15)$$

Finalmente, la expresión (3.14) puede escribirse en términos de las componentes longitudinales y transversales de $\delta\mathbf{n}$, $\delta\mathbf{v}$, \mathbf{J} y \mathbf{a} , definidas por las ecuaciones (1.135)-(1.137), como

$$\begin{aligned} \delta\tilde{c} = & G(\mathbf{k}, \omega) \left\{ -ik\tilde{J}_3 - ic_o k \delta\tilde{v}_3 + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} (k \delta\tilde{v}_3) - a_{\mu}(\mathbf{k}) \delta\tilde{v}_{\mu} \right. \\ & \left. + iD_a \left\{ [2k_z a_3(\mathbf{k}) + (1 - (k_z/k_{\perp})^2) k_{\perp} a_2(\mathbf{k})] \delta\tilde{n}_3 + k_z a_1 \delta\tilde{n}_1 \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Nótese que debido a que \mathbf{a} es un vector uniforme, las componentes $a_{\mu}(\mathbf{k})$ dependen de \mathbf{k} únicamente a través de la orientación de este vector y no de su magnitud.

Es importante señalar que (3.16) muestra explícitamente que las fluctuaciones en la densidad de impurezas se ven afectadas por las fluctuaciones en la orientación y la velocidad del solvente nemático. Las Ecs. (3.16) y (3.13) no contienen toda la información necesaria para determinar la dinámica de las fluctuaciones en la densidad de impurezas en el estado estacionario descrito por (3.5), sino que además es preciso conocer la dinámica de las variables $\delta\tilde{n}_{\mu}$ y $\delta\tilde{v}_{\mu}$ alrededor de un estado de equilibrio. Afortunadamente, dicha dinámica fue analizada en detalle en el capítulo anterior y el estudio detallado de la influencia de $\delta\tilde{n}_{\mu}$ y $\delta\tilde{v}_{\mu}$ sobre $\delta\tilde{c}$ se realizará en el Capítulo 4.

También es muy importante notar que en este modelo, el gradiente de concentración modifica la dinámica de δc con respecto al caso de equilibrio a través de dos mecanismos físicos diferentes. Por un lado, en la ecuación (3.16) se encuentra implícito el hecho de que la correlación de la corriente estocástica \mathbf{J} es espacialmente inhomogénea y depende linealmente de \mathbf{a} . Por otro lado, el gradiente de concentración produce el acoplamiento de δc con $\delta\tilde{n}_{\mu}$ y $\delta\tilde{v}_{\mu}$ a través de diferentes términos que se muestran explícitamente en (3.16).

Uno de los propósitos principales de esta tesis consiste en estimar y comparar el efecto producido por cada uno de estos mecanismos. Para ello, resulta conveniente reducir el problema general de resolver la ecuación, bajo las condiciones físicas apropiadas.

3.2 Factor de Estructura Dinámico y Dispersión de Luz

La exploración más detallada acerca de la dinámica de las fluctuaciones hidrodinámicas se consigue a través de los experimentos de dispersión de luz. Lo que se mide en estos experimentos, son funciones de correlación del tipo

$$\tilde{F}_{\mu\nu}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \int d(\mathbf{r}-\mathbf{r}') e^{-i[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-\omega(t-t')]} F_{\mu\nu}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \quad (3.17)$$

con

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle [A_{\mu}(\mathbf{r}, t) - \langle A_{\mu}(\mathbf{r}, t) \rangle] [A_{\nu}(\mathbf{r}', t') - \langle A_{\nu}(\mathbf{r}', t') \rangle] \rangle \quad (3.18)$$

donde $A_{\mu}(\mathbf{r}, t)$ representa algún campo dinámico del sistema. En particular, en un experimento de dispersión de luz, se miden las correlaciones de las fluctuaciones en el tensor dieléctrico, $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t)$.

Como, en general, la longitud de onda de la luz es grande en comparación con las distancias microscópicas l , $kl \ll 1$ y si los desplazamientos en la frecuencia que sufre la luz dispersada son pequeños en comparación al inverso de los tiempos microscópicos τ^{-1} , $\omega\tau^{-1} \ll 1$, se puede utilizar el formalismo de la HF para calcular las funciones espectrales $\tilde{F}_{\mu\nu}(\mathbf{k}, \omega)$.

En un experimento de dispersión de luz, un haz monocromático con frecuencia ω_i , vector de onda \mathbf{k}_i y polarizado en la dirección $\hat{\mathbf{p}}_i$ incide sobre la muestra bajo estudio y se dispersa. La intensidad de la luz dispersada con frecuencia ω_f , en la dirección del vector de onda \mathbf{k}_f y con polarización $\hat{\mathbf{p}}_f$, es proporcional al factor de estructura dinámico definido por [22]

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{V_s t_s} \int_{V_s} d\mathbf{r} \int_{V_s} d\mathbf{r}' \int_{-t_s/2}^{t_s/2} dt \int_{-t_s/2}^{t_s/2} dt' e^{-i[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-\omega(t-t')]} M(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \quad (3.19)$$

donde V_s y t_s representan el volumen y el tiempo de dispersión, respectivamente, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ es el vector de dispersión, $\omega = \omega_i - \omega_f$ es el corrimiento en la frecuencia y

$$M(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{r}, t) \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{r}', t') \rangle \quad (3.20)$$

es la función de correlación de las fluctuaciones en el tensor dieléctrico. Aquí,

$$\delta\varepsilon_{if} = (\hat{\mathbf{p}}_i)_k \delta\varepsilon_{kj} (\hat{\mathbf{p}}_f)_j,$$

representa la proyección del tensor $\delta\varepsilon_{ij}$ en las direcciones de polarización incidente y dispersada. Nótese que en (3.20) no existe una suma implícita sobre el subíndice if .

En nuestro caso, estamos interesados en la dispersión de luz producida por las impurezas en el solvente nemático. El tensor dieléctrico depende de la densidad de impurezas $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}(c)$ de tal forma que sus fluctuaciones pueden escribirse en la forma³

$$\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t) = \alpha_{ij}\delta c(\mathbf{r}, t) \quad (3.21)$$

donde

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial c} \right) \quad (3.22)$$

y la proyección $\delta\varepsilon_{if}$ será simplemente

$$\delta\varepsilon_{if}(\mathbf{r}, t) = \alpha_{if}\delta c(\mathbf{r}, t) \quad (3.23)$$

con $\alpha_{if} = (\hat{\mathbf{p}}_i)_k \alpha_{kj} (\hat{\mathbf{p}}_f)_j$.

Utilizando las ecuaciones anteriores se obtiene la siguiente expresión para el factor de estructura dinámico en términos de $\delta c(\mathbf{r}, t)$

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\alpha_{is}^2}{V_s t_s} \int_{V_s} d\mathbf{r} \int_{V_s} d\mathbf{r}' \int_{-t_s/2}^{t_s/2} dt \int_{-t_s/2}^{t_s/2} dt' e^{-i[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-\omega(t-t')]} \langle \delta\tilde{c}(\mathbf{r}, t) \delta\tilde{c}(\mathbf{r}', t') \rangle \quad (3.24)$$

Cuando el volumen y el tiempo de correlación son grandes podemos tomar el límite $V_s, t_s \rightarrow \infty$ y utilizar las siguientes relaciones formales apropiadas en dicho límite

$$\frac{1}{t_s} = \frac{1}{2\pi\delta_\omega(0)}, \quad (3.25)$$

$$\frac{1}{V_s} = \frac{1}{(2\pi)^3 \delta_{\mathbf{k}}(0)}, \quad (3.26)$$

donde $\delta_{\mathbf{k}}(0)$ denota la función Delta de Dirac en el espacio \mathbf{k} , $\delta(\mathbf{k})$, evaluada en $\mathbf{k} = 0$, y análogamente, $\delta_\omega(0)$ respresenta $\delta(\omega)$ evaluada en $\omega = 0$.

De acuerdo con estas expresiones y con la definición de la transformada de Fourier (1.126), el factor de estructura puede escribirse como

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\alpha_{if}^2}{(2\pi)^4 \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_\omega(0)} \langle \delta\tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{c}(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle. \quad (3.27)$$

³En este modelo asumiremos que dependencia de las fluctuaciones del tensor dieléctrico con respecto a las fluctuaciones del vector director puede omitirse. Esto es, en efecto, posible si se consideran direcciones apropiadas de los vectores de polarización incidente y dispersado. Por otra parte, en el espectro de dispersión de una suspensión diluida, la contribución de las fluctuaciones en la densidad de impurezas domina al resto de las contribuciones, por ejemplo, a las provenientes de las fluctuaciones en la temperatura [22].

3.3 Factor de Estructura en Equilibrio

El problema que implica calcular el factor de estructura de las impurezas en el solvente nemático puede simplificarse si se considera un nemático incompresible. La condición de incompresibilidad, $\text{div } \mathbf{v} = 0$, en el caso fluctuante y en el espacio de Fourier, implica $k_i \delta \tilde{v}_i = 0$, o bien, $\delta \tilde{v}_3 = 0$, de acuerdo con la definición (1.141). En este capítulo supondremos que el nemático es, en efecto, incompresible. Los efectos de la compresibilidad serán analizados en detalle en el Capítulo 4.

Entonces, de acuerdo con la expresión (3.16), para un nemático incompresible tenemos

$$\begin{aligned} \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) = & G(\mathbf{k}, \omega) \left\{ -ik \tilde{J}_3 - a_1(\mathbf{k}) \delta \tilde{v}_1 - a_2(\mathbf{k}) \delta \tilde{v}_2 \right. \\ & \left. + iD_a \left[k_z a_1(\mathbf{k}) \delta \tilde{n}_1 + (2k_z a_3(\mathbf{k}) + (1 - (k_z^2/k_\perp^2)) k_\perp a_2(\mathbf{k})) \delta \tilde{n}_3 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

En ausencia del gradiente de concentración la ecuación (3.28) se reduce a

$$\delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) = -iG(\mathbf{k}, \omega) k_i \tilde{J}_i(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.29)$$

y el TFD para \tilde{J}_i adquiere la forma usual

$$\left\langle \tilde{J}_i(\mathbf{k}, \omega) \tilde{J}_j(\mathbf{k}', \omega') \right\rangle = 2(2\pi)^4 c_o D_{ij} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \quad (3.30)$$

De las ecuaciones (3.29) y (3.30) se sigue que la autocorrelación en las fluctuaciones de la densidad de impurezas está dada por

$$\langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = -2(2\pi)^4 G(\mathbf{k}, \omega) G(\mathbf{k}', \omega') c_o D_{ij} k_i k'_j \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (3.31)$$

la cual se anula para todos los valores de \mathbf{k}' y ω' excepto $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ y $\omega' = -\omega$. Evaluando la expresión anterior en estos valores y sustituyendo el resultado en (3.27), se obtiene la siguiente expresión para el factor de estructura dinámico cuando la suspensión está en un estado de equilibrio en un solvente incompresible

$$\begin{aligned} S_{inc}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) &= 2\alpha_{if}^2 c_o D_{ij} k_i k_j |G(\mathbf{k}, \omega)|^2 \\ &= 2\alpha_{if}^2 c_o \frac{\omega_D(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})} \end{aligned} \quad (3.32)$$

donde hemos definido

$$\omega_D(\mathbf{k}) = D_{ij} k_i k_j = D_\perp k_\perp^2 + D_\parallel k_z^2 \quad (3.33)$$

y utilizado

$$G(\mathbf{k}, \omega) G(-\mathbf{k}, -\omega) = G(\mathbf{k}, \omega) G^*(\mathbf{k}, \omega) = [\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})]^{-1}. \quad (3.34)$$

Por lo tanto, en equilibrio, el factor de estructura de las impurezas es una lorentziana centrada en el origen con altura $2\alpha_{if}^2 c_o / \omega_D(\mathbf{k})$ y ancho a la altura media $2\omega_D(\mathbf{k})$.

3.4 Factor de Estructura Fuera de Equilibrio

Consideremos ahora el caso fuera de equilibrio, $\mathbf{a} \neq 0$. En un nemático incompresible, la dinámica de las fluctuaciones en la densidad de impurezas está descrita por la ecuación (3.28), mientras que el TFD para J_i adquiere la forma local (3.11) o (3.13). Tomando en cuenta que J_i no está correlacionada con δn_i y δv_i , de la ecuación (3.28) se observa que $\langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle$ podrá escribirse como la suma de cuatro términos con orígenes diferentes,

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_{JJ} + \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_{nn} \\ &+ \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_{nv} + \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_{vv}, \end{aligned} \quad (3.35)$$

donde el primer término en el lado derecho proviene de la correlación entre las componentes estocásticas de la corriente de partículas

$$\langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_{JJ} = -G(\mathbf{k}, \omega) G(\mathbf{k}', \omega') k_i k'_j \langle J_i(\mathbf{k}, \omega) J_j(\mathbf{k}', \omega') \rangle; \quad (3.36)$$

mientras que los términos con subíndice nn , nv y vv , se originan por el acoplamiento de $\delta \tilde{c}$ con la dinámica del solvente. Específicamente, los términos nn , nv y vv contienen correlaciones de la forma $\langle \delta \tilde{n}_\mu(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_\nu(\mathbf{k}', \omega') \rangle$, $\langle \delta \tilde{n}_\mu(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_\nu(\mathbf{k}', \omega') \rangle$ y $\langle \delta \tilde{v}_\mu(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_\nu(\mathbf{k}', \omega') \rangle$, respectivamente. Debido a que las componentes transversales y longitudinales de los campos fluctuantes de orientación y velocidad no están correlacionadas, se obtiene que las contribuciones nn , nv y vv son, explícitamente,

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_{nn} &= -D_a^2 G(\mathbf{k}, \omega) G(\mathbf{k}', \omega') \{ k_z k'_z a_1(\mathbf{k}) a_1(\mathbf{k}') \langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle \\ &+ \langle \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}', \omega') \rangle \left[2k_z a_3(\mathbf{k}) + \left(k_\perp - \frac{k_z^2}{k_\perp} \right) a_2(\mathbf{k}) \right] \\ &\times \left[2k'_z a_3(\mathbf{k}') + \left(k'_\perp - \frac{k_z'^2}{k'_\perp} \right) a_2(\mathbf{k}') \right] \}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_{nv} &= -i D_a G(\mathbf{k}, \omega) G(\mathbf{k}', \omega') \{ k_z a_1(\mathbf{k}) a_1(\mathbf{k}') \langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle \\ &+ k_z a_1(\mathbf{k}) a_1(\mathbf{k}') \langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle \\ &+ a_2(\mathbf{k}') \left[2k_z a_3(\mathbf{k}) + \left(k_\perp - \frac{k_z^2}{k_\perp} \right) a_2(\mathbf{k}) \right] \langle \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}', \omega') \rangle \\ &+ a_2(\mathbf{k}) \left[2k'_z a_3(\mathbf{k}') + \left(k'_\perp - \frac{k_z'^2}{k'_\perp} \right) a_2(\mathbf{k}') \right] \\ &\times \langle \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}', \omega') \rangle \} \end{aligned} \quad (3.38)$$

y

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_{vv} &= G(\mathbf{k}, \omega) G(\mathbf{k}', \omega') \{ -a_1(\mathbf{k}) a_1(\mathbf{k}') \langle \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle \\ &+ a_2(\mathbf{k}) a_2(\mathbf{k}') \langle \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}', \omega') \rangle \}, \end{aligned} \quad (3.39)$$

repectivamente.

Apartir de las ecuaciones (3.37)-(3.39) resulta claro que si bien el gradiente de densidad induce un acoplamiento entre δc y las fluctuaciones del solvente, δn_i y δv_i , la contribución de dicho acoplamiento al factor de estructura dinámico resulta ser de segundo orden en $a = |\nabla c|$ y para gradientes suficientemente pequeños, esta contribución puede despreciarse en comparación con la contribución lineal en ∇c contenida implícitamente en el término JJ , Ec. (3.36), a través del TFD (3.11). Es decir, para gradientes de concentración suficientemente pequeños podemos escribir simplemente

$$\langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = -G(\mathbf{k}, \omega) G(\mathbf{k}', \omega') k_i k'_j \langle J_i(\mathbf{k}, \omega) J_j(\mathbf{k}', \omega') \rangle. \quad (3.40)$$

Sustituyendo en esta expresión la ecuación (3.13) se tiene

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= -2(2\pi)^4 G(\mathbf{k}, \omega) G(\mathbf{k}', \omega') k_i k'_j D_{ij} (c_o + i\mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}) \\ &\quad \times \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \end{aligned} \quad (3.41)$$

de tal forma que $\langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle$ podrá escribirse como la suma de una contribución en equilibrio, la cual ha sido estudiada en la sección anterior, y una contribución de no equilibrio lineal en ∇c , que surge de la hipótesis de la versión local del TFD para \mathbf{J} y que será denotada por el superíndice (fd) ,

$$\langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(eq)} + \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(fd)} \quad (3.42)$$

La contribución de no equilibrio está dada por

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(fd)} &= -2(2\pi)^4 k_i k'_j D_{ij} G(\mathbf{k}, \omega) G(\mathbf{k}', \omega') \delta(\omega + \omega') \\ &\quad \times a \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{q}) - (\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{q})}{2qi} \\ &= 2i(2\pi)^4 k_i k'_j D_{ij} G(\mathbf{k}, \omega) G(\mathbf{k}', \omega') \delta(\omega + \omega') \\ &\quad \times a \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{\epsilon = \pm 1} \frac{1}{2q} \epsilon \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \epsilon \mathbf{q}) \end{aligned} \quad (3.43)$$

Con el propósito de simplificar el argumento de la función Delta en el espacio \mathbf{k} , aplicamos la transformación

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \frac{\epsilon}{2}\mathbf{q}, \quad (3.44)$$

$$\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}' + \frac{\epsilon}{2}\mathbf{q}, \quad (3.45)$$

con la cual se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(fd)} &= 2i(2\pi)^4 \delta(\omega + \omega') \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') a D_{ij} \\ &\quad \times \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{\epsilon = \pm 1} \epsilon \frac{(k_i + \frac{\epsilon}{2}q_i)(k'_j + \frac{\epsilon}{2}q_j)}{2q} \\ &\quad G\left(\mathbf{k} + \frac{\epsilon}{2}\mathbf{q}, \omega\right) G\left(\mathbf{k}' + \frac{\epsilon}{2}\mathbf{q}, \omega'\right) \end{aligned} \quad (3.46)$$

La contribución de este término al factor de estructura dinámico es, de acuerdo con la expresión (3.27),

$$S^{(fd)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\alpha_{if}^2}{(2\pi)^4 \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_{\omega}(0)} \langle \delta\tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{c}(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle^{(fd)}. \quad (3.47)$$

Evaluando (3.46) en $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ y $\omega' = -\omega$ y sustituyendo el resultado en (3.47) obtenemos

$$\begin{aligned} S^{(fd)}(\mathbf{k}, \omega) &= 2i\alpha_{if}^2 a D_{ij} \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{\epsilon = \pm 1} \epsilon \frac{(k_i + \frac{\epsilon}{2} q_i) (-k_j + \frac{\epsilon}{2} q_j)}{2q} \\ &\quad \times G\left(\mathbf{k} + \frac{\epsilon}{2} \mathbf{q}, \omega\right) G\left(-\mathbf{k} + \frac{\epsilon}{2} \mathbf{q}, -\omega\right) \end{aligned} \quad (3.48)$$

Expandiendo la sumatoria sobre ϵ y utilizando las propiedades $D_{ij} = D_{ji}$ y $G(-\mathbf{k}, -\omega) = G^*(\mathbf{k}, \omega)$, resulta

$$\begin{aligned} S^{(fd)}(\mathbf{k}, \omega) &= 2\alpha_{if}^2 a D_{ij} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q} \left(k_i + \frac{1}{2} q_i\right) \left(-k_j + \frac{1}{2} q_j\right) \\ &\quad \times \text{Im} \left\{ G\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q}, \omega\right) G\left(-\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q}, -\omega\right) \right\}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Por otro lado, de la definición del propagador G , ecuación (3.15), puede demostrarse que

$$\begin{aligned} \text{Im} \left\{ G\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q}, \omega\right) G\left(-\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q}, -\omega\right) \right\} &= -2\omega q_i D_{ij} k_j \left| G\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q}, \omega\right) \right|^2 \\ &\quad \times \left| G\left(-\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{q}, -\omega\right) \right|^2. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Sustituyendo este resultado en (3.49), tomando el límite cuando $q \rightarrow 0$ y utilizando que, por construcción,

$$a \frac{q_i}{q} = a_i, \quad (3.51)$$

se obtiene finalmente

$$S^{(fd)}(\mathbf{k}, \omega) = 2\alpha_{if}^2 a_i D_{ij} k_j \frac{\omega \omega_D(\mathbf{k})}{[\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})]^2}. \quad (3.52)$$

Así pues, en presencia del gradiente de concentración, el factor de estructura de las impurezas adquiere la forma

$$\begin{aligned} S_{inc}(\mathbf{k}, \omega) &= S_{inc}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) + S^{(fd)}(\mathbf{k}, \omega) \\ &= c_o \alpha_{if}^2 \frac{\omega_D(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})} \left[1 - \frac{2}{c_o} a_i D_{ij} k_j \frac{\omega}{\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})} \right]. \end{aligned} \quad (3.53)$$

De esta expresión se observa claramente que, fuera de equilibrio, el factor de estructura ya no es una lorentziana sino que adquiere una contribución impar como función de la frecuencia. También se aprecia que la geometría de dispersión de luz modula en gran medida el efecto del gradiente externo \mathbf{a} . De manera precisa, la intensidad del efecto fuera de equilibrio está determinada por la proyección del tensor de difusión sobre el gradiente de densidad \mathbf{a} y el vector de onda \mathbf{k} .

La interpretación de este resultado se vuelve muy obvia en el caso isotrópico, donde $D_{ij} = D_{iso}\delta_{ij}$ y, por lo tanto, $a_i D_{ij} k_j = D_{iso} a_i k_i$. Entonces, la contribución fuera de equilibrio es proporcional a la componente del gradiente externo a lo largo del vector de dispersión que es, justamente, el agente físico que sondea el comportamiento espacial de las fluctuaciones.

3.5 Análisis

En esta sección se estudiarán de manera detallada las características físicas del factor de estructura dinámico tanto en equilibrio como en estado estacionario fuera de equilibrio.

Primeramente, en el caso de equilibrio, debido a que el factor de estructura $S^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)$, descrito por la ecuación (3.32), es intrínsecamente anisotrópico, resulta interesante estudiar su comportamiento comparando dos situaciones físicas, a saber, cuando el solvente se encuentra en la fase nemática y cuando el solvente se encuentra en la fase isotrópica.

Posteriormente, se cuantificará el efecto del gradiente de concentración, a través del mecanismo de la inhomogeneidad del TFD, en el espectro de dispersión de luz de las impurezas en el solvente nemático. Con este propósito, se comparará $S^{(fd)}(\mathbf{k}, \omega)$ con respecto a $S^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)$, para diferentes valores del gradiente de concentración debidamente normalizado y para una geometría de dispersión de luz específica.

Concretamente, consideraremos la geometría de dispersión que se muestra en la Figura 3.1, donde el vector de onda incidente se encuentra dirigido a lo largo del eje z y el plano de dispersión es el plano $x - z$. θ denota el ángulo de dispersión.

Por otro lado, para simplificar el análisis de los efectos del gradiente de concentración sobre el espectro de dispersión de luz, consideraremos por el momento que ∇c también se encuentra en el plano $x - z$. La orientación de este vector está descrita por el ángulo ψ medido con respecto al eje z .

3.5.1 Dispersión de Luz en Equilibrio

El factor de estructura dinámico de las impurezas en equilibrio encontrado en la Sección 2.2 es intrínsecamente anisotrópico, no sólo porque la frecuencia $\omega_D(\mathbf{k})$ está definida en términos de dos coeficientes de difusión, D_{\parallel} y D_{\perp} , sino porque, además, el proceso de dispersión de luz ocurre en un medio también con dos índices de refracción, n_{\parallel} y n_{\perp} , los cuales describen la propagación de una onda electromagnética linealmente polarizada en la dirección de $\hat{\mathbf{n}}_o$ y en la dirección perpendicular, respectivamente. Los índices n_{\perp} y n_{\parallel} , son llamados índice de refracción ordinario y extraordinario.

tura normalizado, $\bar{S}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)$, como

$$\bar{S}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{S^{eq}(\mathbf{k}, \omega)}{S_{iso}^{eq}(\mathbf{k}_{iso}, 0)}. \quad (3.57)$$

De las ecuaciones (3.32), (3.33) y (3.56) se obtiene

$$\bar{S}^{(eq)}(\omega'_o) = \frac{\alpha_D}{1 + \alpha_D^2 \omega_o'^2}, \quad (3.58)$$

donde hemos escrito el resultado en función de la frecuencia normalizada

$$\omega'_o = \frac{\omega}{D_{iso} k_{iso}^2} \quad (3.59)$$

y del coeficiente adimensional

$$\alpha_D = \frac{D_{iso} k_{iso}^2}{D_{\parallel} k_z^2 + D_{\perp} k_{\perp}^2}, \quad (3.60)$$

el cual depende de la geometría de dispersión y del valor de los coeficientes de difusión de las impurezas tanto en la fase nemática como en la isotrópica. En este sentido, α_D es un parámetro que mide el efecto del ordenamiento molecular de la fase nemática sobre el espectro de luz de las impurezas. En el límite isotrópico, $D_{\parallel} = D_{\perp} = D_{iso}$ y $k = k_{iso}$, tenemos $\alpha_D = 1$ y $\bar{S}^{(eq)}(\omega'_o)$ se reduce a

$$\bar{S}_{iso}^{(eq)}(\omega'_o) = \frac{1}{1 + \omega_o'^2}. \quad (3.61)$$

Este resultado coincide con el reportado en la Ref. [114] para la dispersión de luz por las impurezas en un fluido isotrópico incompresible.

El factor de estructura dinámico (3.58) es una lorentziana con altura α_D y ancho medio a la altura media $1/\alpha_D$. Entonces, para $\alpha_D > 1$, $\bar{S}^{(eq)}(\omega'_o)$ es más alto y más angosto que $\bar{S}_{iso}^{(eq)}(\omega'_o)$, mientras que si $\alpha_D < 1$ el factor de estructura dinámico en la fase nemática se vuelve más pequeño y más ancho que el de las impurezas en un solvente isotrópico. Para ilustrar este efecto cuantitativamente, consideraremos la geometría mostrada en la Figura 3.1.

Cuando el solvente se encuentra en la fase isotrópica, tanto el haz incidente como el dispersado se propagan en un medio con índice de refracción n_{iso} . Entonces, de la teoría usual de la dispersión de luz [22], tenemos

$$k_{iso} = 2k_o n_{iso} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (3.62)$$

donde k_o es la magnitud del vector de onda incidente en el vacío.

Por otro lado, cuando el solvente se encuentra en la fase nemática, los efectos anisotrópicos aparecen y la propagación de la luz dentro de la muestra dependerá fuertemente de la polarización de los haces. De acuerdo con la Figura 3.1, el haz incidente se propagará como en un medio isotrópico con índice de refracción n_{\perp} y

$$\mathbf{k}_1 = k_o n_{\perp} \hat{\mathbf{e}}_z. \quad (3.63)$$

Para el haz dispersado, el índice de refracción depende de la orientación del vector de polarización con respecto al eje óptico, $\hat{\mathbf{n}}_o$. Supondremos que este vector se encuentra en el plano de dispersión. Entonces, el haz dispersado se propagará con un índice de refracción efectivo, $n_{eff}(\theta)$, dado por

$$n_{eff}(\theta) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\left(n_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + n_{\perp}^2 \sin^2 \theta\right)^{1/2}}. \quad (3.64)$$

En consecuencia,

$$\mathbf{k}_2 = k_o n_{eff}(\theta) (\hat{\mathbf{e}}_z \cos \theta + \hat{\mathbf{e}}_y \sin \theta) \quad (3.65)$$

y debido a que $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$, de las ecuaciones (3.63) y (3.64) obtenemos

$$k_{\parallel} = k_o (n_{\perp} - n_{eff}(\theta) \cos \theta), \quad (3.66)$$

y

$$k_{\perp} = -k_o n_{eff}(\theta) \sin \theta. \quad (3.67)$$

Como resultado, el parámetro α_D puede escribirse en la forma

$$\alpha_D = \frac{2}{3} \frac{n_{iso}^2 (1 - \cos \theta) (1 + 2\sigma_D)}{(n_{\perp} - n_{eff}(\theta) \cos \theta)^2 + \sigma_D n_{eff}^2(\theta) \sin^2 \theta}, \quad (3.68)$$

donde $\sigma_D = D_{\perp}/D_{\parallel}$, es el cociente de los coeficientes de difusión de las impurezas en el nemático.

Para ángulos de dispersión pequeños, $\theta \ll 1$, tenemos $n_{eff}(\theta) \simeq n_{\perp}$ y

$$\alpha_D \simeq \frac{(1 + 2\sigma_D)}{3\sigma_D} \left(\frac{n_{iso}}{n_{\perp}}\right)^2. \quad (3.69)$$

Además, los valores típicos de σ_D para un nemático termotrópico son tales que $\sigma_D \simeq 0.5 < 1$ y usualmente $n_{iso} > n_{\perp}$. Lo anterior implica que en el límite de ángulos de dispersión pequeños se tiene $\alpha_D > 1$. Por ejemplo, los datos experimentales para la difusión de tintas en el nemático termotrópico MBBA presentados en la Tabla 2.1 indican que $\sigma_D \simeq 0.6$, por otro lado, los índices de refracción ordinario y extraordinario para el MBBA son, respectivamente, $n_{\perp} = 1.56$ y $n_{\parallel} = 1.81$ [119] y de la ecuación (3.55) tenemos $n_{iso} \simeq 1.64$. En consecuencia $\alpha_D \simeq 1.36$ para $\theta = 1^\circ$.

El cambio relativo en la altura del factor de estructura dinámico con respecto al caso isotrópico, Δ_h^{eq} , está dado por

$$\Delta_h^{eq} \equiv \frac{\bar{S}^{eq}(0) - \bar{S}_{iso}^{eq}(0)}{\bar{S}_{iso}^{eq}(0)} = \alpha_D - 1. \quad (3.70)$$

De forma similar, el cambio relativo en el ancho del espectro, Δ_{ω}^{eq} , es

$$\Delta_{\omega}^{eq} \equiv \frac{\omega^{(1/2)} - \omega_{iso}^{(1/2)}}{\omega_{iso}^{(1/2)}} = \frac{1}{\alpha_D} - 1, \quad (3.71)$$

donde $\omega^{(1/2)}$ y $\omega_{iso}^{(1/2)}$ denotan, respectivamente, las frecuencias para las cuales los espectros en equilibrio en los casos nemático e isotrópico tienen la mitad de su altura máxima. Para la situación experimental considerada anteriormente se obtiene $\Delta_h^{eq} \simeq 0.36$, es decir, un incremento en la altura del 36 por ciento y $\Delta_\omega^{eq} \simeq -0.26$, esto es, un decremento en el ancho del espectro del 26 por ciento. Estos resultados se muestran en la Figura 3.2.

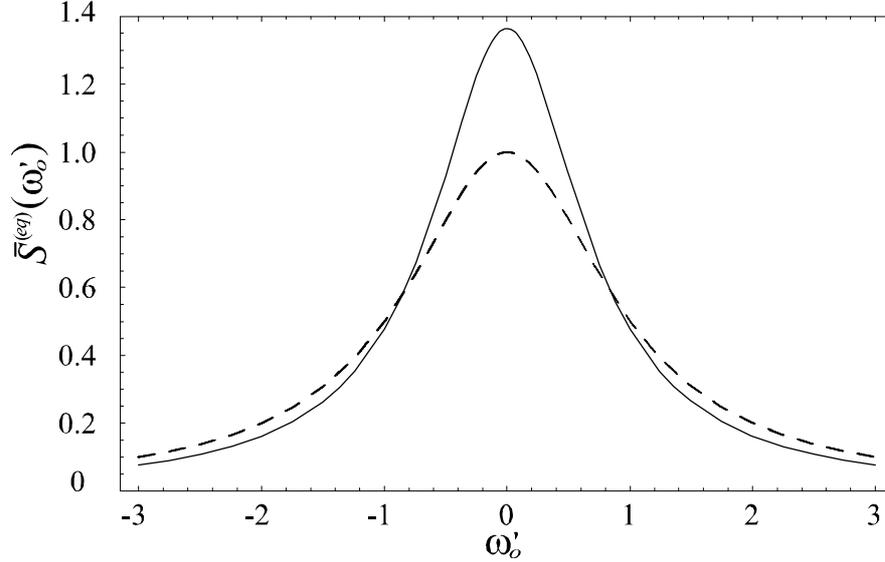


Figura 3.2: Espectro de dispersión en equilibrio normalizado como función de la frecuencia adimensional ω'_o , para $\theta = 1^\circ$. La línea continua corresponde a la difusión de impurezas en un solvente nemático, la línea discontinua al caso isotrópico.

Nótese que cuando el ángulo de dispersión aumenta, α_D decrece monótonamente y finalmente toma valores menores que 1. Por ejemplo, para los mismos valores de los parámetros materiales discutidos anteriormente pero con $\theta = 85^\circ$, se tiene $\alpha_D = 0.92$, $\Delta_h^{eq} \simeq -0.076$ y $\Delta_\omega^{eq} \simeq 0.082$. Este comportamiento se ilustra en la Figura 3.3.

En este análisis, hemos utilizado valores de los coeficientes de difusión D_\perp y D_\parallel , reportados en la literatura [116] para el caso específico de una suspensión en el nemático MBBA y hemos aproximado el valor de D_{iso} mediante la fórmula (3.54). En el caso general D_\perp , D_\parallel y D_{iso} deben ser funciones de la temperatura y la concentración de partículas.

Un problema interesante, que evidentemente no estamos en posibilidades de abordar con las herramientas de la mecánica estadística utilizadas en esta tesis, es el de determinar la dependencia de D_\perp , D_\parallel y D_{iso} con respecto a T_o y c_o . Esto podría hacerse, por ejemplo, utilizando teoría cinética [120] o simulaciones de dinámica molecular [121], [122]. Sin embargo, si los cambios inducidos en el espectro de dispersión por la anisotropía nemática son observables, como parece sugerirlo nuestro análisis, sería posible determinar experimentalmente el valor del

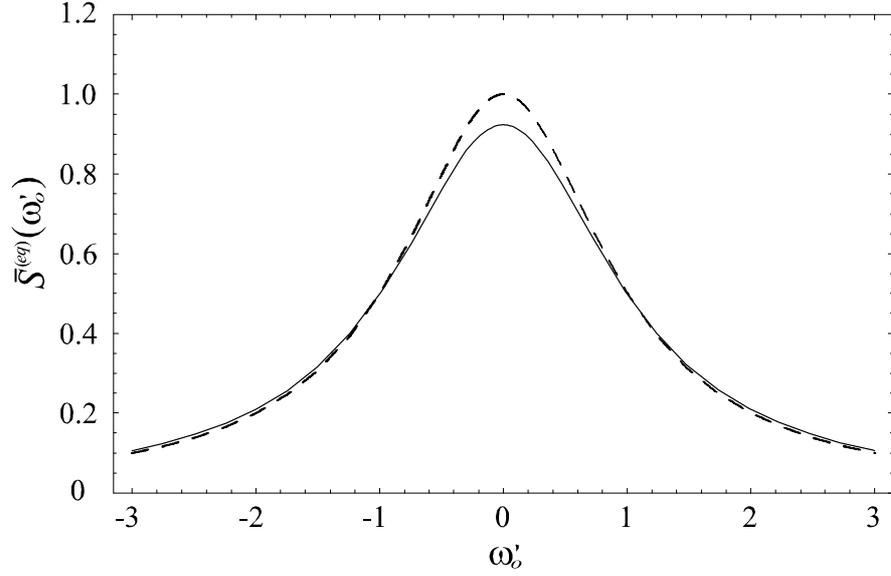


Figura 3.3: Espectro de dispersión en equilibrio normalizado como función de la frecuencia adimensional ω'_o , para $\theta = 85^\circ$. La línea continua corresponde a la difusión de impurezas en un solvente nemático, a línea discontinua al caso isotrópico.

parámetro α_D y, en consecuencia, los coeficientes de difusión para diferentes valores de T_o y c_o .

Esto representa un resultado importante, debido al interés que ha generado en décadas recientes la determinación de los coeficientes de difusión en las fases líquido cristalinas [118].

3.5.2 Dispersión de Luz Fuera de Equilibrio

Una vez que se ha analizado el efecto de la anisotropía nemática sobre el factor de estructura dinámico de las impurezas, se estudiará el efecto que produce el gradiente en la densidad de impurezas. En este caso, nos restringiremos a discutir la situación de un solvente nemático.

Para la geometría mostrada en la Figura 3.1, el factor de estructura dinámico fuera de equilibrio dado por la ecuación (3.53), puede escribirse en la forma

$$S(\mathbf{k}, \omega) = S^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) \left\{ 1 - 2\omega \frac{a}{c_o} \frac{D_{\parallel} k_z \cos \psi + D_{\perp} k_x \sin \psi}{\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})} \right\}. \quad (3.72)$$

Siguiendo un procedimiento similar al utilizado previamente, definimos el factor de estructura normalizado, $S_o(\omega'_o)$, en la forma

$$\bar{S}(\omega'_o) = \frac{S(\mathbf{k}, \omega)}{S_{iso}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)} = \bar{S}^{(eq)}(\omega'_o) \left\{ 1 + 2 \frac{a}{c_o} \frac{k_z \cos \psi + \sigma_D k_x \sin \psi}{k_z^2 + \sigma_D k_x^2} \frac{\alpha_D \omega'_o}{1 + \alpha_D^2 \omega'^2} \right\}, \quad (3.73)$$

La ecuación (3.73) puede escribirse como

$$\bar{S}(\omega'_o) = \bar{S}^{(eq)}(\omega'_o) + \bar{S}^{(fd)}(\omega'_o) = \bar{S}^{(eq)}(\omega'_o) \left\{ 1 + 2\bar{a}_D \beta_D \frac{\alpha_D \omega'_o}{1 + \alpha_D^2 \omega_o'^2} \right\}, \quad (3.74)$$

donde \bar{a} denota la magnitud del gradiente de concentración normalizado, el cual está definido por

$$\bar{a}_i = \frac{a_i}{k_o c_o}, \quad (3.75)$$

mientras que

$$\beta_D = \beta_D(\theta, \psi; \sigma_D) = \frac{(n_\perp - n_{eff}(\theta) \cos \theta) \cos \psi - \sigma_D n_{eff}(\theta) \sin \theta \sin \psi}{(n_\perp - n_{eff}(\theta) \cos \theta)^2 + \sigma_D n_{eff}^2(\theta) \sin^2 \theta}, \quad (3.76)$$

es una función adimensional que cuantifica el efecto de la orientación relativa del gradiente de concentración con respecto al vector de dispersión.

Para ángulos de dispersión pequeños ($\sin \theta \simeq \theta$, $\cos \theta \simeq 1$), se tiene

$$\beta_D \simeq -\frac{\sin \psi}{\theta n_\perp}, \quad \theta \ll 1, \quad (3.77)$$

donde hemos utilizado $n_{eff}(\theta) \simeq n_\perp$ para $\theta \ll 1$. Entonces, la contribución fuera de equilibrio al factor de estructura dinámico podría ser importante debido a la presencia del factor θ^{-1} en β_D . En lo siguiente, nos restringiremos a considerar únicamente $\theta \ll 1$, por ejemplo, $\theta \simeq 1^\circ$, aunque la orientación del gradiente de concentración, definida por el ángulo ψ , no será restringida.

La ecuación (3.77) también muestra que en el límite de ángulos de dispersión pequeños, el efecto de no equilibrio es máximo cuando $\psi = \pi/2$, es decir, cuando el haz de luz incidente y el gradiente externo son perpendiculares, o equivalentemente, cuando el vector de dispersión y el gradiente en la densidad de impurezas son paralelos, tal como cabría esperar según la interpretación geométrica de la contribución fuera de equilibrio presentada al final de la Sección 3.4.

Este hecho es cualitativamente similar a las observaciones experimentales de los efectos inducidos por un gradiente térmico en el espectro de dispersión de luz del agua realizadas por Beysens *et al.*, [14].

A partir de la ecuación (3.74) es claro que el gradiente en la concentración genera una asimetría en el espectro, debido a que la contribución de no equilibrio es una función impar en ω'_o . En presencia del gradiente, la altura del espectro se incrementa y la posición del máximo se desplaza hacia valores positivos o negativos de ω'_o , dependiendo del valor del ángulo ψ .

El desplazamiento en la frecuencia, $\tilde{\omega}_o$, como función de \bar{a} , puede calcularse imponiendo la condición

$$\left. \frac{dS_o}{d\omega'_o} \right|_{\omega'_o = \tilde{\omega}_o} = 0, \quad (3.78)$$

la cual implica, de acuerdo con (3.74),

$$\alpha_D^3 \tilde{\omega}_o^3 + 3\bar{a}\beta_D \alpha_D^2 \tilde{\omega}_o^2 + \alpha_D \tilde{\omega}_o - \bar{a}\beta_D = 0. \quad (3.79)$$

Debido a que el gradiente de concentración normalizado, \bar{a} , únicamente puede tomar valores pequeños $\bar{a} \ll 1$, podemos expresar $\tilde{\omega}_o$ como una serie de potencias en \bar{a} con la forma

$$\tilde{\omega}_o = \bar{a}\tilde{\omega}_o^{(1)} + \bar{a}^2\tilde{\omega}_o^{(2)} + \dots. \quad (3.80)$$

Sustituyendo (3.80) en (3.79) y considerando únicamente los términos de orden \bar{a} , obtenemos $\tilde{\omega}_o^{(1)} = \beta_D/\alpha_D$ y entonces

$$\tilde{\omega}_o = \frac{\beta_D}{\alpha_D}\bar{a} + O(\bar{a}^2). \quad (3.81)$$

Por lo tanto, para valores pequeños de \bar{a} , el máximo del espectro se desplaza de manera proporcional al gradiente de concentración. Nótese, además, que para un ángulo de dispersión fijo, el corrimiento en la frecuencia puede cambiar de signo si β_D lo hace.

La diferencia relativa entre el factor de estructura en el estado estacionario, (3.74), y el factor de estructura en equilibrio, (3.58), como función de la frecuencia ω'_o , puede cuantificarse introduciendo la función

$$\Delta_1^{neq}(\omega'_o) \equiv \left| \frac{\bar{S}(\omega'_o) - \bar{S}^{(eq)}(\omega'_o)}{\bar{S}^{eq}(\omega'_o)} \right|, \quad (3.82)$$

la cual tiene la forma explícita siguiente:

$$\Delta_1^{neq}(\omega'_o) = \left| 2\bar{a}\beta_D \frac{\alpha_D \omega'_o}{1 + \alpha_D^2 \omega_o'^2} \right|. \quad (3.83)$$

Esta función se maximiza para las frecuencias $\hat{\omega}_o = \pm\alpha_D^{-1}$. En otras palabras, la diferencia relativa máxima entre $\bar{S}(\omega'_o)$ y $\bar{S}^{(eq)}(\omega'_o)$ debida a \bar{a} , ocurre en $\hat{\omega}_o$ y resulta ser

$$\Delta_1^{neq}(\hat{\omega}_o) = |\bar{a}\beta_D|. \quad (3.84)$$

Estos efectos, producidos por la presencia del gradiente de concentración en las impurezas, se pueden cuantificar considerando nuevamente los valores de los parámetros materiales del nemático termotrópico MBBA.

En la Figura 3.4 comparamos $S_o(\omega_o)$ con respecto a $S_o^{eq}(\omega_o)$ utilizando un valor de $\bar{a} = 1.5 \times 10^{-2}$ para el gradiente de concentración normalizado, $\sigma_D \simeq 0.6$, $n_{\parallel} = 1.81$, $n_{iso} \simeq 1.64$ y la geometría de dispersión de la Figura 3.1 con $\theta = 1^\circ$, $\psi = \pi/2$. Para estos valores, obtenemos un desplazamiento en la frecuencia $\tilde{\omega}_o = -0.40$ y cambio relativo máximo en el espectro de $\Delta_1^{neq} \simeq 0.55$ (55%) en $\hat{\omega}_o = \pm 0.73$.

Para finalizar este capítulo debemos señalar nuevamente, que los efectos fuera de equilibrio en el espectro de dispersión de luz de las impurezas estudiados aquí, se originan únicamente de la hipótesis de la validez local del TFD (3.7).

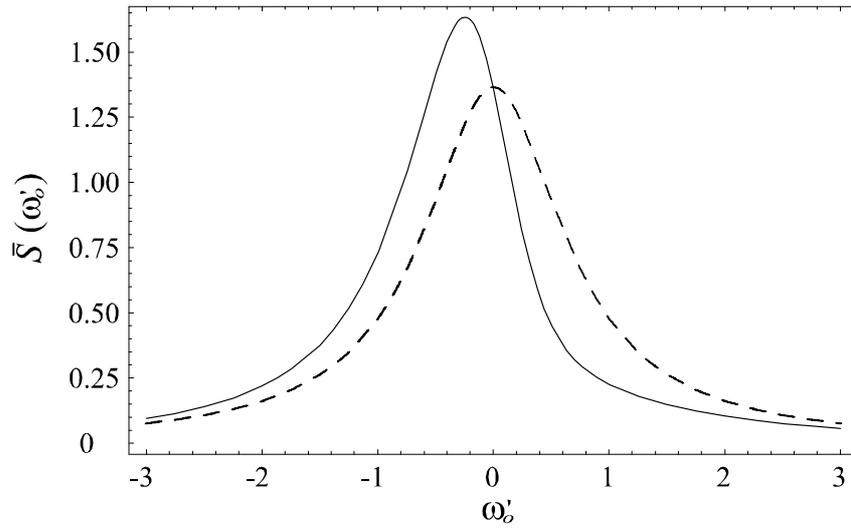


Figura 3.4: Espectro de dispersión normalizado de las impurezas como función de la frecuencia adimensional ω'_o , para la geometría mostrada en la figura 3.1 con $\theta = 1^\circ$ y $\psi = \pi/2$. La línea continua corresponde al caso fuera de equilibrio con un gradiente de densidad normalizado $a = 1.5 \times 10^{-2}$. La línea continua representa el espectro normalizado en equilibrio.

A manera de resumen, podemos decir que a través de este mecanismo, se originan cambios significativos en el espectro, $\sim 10\%$, para valores del gradiente de concentración normalizado del orden de $\bar{a} \sim 10^{-2}$.

En el siguiente capítulo consideraremos los efectos fuera equilibrio provocados por el acoplamiento de los modos hidrodinámicos de la suspensión.

Capítulo 4

Efectos de la Compresibilidad y del Acoplamiento de Modos

Hasta este punto de nuestro análisis, al calcular el factor de estructura de las impurezas, hemos despreciado el efecto de la compresibilidad del solvente nemático, así como el efecto del acoplamiento de las fluctuaciones en la densidad de impurezas con las fluctuaciones del solvente. Estos dos efectos han sido analizados en detalle por nosotros en [123]. Los principales resultados de este análisis serán resumidos en este capítulo. Consideraremos primero, la contribución de la compresibilidad del solvente al factor de estructura en equilibrio.

4.1 Factor de Estructura en Equilibrio

De la Ec. (3.16) se sigue que en equilibrio, $\mathbf{a} = 0$, la dinámica de las fluctuaciones en un solvente compresible está descrita por la expresión

$$\delta\tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) = -iG(\mathbf{k}, \omega) \left[k\tilde{J}_3(\mathbf{k}, \omega) + c_o k \delta\tilde{v}_3(\mathbf{k}, \omega) \right]. \quad (4.1)$$

En este caso, las componentes cartesianas de \mathbf{J} obedecen el TFD (3.30). Tomando en cuenta que J_i y δv_i no están correlacionadas, de la ecuación anterior se sigue que $\langle \delta\tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{c}(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle$ y, en consecuencia, el factor de estructura dinámico, $S^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)$, consisten de dos contribuciones,

$$S^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) = S_{inc}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) + S_{vv}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega), \quad (4.2)$$

donde $S_{inc}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)$ es la contribución de equilibrio en el caso incompresible estudiada en detalle en el capítulo anterior, Ec. (3.32); mientras que $S_{vv}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)$ representa la contribución en equilibrio debida al acoplamiento de $\delta\tilde{c}$ con $\delta\tilde{v}_3$, el cual surge de remover la condición de incompresibilidad para el solvente nemático. Formalmente, $S_{vv}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)$ puede escribirse como

$$S_{vv}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\alpha_{if}^2 c_o^2}{(2\pi)^4 \delta_\omega(0) \delta_{\mathbf{k}}(0)} |G(\mathbf{k}, \omega)|^2 k^2 \langle \delta\tilde{v}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle. \quad (4.3)$$

Esta ecuación ilustra el punto discutido previamente, acerca de que la forma detallada del factor de estructura de la suspensión sólo puede determinarse si se conocen algunas de las funciones de correlación del nemático.

En el caso incompresible, el factor de estructura es una lorentziana, análoga al pico central, o de Rayleigh, que se encuentra en la dispersión de luz en un fluido isotrópico. Por otro lado, al tomar en cuenta la compresibilidad del solvente, se introduce el término $S_{vv}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)$ que contiene información acerca de los modos de propagación del sonido en el nemático, a través de la autocorrelación de la componente $\delta\tilde{v}_3$, la cual da origen a dos picos simétricos semejantes a los picos de Brillouin de un fluido, véase la Ec. (2.109). Entonces, $S^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)$ tendrá también parte de dicha información y cabe esperar que el espectro de dispersión de luz de las impurezas exhiba, además del pico central, dos picos laterales simétricos, similares a los picos de Brillouin, localizados en las frecuencias $\omega \simeq \pm c_s k$.

Entonces, el análisis de la estructura del factor de estructura dinámico puede simplificarse si se estudia únicamente su comportamiento cerca de las frecuencias que contienen la información física relevante, a saber, frecuencias pequeñas, $\omega \simeq \omega_D(\mathbf{k})$, y frecuencias del orden de $\omega \simeq \pm c_s k$, las cuales determinan, respectivamente, las componentes de Rayleigh y Brillouin del espectro.

Lo anterior puede ejemplificarse de manera directa en el caso de equilibrio, donde la ecuación (2.109), que especifica la forma de la autocorrelación de $\delta\tilde{v}_3$, puede utilizarse para estimar la contribución de la compresibilidad del solvente en el espectro de dispersión de luz de las impurezas.

Evaluando la expresión (2.109) en $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ y $\omega' = -\omega$ se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \delta\tilde{v}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle &= - (2\pi)^4 \delta_\omega(0) \delta_{\mathbf{k}}(0) \frac{(\gamma - 1) k_B T_o}{\rho_o} \omega_T(\mathbf{k}) \\ &\times \left\{ \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} + \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right\}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Sustituyendo la ecuación anterior y (3.34) en (4.3) resulta

$$\begin{aligned} S_{vv}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{\alpha_{\text{if}}^2 (\gamma - 1) c_o^2 k_B T_o}{\rho_o} \frac{k^2 \omega_T(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})} \\ &\times \left\{ \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} + \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right\}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Expandiendo este resultado en fracciones parciales se sigue que

$$\begin{aligned} S_{vv}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{2\alpha_{\text{if}}^2 c_o^2 k_B T_o}{\rho_o c_s^2} \left\{ \frac{(\gamma - 1) \omega_T(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})} + \frac{1}{2} \left[\frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right] + \frac{3\Gamma(\mathbf{k}) - \omega_T(\mathbf{k})}{2c_s k} \right. \\ &\quad \left. \times \left[\frac{\omega + c_s k}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} + \frac{\omega - c_s k}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Ahora bien, como se discutió en detalle en el Capítulo 1, para números de onda apropiados para la descripción hidrodinámica y la dispersión de luz, se satisfacen las desigualdades

$$c_s k \gg \omega_{v3}(\mathbf{k}), \omega_T(\mathbf{k}), \quad (4.7)$$

mientras que, al considerar el orden de magnitud de los parametros materiales ρ , ν , D^T y D , es directo demostrar que también se satisface

$$\omega_{v3}(\mathbf{k}), \omega_T(\mathbf{k}) \gg \omega_D(\mathbf{k}). \quad (4.8)$$

Entonces, (4.6) puede aproximarse por

$$S_{vv}^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\alpha_{\text{if}}^2 c_o^2 k_B T_o}{\rho_o c_s^2} \left\{ \frac{(\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})} + \frac{1}{2} \left[\frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} + \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right] \right\} \quad (4.9)$$

Insertando (3.32) y (4.9) en (4.3) se llega a la siguiente expresión para el factor de estructura dinámico en equilibrio de una suspensión en un nemático compresible,

$$S^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) = 2\alpha_{\text{if}}^2 c_o \frac{\omega_D(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})} \left[1 + \frac{(\gamma - 1)c_o k_B T_o}{\rho_o c_s^2} \frac{\omega_T(\mathbf{k})}{\omega_D(\mathbf{k})} \right] + \alpha_{\text{if}}^2 \frac{c_o^2 k_B T_o}{\rho_o c_s^2} \left[\frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} + \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right] \quad (4.10)$$

Esta ecuación implica que en el caso compresible el factor de estructura dinámico consta de tres lorentzianas. El primer término en el lado derecho de (4.10) representa la componente central de este espectro

$$S_R^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) = 2\alpha_{\text{if}}^2 c_o \frac{\omega_D(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})} \left[1 + \frac{c_o k_B T_o}{\rho_o c_s^2} \frac{(\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k})}{\omega_D(\mathbf{k})} \right], \quad (4.11)$$

mientras que el segundo término contiene dos picos simétricos centrados en $\pm c_s k$ y representa la componente de Brillouin del espectro

$$S_B^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) = \alpha_{\text{if}}^2 \frac{c_o^2 k_B T_o}{\rho_o c_s^2} \left[\frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} + \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right] = \alpha_{\text{if}}^2 \frac{c_o^2 k_B T_o}{\rho_o c_s^2} \sum_{m=\pm 1} \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + m c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})}. \quad (4.12)$$

Comparando la expresión (4.10) con su contraparte en el caso compresible, Ec. (3.32), se observa que al tomar en cuenta la compresibilidad del solvente, se modifica el pico central del espectro y al mismo tiempo se genera la componente de Brillouin. A continuación analizaremos

de manera cuantitativa la importancia de estos cambios. Para ello, será conveniente definir un espectro de dispersión normalizado tomando como referencia la amplitud del factor de estructura dinámico en el caso incompresible estudiado en detalle en el Capítulo 3. Así pues, definiremos

$$\bar{S}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{S(\mathbf{k}, \omega)}{S_{inc}^{eq}(\mathbf{k}, 0)}, \quad (4.13)$$

como el espectro normalizado.

4.1.1 Pico Central

La componente central del factor de estructura normalizado puede escribirse como

$$\bar{S}_R^{eq}(\omega_o) = \frac{1}{1 + \omega_o^2} \left[1 + \frac{c_o k_B T_o (\gamma - 1) \omega_T(\mathbf{k})}{\rho_o c_s^2 \omega_D(\mathbf{k})} \right], \quad (4.14)$$

donde ω_o es una frecuencia normalizada definida por $\omega_o = \omega/\omega_D(\mathbf{k})$. El segundo término entre corchetes en el lado derecho de la expresión (4.14), representa la contribución al pico central debida a la compresibilidad del nemático. Lo anterior puede observarse de manera más clara si dicho término se escribe en función de la compresibilidad isentrópica del solvente, dada por la relación termodinámica $\chi_s = 1/\rho_o c_s^2$, de tal forma que

$$\bar{S}_R^{eq}(\omega_o) = \frac{1}{1 + \omega_o^2} \left[1 + \chi_s c_o k_B T_o \frac{(\gamma - 1) \omega_T(\mathbf{k})}{\omega_D(\mathbf{k})} \right]. \quad (4.15)$$

De esta expresión, resulta claro que el efecto de la compresibilidad sobre la componente central del espectro consiste en aumentar su altura y su ancho. El incremento relativo en la altura está determinado por la función

$$v(\mathbf{k}) = \frac{\bar{S}_R^{eq}(0) - \bar{S}_{inc}^{eq}(0)}{\bar{S}_{inc}^{eq}(0)} = \frac{c_o k_B T_o (\gamma - 1) \omega_T(\mathbf{k})}{\rho_o c_s^2 \omega_D(\mathbf{k})}, \quad (4.16)$$

cuyo orden de magnitud puede estimarse considerando valores típicos de los parámetros materiales involucrados: $c_s \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_o \sim 1 \text{ g cm}^{-3}$, $D_{\parallel}^T \sim D_{\perp}^T \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\parallel} \sim D_{\perp} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En el caso concreto de una suspensión diluida de methylred en el nemático termotrópico MBBA, para una concentración de 1% tenemos $c_o = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $v \sim 10^{-2}$, mientras que para una concentración de 5% se tiene $c_o = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $v \sim 10^{-1}$, que representa un incremento de alrededor del 10% en la altura.

Para ilustrar este efecto, consideraremos un vector de onda fijo, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$, correspondiente con la geometría de dispersión de luz de la Figura 3.1, con $k_1 = k_2 = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y un ángulo de dispersión $\theta = 1^\circ$. En la Figura 4.1, graficamos \bar{S}_R^{eq} para los casos compresible (línea continua) e incompresible (línea discontinua), como función de la frecuencia adimensional ω_o . Nótese que el factor de estructura en el caso compresible es, efectivamente, más alto y ancho que el correspondiente al caso incompresible. Para una suspensión diluida de methylred en MBBA con

una concentración de 1%, las diferencias relativas en la altura y el ancho del espectro resultan ser del 5% y 2.5%, respectivamente. Cuando la concentración es del 5%, estos cambios son del 25% y 11% , y podrían ser significativos.

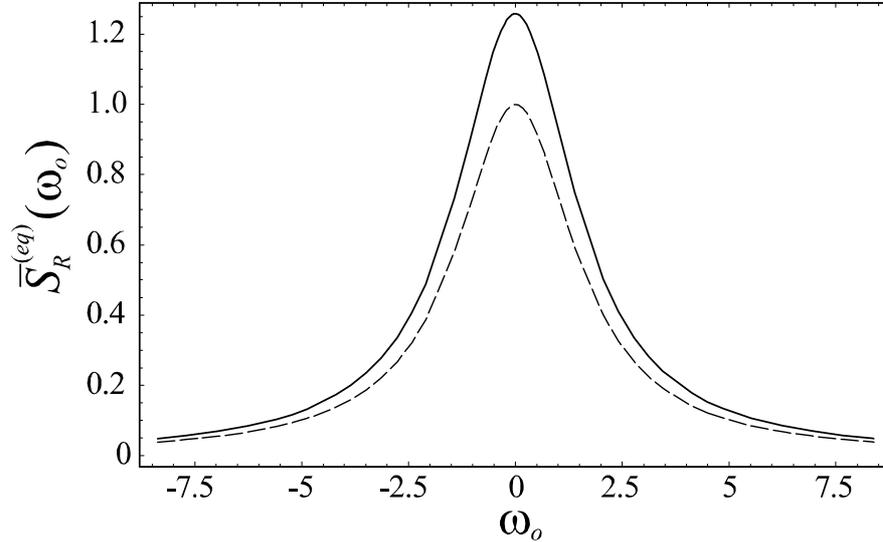


Figura 4.1: Factor de estructura dinámico en equilibrio $\bar{S}^{(eq)}(\omega_o)$. La línea discontinua corresponde al solvente nemático incompresible. La línea continua contiene la contribución de la compresibilidad del solvente. En ambos casos hemos considerado la geometría de dispersión de la Fig. 3.1 con $k_1 = k_2 = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y un ángulo de dispersión $\theta = 1^\circ$.

4.1.2 Picos de Brillouin

La expresión normalizada para los picos de Brillouin de la suspensión, en términos de la frecuencia normalizada ω_o , tiene la forma

$$\bar{S}_B^{eq}(\omega_o) = \frac{1}{2} \frac{k_B T_o c_o}{\rho_o c^2} \sum_{m=\pm 1} \frac{\Gamma_o}{\left(\omega_o + m \frac{c_s k}{\omega_D}\right)^2 + \Gamma_o^2}, \quad (4.17)$$

donde $\Gamma_o = \Gamma_o(\mathbf{k}) = \Gamma(\mathbf{k})/\omega_D(\mathbf{k})$.

Nótese que la razón de las alturas de los picos de Brillouin y del pico central es del orden de

$$\zeta(\mathbf{k}) = \frac{k_B T_o c_o}{\rho_o c_s^2 \Gamma_o(\mathbf{k})}. \quad (4.18)$$

Si, como se ha procedido anteriormente, consideramos el orden de magnitud de los parámetros involucrados en el caso de la difusión de tintas en un nemático termotrópico, se obtiene

$\zeta \sim 10^{-10}$. Esto demuestra que la componente de Brillouin del factor de estructura dinámico de las impurezas es despreciable en comparación con la componente central.

Este hecho se ilustra en la Figura 4.2 donde se grafica \bar{S}_B^{eq} como función de ω_o para $c_o = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, y la geometría de dispersión de luz de la Figura 3.1, con $k_1 = k_2 = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y $\theta = 1^\circ$.

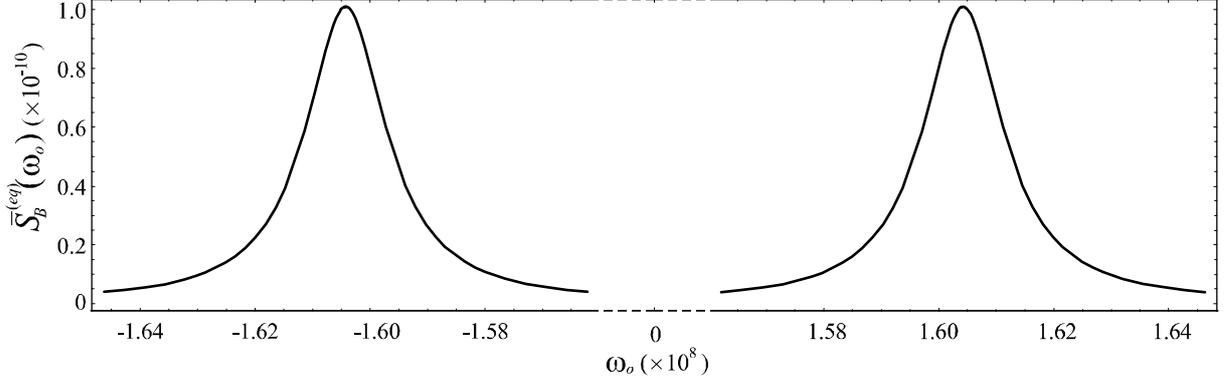


Figura 4.2: Componente de Brillouin del factor de estructura dinámico de las impurezas en el solvente nemático \bar{S}_B^{eq} como función de ω_o , para $c_o = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, y la geometría de dispersión de luz de la Figura 3.1, con $k_1 = k_2 = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y $\theta = 1^\circ$.

4.2 Factor de Estructura Dinámico Fuera de Equilibrio

Ahora consideraremos los cambios en el espectro producidos por la presencia del gradiente de densidad de impurezas $\mathbf{a} = \nabla c$. En el caso más general, $\delta\tilde{c}(\mathbf{k}, \omega)$, en términos de \tilde{J}_μ , $\delta\tilde{v}_\mu$ y $\delta\tilde{n}_\mu$, está descrito por la ecuación (3.16), que por comodidad escribiremos nuevamente aquí

$$\begin{aligned} \delta\tilde{c} = & G(\mathbf{k}, \omega) \left\{ -ik\tilde{J}_3 - ic_o k \delta\tilde{v}_3 + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} (k\delta\tilde{v}_3) - a_\mu(\mathbf{k}) \delta\tilde{v}_\mu \right. \\ & \left. + iD_a \left\{ [2k_z a_3(\mathbf{k}) + (1 - (k_z/k_\perp)^2) k_\perp a_2(\mathbf{k})] \delta\tilde{n}_3 + k_z a_1 \delta\tilde{n}_1 \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Debido a que J_i no está correlacionada con δv_i y δn_i , a partir de esta expresión resulta claro, tal como se discutió en la Sección 3.3, que la parte de no equilibrio de la autocorrelación $\langle \delta\tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{c}(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle$ y, en consecuencia, del factor de estructura dinámico, tendrá dos contribuciones:

$$S^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega) = S^{(fd)}(\mathbf{k}, \omega) + S^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega). \quad (4.20)$$

Por un lado, $S^{(fd)}(\mathbf{k}, \omega)$ es la contribución de no equilibrio que se origina en la inhomogeneidad del TFD de la corriente estocástica \mathbf{J} . $S^{(fd)}(\mathbf{k}, \omega)$ fue estudiada en detalle en el Capítulo anterior, su forma explícita está dada por la Ec. (3.52).

Por otro lado, la contribución $S^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega)$ proviene del acoplamiento de $\delta\tilde{c}$ con las fluctuaciones del solvente, $\delta\tilde{v}_\mu$ y $\delta\tilde{n}_\mu$, a través del gradiente de concentración. A su vez, esta contribución de no equilibrio puede expresarse de manera formal como

$$S^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega) = S_{nn}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega) + S_{nv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega) + S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega). \quad (4.21)$$

donde $S_{nn}^{(neq)}$ contiene autocorrelaciones de las fluctuaciones del director, $S_{vv}^{(neq)}$ contiene autocorrelaciones de las fluctuaciones de la velocidad, $\delta\tilde{v}_\mu$, y $S_{nv}^{(neq)}$ contiene correlaciones entre las fluctuaciones δv_μ y δn_μ .

La forma explícita de los términos que contribuyen a $S^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega)$ puede obtenerse directamente de la expresión (4.19). Para calcular la contribución $S_{nn}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$ notemos que la parte de no equilibrio de la autocorrelación de $\delta\tilde{c}(\mathbf{k}, \omega)$ que involucra correlaciones de la forma $\langle\delta\tilde{n}_\mu(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_\nu(\mathbf{k}', \omega')\rangle$ es

$$\begin{aligned} \langle\delta\tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{c}(\mathbf{k}', \omega')\rangle_{nn} &= -D_a^2 G(\mathbf{k}, \omega) G(\mathbf{k}', \omega') \{k_z k'_z a_1(\mathbf{k}) a_1(\mathbf{k}') \langle\delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}', \omega')\rangle \\ &\quad + \langle\delta\tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_3(\mathbf{k}', \omega')\rangle \left[2k_z a_3(\mathbf{k}) + \left(k_\perp - \frac{k_z^2}{k_\perp}\right) a_2(\mathbf{k})\right] \\ &\quad \times \left[2k'_z a_3(\mathbf{k}') + \left(k'_\perp - \frac{k'^2_z}{k'_\perp}\right) a_2(\mathbf{k}')\right]\}, \end{aligned} \quad (4.22)$$

donde hemos utilizado el hecho de que las componentes transversales y longitudinales de los campos fluctuantes no están correlacionadas. Evaluando esta expresión en $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ y $\omega' = -\omega$ y utilizando las propiedades (3.34),

$$a_1(-\mathbf{k}) = -a_1(\mathbf{k}), \quad (4.23)$$

$$a_2(-\mathbf{k}) = a_2(\mathbf{k}), \quad (4.24)$$

y

$$a_3(-\mathbf{k}) = -a_3(\mathbf{k}), \quad (4.25)$$

obtenemos

$$\begin{aligned} \langle\delta\tilde{c}(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{c}(-\mathbf{k}, -\omega)\rangle_{nn} &= -D_a^2 |G(\mathbf{k}, \omega)|^2 \{k_z^2 a_1^2(\mathbf{k}) \langle\delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_1(-\mathbf{k}, -\omega)\rangle \\ &\quad + [2k_z a_3(\mathbf{k}) + (1 - (k_z^2/k_\perp^2)) k_\perp a_2(\mathbf{k})] \\ &\quad \times \langle\delta\tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_3(-\mathbf{k}, -\omega)\rangle\}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Finalmente, la definición (3.27) para el factor de estructura implica

$$\begin{aligned} S_{nn}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega) &= -\frac{D_a^2 \alpha_{if}^2 |G(\mathbf{k}, \omega)|^2}{(2\pi)^4 \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_\omega(0)} \{k_z^2 a_1^2(\mathbf{k}) \langle\delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_1(-\mathbf{k}, -\omega)\rangle \\ &\quad + [2k_z a_3(\mathbf{k}) + (1 - (k_z^2/k_\perp^2)) k_\perp a_2(\mathbf{k})]^2 \\ &\quad \times \langle\delta\tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_3(-\mathbf{k}, -\omega)\rangle\}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

El procedimiento equivalente necesario para encontrar las contribuciones $S_{nv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$ y $S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$ resulta ser más laborioso debido a la presencia del término $\mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}(k\delta\tilde{v}_3)$ en la ecuación (4.19). Sin embargo, utilizando la propiedad [11]

$$\lim_{q \rightarrow 0} f(x) \left[\frac{\delta(x-q) - \delta(x+q)}{q} \right] = 2f'(x) \delta(x), \quad (4.28)$$

y las ecuaciones

$$\langle \delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_1(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = \langle \delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_1(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle^*, \quad (4.29)$$

$$\langle \delta\tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_2(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = -\langle \delta\tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle^*, \quad (4.30)$$

$$\langle \delta\tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = \langle \delta\tilde{v}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle^*, \quad (4.31)$$

$$\langle \delta\tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = -\langle \delta\tilde{v}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_2(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle^*, \quad (4.32)$$

puede demostrarse que

$$\begin{aligned} S_{nv}^{neq}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{D_a \alpha_{\text{if}}^2 |G(\mathbf{k}, \omega)|^2}{(2\pi)^4 \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_{\omega}(0)} \left\{ -2k_z a_1^2(\mathbf{k}) \text{Im} \{ \langle \delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_1(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \} \right. \\ &\quad + 2c_o k \left[2k_z a_3(\mathbf{k}) + \left(1 - \left(\frac{k_z}{k_{\perp}} \right)^2 \right) k_{\perp} a_2(\mathbf{k}) \right] \\ &\quad \times \text{Re} \{ \langle \delta\tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \} \\ &\quad + 2a_2(\mathbf{k}) \left[2k_z a_3(\mathbf{k}) + \left(1 - \left(\frac{k_z}{k_{\perp}} \right)^2 \right) k_{\perp} a_2(\mathbf{k}) \right] \\ &\quad \left. \times \text{Im} \{ \langle \delta\tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \} \right\}, \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} S_{vv}^{neq}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{\alpha_{\text{if}}^2 |G(\mathbf{k}, \omega)|^2}{(2\pi)^4 \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_{\omega}(0)} \left\{ -a_1^2(\mathbf{k}) \langle \delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_1(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \right. \\ &\quad + a_2^2(\mathbf{k}) \langle \delta\tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_2(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \\ &\quad \left. - 2c_o k a_2(\mathbf{k}) \text{Im} \{ \langle \delta\tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \} \right\}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Finalmente, la forma explícita de las contribuciones $S_{nn}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$, $S_{nv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$ y $S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$ puede obtenerse insertando en (4.27), (4.33) y (4.34), las expresiones para las correlaciones de las fluctuaciones $\delta\tilde{n}_{\mu}$ y $\delta\tilde{v}_{\mu}$, encontradas en el Capítulo 1. Sin embargo, este procedimiento es muy laborioso y conduce a expresiones muy complicadas y difíciles de analizar.

Una mejor estrategia consiste en identificar primero la importancia relativa de cada contribución sobre las componentes de Rayleigh y de Brillouin del factor de estructura, estimando su orden de magnitud para valores típicos de los parámetros materiales y frecuencias del orden

de $\omega \simeq \omega_D(\mathbf{k})$ y $\omega \simeq \pm c_s k$. De esta forma podrán considerarse únicamente las contribuciones dominantes correspondientes y no será necesario calcularlas todas en detalle.

Con este propósito consideraremos únicamente el orden de magnitud de las cantidades involucradas en las ecuaciones (4.27), (4.33) y (4.34), así, ν denotará cualquiera de las viscosidades del solvente nemático, K cualquiera de sus constantes elásticas, D^T cualquiera de sus difusividades térmicas y D cualquiera de los coeficientes de difusión de las impurezas en el nemático. Además, utilizaremos las relaciones siguientes,

$$c_s k \gg \frac{\nu}{\rho} k^2 \sim D^T k^2 \gg \frac{K}{\nu} k^2, \quad (4.35)$$

cuya validez para valores de k compatibles con la descripción hidrodinámica ha sido discutida en detalle en el Capítulo 1. También utilizaremos la desigualdad

$$\frac{K^2}{\nu^2} k^4 \gg D^2 k^4, \quad (4.36)$$

la cual se satisface para valores típicos de K , ν y D , de hecho, $K^2/\nu^2 D^2 \sim 10^2$.

Para frecuencias pequeñas, $\omega \simeq \omega_D(\mathbf{k}) \sim Dk^2$, las ecuaciones (2.81), (2.83) y (4.36) muestran que las autocorrelaciones de las fluctuaciones en el director, $\delta\tilde{n}_\mu$, satisfacen

$$\langle \delta\tilde{n}_\mu(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{n}_\nu(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \sim \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_\omega(0) k_B T_o \frac{\nu}{K^2 k^4}; \text{ cuando } \omega \sim Dk^2 \quad (4.37)$$

y en consecuencia, de acuerdo con (4.27),

$$S_{nn}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega) \sim \alpha_{if}^2 a^2 \frac{k_B T_o \nu}{K^2 k^6}; \text{ cuando } \omega \sim Dk^2 \quad (4.38)$$

Para simplificar el análisis resulta conveniente introducir un gradiente de concentración normalizado, \tilde{a} , en la forma

$$\tilde{a} = \frac{a}{c_o k}. \quad (4.39)$$

Entonces

$$S_{nn}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega) \sim \alpha_{if}^2 \frac{c_o^2 k_B T_o \nu}{K^2 k^4} \tilde{a}^2; \text{ cuando } \omega \sim Dk^2. \quad (4.40)$$

Por otro lado, para frecuencias pequeñas, $\omega \simeq \omega_D(\mathbf{k}) \sim Dk^2$, tenemos, de acuerdo con las ecuaciones (1.205), (2.99) y (4.35)-(4.36),

$$\langle \delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_1(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \sim \langle \delta\tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_2(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \sim \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_\omega(0) k_B T_o \frac{1}{\nu}; \text{ si } \omega \sim Dk^2, \quad (4.41)$$

$$\text{Im} \{ \langle \delta\tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \} \sim \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_\omega(0) k_B T_o \frac{D}{\rho c_s^2}; \text{ si } \omega \sim Dk^2. \quad (4.42)$$

Entonces, de la ecuación (4.34), se concluye que

$$S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega) \sim \alpha_{\text{if}}^2 \frac{c_o^2 k_B T_o}{D^2 \nu k^4} \left(\tilde{a}^2 + \tilde{a} \frac{D\nu}{\rho c_s^2} k^2 \right); \text{ cuando } \omega \sim Dk^2. \quad (4.43)$$

Nótese que el factor $D\nu k^2 / \rho c_s^2$ que multiplica al término lineal en el gradiente es tal que

$$\frac{D\nu}{\rho c_s^2} k^2 \sim 10^{-18} k^2 \text{ cm}^2. \quad (4.44)$$

Para valores de k típicos para la dispersión de luz elástica,

$$k = 2k_1 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right),$$

con $k_1 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y ángulos pequeños, $\theta \sim 1^\circ$, tenemos, $k \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y entonces

$$\frac{D\nu}{\rho c_s^2} k^2 \sim 10^{-12}. \quad (4.45)$$

Esto implica que para valores del gradiente de concentración normalizado tales que $\tilde{a} \gtrsim 10^{-11}$, puede despreciarse la contribución lineal en \tilde{a} en la expresión (4.43), obteniéndose

$$S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega) \sim \alpha_{\text{if}}^2 \frac{c_o^2 k_B T_o}{D^2 \nu k^4} \tilde{a}^2; \text{ para } \omega \sim Dk^2. \quad (4.46)$$

Comparando las expresiones (4.40) y (4.46), se observa que

$$\frac{S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)}{S_{nn}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)} \sim \frac{K^2}{D^2 \nu^2} \sim 10^2 \gg 1 \text{ cuando } \omega \sim Dk^2, \quad (4.47)$$

en otras palabras, para el análisis del pico central fuera de equilibrio podemos despreciar la contribución $S_{nn}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$ con respecto a $S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$.

Análogamente, puede demostrarse que para frecuencias del orden de Dk^2 , la contribución S_{nv}^{neq} es del orden de

$$S_{nv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega) \sim \alpha_{\text{if}}^2 \frac{c_o^2 k_B T_o D^T \nu^2}{\rho c_s^2 K^2 k^2} \tilde{a}; \text{ si } \omega \sim Dk^2, \quad (4.48)$$

y entonces, para $k \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$,

$$\frac{S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)}{S_{nv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)} \sim \frac{\rho c_s^2 K^2}{D^2 D^T \nu^2 k^2} \tilde{a} \sim 10^7 \tilde{a} \text{ cuando } \omega \sim Dk^2. \quad (4.49)$$

Lo anterior implica que en la descripción del pico central, la contribución $S_{nv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$ también puede despreciarse en comparación con $S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$, cuando el gradiente de concentración normalizado $\tilde{a} \gtrsim 10^{-6}$.

En conclusión, para la descripción de la componente central del espectro de dispersión de luz de las impurezas fuera de equilibrio, con ángulos de dispersión pequeños, una buena aproximación consiste en tomar

$$S_R^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega) = S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega), \quad (4.50)$$

la cual es correcta para valores del gradiente normalizado, $\tilde{a} = a/c_o k$, mayores o iguales que $\tilde{a} = 10^{-6}$. Además, de acuerdo con lo discutido en párrafos anteriores, los términos de orden lineal en el gradiente de concentración contenidos en $S_{vv}^{(neq)}(\mathbf{k}, \omega)$, ecuación (4.34), pueden despreciarse y por lo tanto,

$$S_R^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\alpha_{if}^2 |G(\mathbf{k}, \omega)|^2}{(2\pi)^4 \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_{\omega}(0)} \left\{ -a_1^2(\mathbf{k}) \langle \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_1(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle + a_2^2(\mathbf{k}) \langle \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_2(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \right\}. \quad (4.51)$$

De manera completamente análoga, puede demostrarse que en el caso $|\omega| \sim c_s k$, es decir, en la componente de Brillouin del espectro, la contribución dominante está determinada por

$$S_B^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\alpha_{if}^2 |G(\mathbf{k}, \omega)|^2}{(2\pi)^4 \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_{\omega}(0)} 2D_a c_o k \left[2k_z a_3(\mathbf{k}) + \left(1 - \left(\frac{k_z}{k_{\perp}} \right)^2 \right) k_{\perp} a_2(\mathbf{k}) \right] \times \text{Re} \{ \langle \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \}, \quad (4.52)$$

la cual es válida para valores del gradiente normalizado, $\tilde{a} = a/c_o k$, mayores o iguales que $\tilde{a} = 10^{-6}$.

Finalmente, la forma explícita de $S_R^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega)$ y $S_B^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega)$ puede obtenerse insertando en (4.51) y (4.52) las expresiones obtenidas en el Capítulo 1 para las correlaciones entre las fluctuaciones en el nemático necesarias.

En el caso particular de $S_B^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega)$ se requiere la forma explícita de la parte real de la correlación $\langle \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle$. Ésta puede obtenerse a partir de las Ecs. (2.77) y (2.101), siguiendo un procedimiento similar al que se utiliza en la Sección 2.4, para calcular las funciones de correlación de las fluctuaciones del nemático termotrópico. De esta forma se obtiene

$$\text{Re} \{ \langle \delta \tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_3(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle \} = - \frac{2(2\pi)^4 \delta_{\omega}(0) \delta_{\mathbf{k}}(0) k_B T_o k_{\perp} \bar{\lambda}(\mathbf{k}) \omega}{\rho_o} \times \left\{ \frac{(\gamma - 1) \omega_T(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n3}^2(\mathbf{k})} + \frac{1}{2} \left[\frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega + c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} - \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{(\omega - c_s k)^2 + \Gamma^2(\mathbf{k})} \right] \right\}, \quad (4.53)$$

en donde la función adimensional $\bar{\lambda}(\mathbf{k})$ está dada por la Ec. (1.156).

Debe señalarse que para obtener la expresión anterior, hemos supuesto que la Ec. (2.101), la cual es válida en la escala de tiempos cortos, $\tau \sim 1/c_s k$, puede extrapolarse a la escala de tiempos lentos en donde (2.77) es válida.

4.2.1 Pico Central

Para determinar la forma final de la contribución al pico central debida al acoplamiento de modos, $S_R^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega)$, necesitamos las expresiones

$$\langle \delta \tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_1(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = -\frac{2(2\pi)^4 \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_{\omega}(0) k_B T_o}{\rho_o} \left\{ \frac{\omega_{v1}(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{v1}^2(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_1(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{k})} \right\}, \quad (4.54)$$

$$\langle \delta \tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_2(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = \frac{2(2\pi)^4 \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_{\omega}(0) k_B T_o}{\rho_o} \left\{ \frac{\omega_{v2}(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{v2}^2(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_3(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n3}^2(\mathbf{k})} \right\}, \quad (4.55)$$

las cuales se obtienen al evaluar (1.205) y (2.99) en $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ y $\omega' = -\omega$. Por comodidad, escribiremos aquí nuevamente las definiciones de las frecuencias que aparecen en (4.54) y (4.55), $\omega_{v1}(\mathbf{k})$, $\omega_{v2}(\mathbf{k})$, etc. Estas son

$$\omega_{v1}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_o} (\nu_2 k_{\perp}^2 + \nu_3 k_z^2), \quad (4.56)$$

$$\omega_{v2}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_o k^2} [\nu_3 (k_z^4 + k_{\perp}^4) + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3) k_z^2 k_{\perp}^2], \quad (4.57)$$

$$\omega_{n1}(\mathbf{k}) = \frac{\alpha_1(\mathbf{k})}{\gamma_1} (K_2 k_{\perp}^2 + K_3 k_z^2), \quad (4.58)$$

$$\omega_{n3}(\mathbf{k}) = \frac{\alpha_3(\mathbf{k})}{\gamma_1} (K_1 k_{\perp}^2 + K_3 k_z^2), \quad (4.59)$$

donde

$$\alpha_1(\mathbf{k}) = 1 + \frac{\gamma_1 (1 + \lambda^2) k_z^2}{4(\nu_2 k_{\perp}^2 + \nu_3 k_z^2)}, \quad (4.60)$$

$$\alpha_3(\mathbf{k}) = 1 + \frac{\gamma_1 [(1 + \lambda) k_z^2 + (1 - \lambda) k_{\perp}^2]^2}{4[\nu_3 (k_{\perp}^4 + k_z^4) + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3) k_{\perp}^2 k_z^2]}, \quad (4.61)$$

$$\bar{\omega}_1(\mathbf{k}) = \frac{(K_2 k_{\perp}^2 + K_3 k_z^2) \omega_{n1}(\mathbf{k})}{\rho_o \omega_{v1}^2(\mathbf{k})} \left(\frac{1 + \lambda}{2} \right)^2 k_z^2 \quad (4.62)$$

y

$$\bar{\omega}_3(\mathbf{k}) = \frac{(K_1 k_{\perp}^2 + K_3 k_z^2) \omega_{n3}(\mathbf{k})}{\rho_o \omega_{v2}^2(\mathbf{k})} \left[\frac{(1 + \lambda) k_z^2 + (1 - \lambda) k_{\perp}^2}{2k} \right]^2. \quad (4.63)$$

Insertando (4.54) y (4.55) en (4.51), expandiendo el resultado en fracciones parciales y utilizando las relaciones

$$\frac{\nu^2}{\rho^2} \gg \frac{K^2}{\nu^2} \gg D^2, \quad (4.64)$$

se obtiene

$$S_R^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\alpha_{if}^2}{\omega^2 + \omega_D^2(\mathbf{k})} \frac{k_B T_o}{\rho_o} \left[a_1^2(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\omega_{v1}(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_1(\mathbf{k})}{\omega_{n1}^2(\mathbf{k})} \right) + a_2^2(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\omega_{v2}(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_3(\mathbf{k})}{\omega_{n3}^2(\mathbf{k})} \right) \right]. \quad (4.65)$$

Con el propósito de cuantificar la importancia relativa de $S_R^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega)$, resultará conveniente normalizar la expresión anterior de acuerdo con (4.13) e introducir un gradiente de concentración normalizado con magnitud

$$\bar{a} = \frac{a}{k_o c_o}, \quad (4.66)$$

la cual es idéntica a la definición del gradiente normalizado utilizado en el capítulo anterior para estudiar el efecto del gradiente de concentración a través de la inhomogeneidad del TFD.

Así obtenemos, en términos de la frecuencia normalizada ω_o ,

$$\bar{S}_R^{(mc)}(\omega_o) = \frac{c_o k_B T_o k_o^2}{\rho_o \omega_D(\mathbf{k})} \frac{1}{1 + \omega_o^2} \left[\bar{a}_1^2(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\omega_{v1}(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_1(\mathbf{k})}{\omega_{n1}^2(\mathbf{k})} \right) + \bar{a}_2^2(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\omega_{v2}(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_3(\mathbf{k})}{\omega_{n3}^2(\mathbf{k})} \right) \right]. \quad (4.67)$$

Sin tomar en cuenta el término de no equilibrio $\bar{S}_R^{(fd)}(\omega_o)$, estudiado en detalle en el capítulo anterior, la componente central normalizada del factor de estructura dinámico adquiere entonces la forma

$$\begin{aligned} \bar{S}_R(\omega_o) &= \bar{S}_R^{(eq)}(\omega_o) + \bar{S}_R^{(mc)}(\omega_o) \\ &= \frac{1}{1 + \omega_o^2} \left\{ 1 + \frac{c_o k_B T_o}{\rho_o c_s^2} \frac{(\gamma - 1) \omega_T(\mathbf{k})}{\omega_D(\mathbf{k})} + \frac{c_o k_B T_o k_o^2}{\rho_o \omega_D(\mathbf{k})} \right. \\ &\quad \left. \times \left[\bar{a}_1^2(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\omega_{v1}(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_1(\mathbf{k})}{\omega_{n1}^2(\mathbf{k})} \right) + \bar{a}_2^2(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\omega_{v2}(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_3(\mathbf{k})}{\omega_{n3}^2(\mathbf{k})} \right) \right] \right\} \quad (4.68) \end{aligned}$$

De esta expresión resulta claro que el mecanismo de acoplamiento de modos provoca que tanto la altura como el ancho a la altura media del espectro se incrementen.

A diferencia del mecanismo asociado con la inhomogeneidad del TFD, el acoplamiento de las fluctuaciones en la densidad de impurezas con las fluctuaciones del solvente, no introduce ninguna asimetría en el espectro de dispersión.

Cuantitativamente, la contribución relativa del término de no equilibrio en (4.68), puede estimarse a través de la función

$$\begin{aligned} \xi(\mathbf{k}) &= \frac{\bar{S}_R(0) - \bar{S}_R^{(eq)}(0)}{\bar{S}_R^{(eq)}(0)} \\ &= \frac{c_o k_B T_o k_o^2}{\rho_o \omega_D(\mathbf{k})} \frac{\left[\bar{a}_1^2(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\omega_{v1}(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_1(\mathbf{k})}{\omega_{n1}^2(\mathbf{k})} \right) + \bar{a}_2^2(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\omega_{v2}(\mathbf{k})} - \frac{\bar{\omega}_3(\mathbf{k})}{\omega_{n3}^2(\mathbf{k})} \right) \right]}{1 + \frac{c_o k_B T_o}{\rho_o c_s^2} \frac{(\gamma - 1) \omega_T(\mathbf{k})}{\omega_D(\mathbf{k})}}, \quad (4.69) \end{aligned}$$

la cual mide el cambio relativo en la altura del espectro como función de \bar{a}_1 y \bar{a}_2 . ξ es del orden de

$$\xi \sim \frac{c_o k_B T_o k_o^2}{\rho_o D \nu k^4} \bar{a}^2 \sim 10^{12} \bar{a}^2, \quad (4.70)$$

siempre y cuando $c_o \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $T_o \sim 300 \text{ K}$, $D \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu \sim 10^{-1} \text{ poise}$, $\rho_o \sim 1 \text{ g cm}^{-3}$, $k_o \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y el ángulo de dispersión sea pequeño, $\theta \sim 1^\circ$. Esto sugiere que la contribución de no equilibrio podría ser significativa, del orden de 10%, para gradientes normalizados pequeños, $\bar{a} \sim 10^{-6}$, los cuales son cuatro órdenes de magnitud menores que los gradientes utilizados en el Capítulo 3 para ilustrar los efectos de no equilibrio debidos a la versión inhomogénea del TFD asociado con la corriente estocástica de impurezas.

Lo anterior puede ilustrarse utilizando una geometría específica para la dispersión de luz y la dirección del flujo estacionario de impurezas. Con este propósito, consideraremos la geometría de dispersión que se muestra en la Figura 3.1, con $k_o \simeq k_1 = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y $\theta = 1^\circ$. Por otro lado, para las componentes del gradiente de concentración normalizado consideraremos los valores $\bar{a}_x = \bar{a}_y = 0$ y $\bar{a}_z = 1 \times 10^{-6}$, es decir, tomaremos un gradiente de concentración paralelo al director promedio $\hat{\mathbf{n}}_o$.

En la Figura 4.3 se compara el factor de estructura en el caso fuera de equilibrio, $\bar{S}_R(\omega_o)$, con la contribución $\bar{S}_R^{(eq)}(\omega_o)$, para la geometría descrita previamente. Como se anticipaba, la altura y el ancho a la altura media del espectro se incrementan en presencia del gradiente de concentración. Para los valores utilizados de los parámetros materiales, el incremento relativo en la altura del espectro es del 24%, mientras que el cambio en el ancho a la altura media es del 11%. Es decir, los cambios en el espectro podrían ser significativos para valores del gradiente normalizado tan pequeños como $\bar{a} = 10^{-6}$.

Este análisis permite concluir que el mecanismo de acoplamiento de las fluctuaciones genera efectos mayores que el mecanismo asociado con la versión de equilibrio local del TFD.

4.2.2 Componente de Brillouin

Siguiendo un procedimiento similar al utilizado en la sección anterior, es posible demostrar que la componente de Brillouin normalizada del factor de estructura dinámico fuera de equilibrio tiene la forma

$$\begin{aligned} \bar{S}_B^{(mc)}(\omega_o) &= -\frac{c_o k_B T_o D_a}{\rho_o c_s^2 k^3} k_o k_\perp^2 k_z \left[2k_z \bar{a}_3(\mathbf{k}) + \left(1 - \left(\frac{k_z}{k_\perp} \right)^2 \right) k_\perp \bar{a}_2(\mathbf{k}) \right] \\ &\times A(\mathbf{k}) \frac{(\gamma - 1) \omega_T(\mathbf{k})}{\omega_{n3}^2(\mathbf{k})} \frac{\omega_o}{1 + \omega_o^2}, \end{aligned} \quad (4.71)$$

donde

$$A(\mathbf{k}) = 2\bar{\lambda}(\mathbf{k}) k^2 \frac{(2\nu_3 + \nu_5 - \nu_2 - \nu_4) k_\perp^2 + (2\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3 - \nu_4 + \nu_5) k_z^2}{\nu_3 (k_\perp^4 + k_z^4) + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3) k_\perp^2 k_z^2}, \quad (4.72)$$

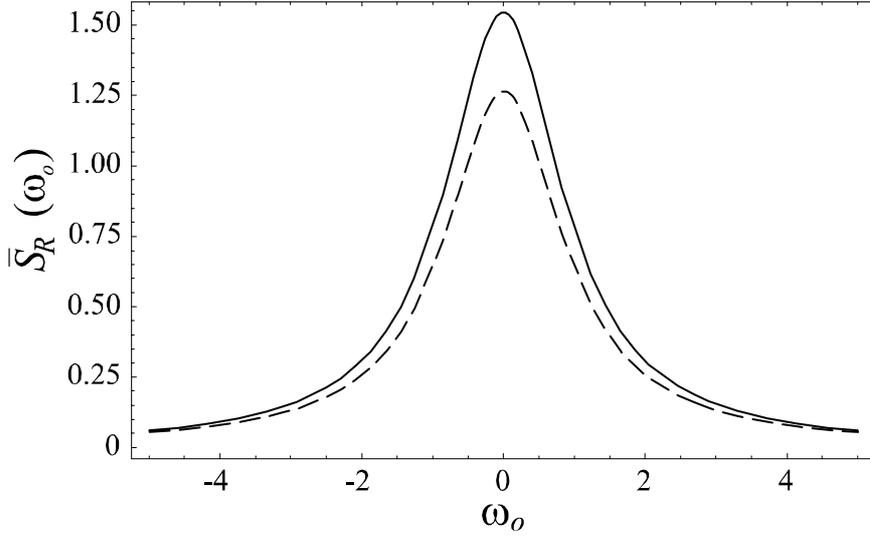


Figura 4.3: Componente central del factor de estructura normalizado, $\bar{S}_R(\omega_o)$, en equilibrio (línea discontinua) y fuera de equilibrio (línea continua) para un gradiente normalizado con componentes $\bar{a}_x = \bar{a}_y = 0$ y $\bar{a}_z = 1 \times 10^{-6}$,. $\bar{S}_R(\omega_o)$ se calcula para la geometría de dispersión de la Figura 3.1, con $k_o \simeq k_1 = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y $\theta = 1^\circ$.

es una función adimensional.

Nótese que esta contribución es una función impar en la frecuencia. Entonces, la presencia del gradiente de concentración induce una asimetría en la componente de Brillouin del espectro, de tal forma que uno de los picos incrementa su altura con respecto al caso de equilibrio, mientras que el otro la disminuye en la misma proporción. Este efecto es proporcional al gradiente de concentración.

La expresión (4.71) es válida para frecuencias tales que $|\omega| \sim c_s k \gg \omega_D(\mathbf{k})$ o equivalentemente $\omega_o \gg 1$. Entonces, la función $\bar{S}_B^{(mc)}(\omega_o)$ esencialmente decae en la forma ω_o^{-1} . Debido a esto, la función $\bar{S}_B^{(mc)}(\omega_o)$ no cambia considerablemente en un rango de frecuencias del orden de $\Gamma(\mathbf{k})$ alrededor $\pm c_s k$, en el cual ocurren las variaciones apreciables en la contribución de equilibrio, $\bar{S}_B^{(eq)}(\omega_o)$. Así pues, en este rango de frecuencias, $\bar{S}_B^{(mc)}$ puede aproximarse por

$$\bar{S}_B^{(mc)}(\omega_o) = \mp \frac{c_o k_B T_o}{2\rho_o c_s^2} \varepsilon(\mathbf{k}; \nabla c), \quad (4.73)$$

donde

$$\varepsilon(\mathbf{k}; \nabla c) = \frac{2D_a k_o k_\perp^2 k_z^2}{c_s k^4} \left[2\bar{a}_3(\mathbf{k}) + \left(1 - \left(\frac{k_z}{k_\perp} \right)^2 \right) \frac{k_\perp}{k_z} \bar{a}_2(\mathbf{k}) \right] \frac{A(\mathbf{k})(\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k})\omega_D(\mathbf{k})}{\omega_{n3}^2(\mathbf{k})} \quad (4.74)$$

y el signo superior le corresponde al pico localizado en $+c_s k$ y el inferior al pico alrededor de $-c_s k$.

Utilizando este resultado y la expresión (4.17), se concluye que el espectro de Brillouin de la suspensión en presencia del gradiente de concentración adquiere la forma

$$\begin{aligned}\bar{S}_B &= \bar{S}_B^{(eq)} + \bar{S}_B^{(mc)} \\ &= \frac{1}{2} \frac{k_B T_o c_o}{\rho_o c^2} \sum_{m=-1,1} \left[\frac{\Gamma_o}{\left(\omega_o + m \frac{c_s k}{\omega_D}\right)^2 + \Gamma_o^2} + m \varepsilon(\mathbf{k}; \nabla c) \right].\end{aligned}\quad (4.75)$$

Cuantitativamente, el efecto del gradiente de concentración puede estimarse calculando el cambio relativo que produce el término $\varepsilon(\mathbf{k}; \nabla c)$ en la altura de los picos de Brillouin. Dicho cambio está dado por la función

$$\psi(\mathbf{k}) = \Gamma_o \varepsilon(\mathbf{k}; \nabla c). \quad (4.76)$$

Tomando en cuenta el orden de magnitud de los parámetros materiales involucrados se obtiene

$$\psi \sim 10\bar{a}. \quad (4.77)$$

Esto implica que la contribución de no equilibrio a la componente de Brillouin podría ser significativa únicamente para gradientes normalizados del orden de $\bar{a} \sim 10^{-2}$, los cuales son mucho mayores que los considerados en el caso de la componente central. Además, cuando la dependencia angular de ψ se toma en cuenta de manera detallada, resulta que esta contribución es en realidad un orden de magnitud menor.

Con el propósito de completar nuestro análisis, comparamos la componente normalizada, $\bar{S}_B(\mathbf{k}, \omega)$, con $\bar{S}_B^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega)$, utilizando los mismos valores de los parámetros materiales que en los casos anteriores y una geometría que permita que los efectos del gradiente de concentración sean significativos, por ejemplo, para un gradiente de concentración normalizado con componentes $\bar{a}_x = \bar{a}_y = 1 \times 10^{-1}$ y $\bar{a}_z = 0$ y un proceso de dispersión como el mostrando en la Figura 3.1 con $k_1 = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y $\theta = 80^\circ$, la altura del pico de Brillouin localizado en $\omega = -c_s k$ se incrementa en un 7%, mientras que el pico localizado en $\omega = c_s k$ decrece en la misma proporción, tal como se muestra en la Figura 4.4.

En conclusión, los cambios producidos en los picos de Brillouin por el gradiente de concentración, son varios órdenes de magnitud menores que los correspondientes a la componente central. Además, si tomamos en cuenta que la componente de Brillouin es por sí misma pequeña con respecto al pico central, como mostramos en detalle en la sección anterior, concluimos que la posible confirmación experimental de los efectos discutidos en este trabajo podría ser más accesible en el caso de la componente central, $S_R(\mathbf{k}, \omega)$.

4.3 Límite Isotrópico

Nuestro análisis anterior posee la ventaja de contener en un caso límite la descripción del espectro de dispersión de luz de las impurezas en un solvente isotrópico. De esta forma, el

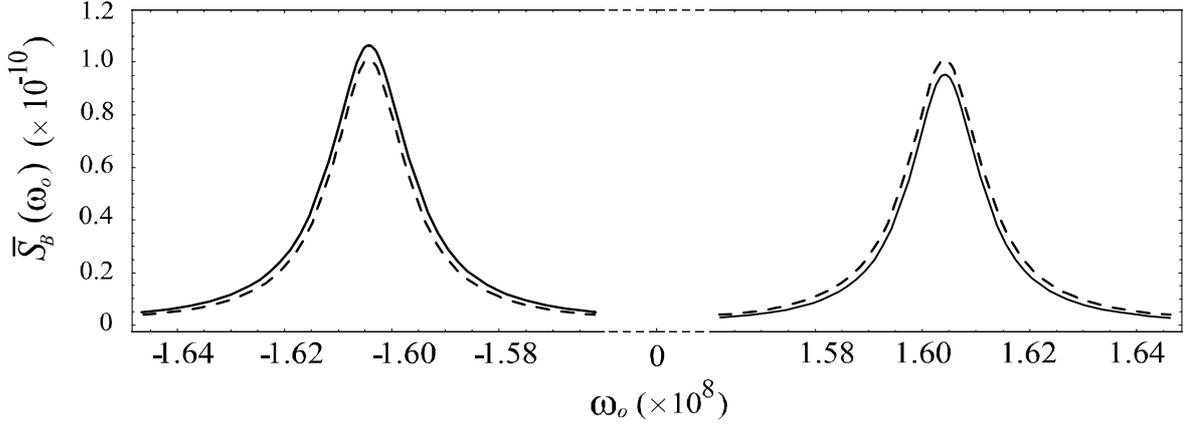


Figura 4.4: Picos de Brillouin normalizados en equilibrio (líneas discontinuas) y en presencia del gradiente de concentración (líneas continuas), con $\bar{a}_x = \bar{a}_y = 1 \times 10^{-1}$ y $\bar{a}_z = 0$ y un proceso de dispersión como el mostrando en la figura 3.1 con $k_1 = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y $\theta = 80^\circ$.

efecto del mecanismo de acoplamiento de modos sobre esta propiedad física puede estimarse de manera directa a partir de los resultados de las secciones anteriores.

Debido a que el orden de magnitud de los parámetros materiales involucrados en la descripción previa no difiere significativamente en los casos de un solvente nemático y uno isotrópico, sigue siendo válido que únicamente la componente central del espectro y los efectos del mecanismo de acoplamiento de modos sobre ésta son relevantes.

La contraparte isotrópica de la expresión para el espectro de dispersión normalizado de las impurezas fuera de equilibrio, Ec. (4.68), se obtiene tomando el límite cuando $K_1, K_2, K_3 = 0$, $\nu_1, \nu_2, \nu_3 = \nu_{iso}$, $D_{\parallel}^T, D_{\perp}^T \longrightarrow D_{iso}^T$ y $D_{\parallel}, D_{\perp} = D_{iso}$. Bajo estas condiciones,

$$\omega_D(\mathbf{k}) = D_{iso}k^2, \quad (4.78)$$

$$\omega_T(\mathbf{k}) = D_{iso}^T k^2, \quad (4.79)$$

$$\omega_{v1}(\mathbf{k}) = \omega_{v2}(\mathbf{k}) = \bar{\nu}_{iso}k^2 \quad (4.80)$$

donde $\bar{\nu}_{iso} = \nu_{iso}/\rho_o$ es la viscosidad cinemática del solvente isotrópico, y

$$\omega_{n1}(\mathbf{k}) = \omega_{n3}(\mathbf{k}) = \bar{\omega}_1(\mathbf{k}) = \bar{\omega}_3(\mathbf{k}) = 0. \quad (4.81)$$

Se sigue entonces que

$$\bar{S}_{R,iso}(\omega'_o) = \frac{1}{1 + \omega'^2_o} \left[1 + (\gamma - 1) \frac{c_o k_B T_o D_{iso}^T}{\rho_o c_{s,iso}^2 D_{iso}} + \frac{c_o k_B T_o k_o^2}{D_{iso} \nu_{iso} k^4} [\bar{a}_1^2(\mathbf{k}) + \bar{a}_2^2(\mathbf{k})] \right], \quad (4.82)$$

donde $\omega'_o = \omega/D_{iso}k^2$ y $c_{s,iso}$ representa la velocidad isentrópica del sonido en el fluido isotrópico.

Finalmente, esta expresión puede escribirse en la forma

$$\bar{S}_{R,iso}(\omega'_o) = \frac{1}{1 + \omega_o'^2} \left[1 + (\gamma - 1) \frac{c_o k_B T_o D_{iso}^T}{\rho_o c_{s,iso}^2 D_{iso}} + |\nabla c|^2 \frac{k_B T_o}{c_o D_{iso} \nu_{iso} k^4} \text{sen}^2 \theta_o \right], \quad (4.83)$$

donde θ_o es el ángulo entre ∇c y \mathbf{k} .

De las expresiones anteriores, puede observarse que los efectos del gradiente de concentración en el espectro de dispersión de luz de una suspensión en un fluido isotrópico, son similares a los correspondientes a una suspensión en un solvente nemático. El análisis detallado de los efectos del gradiente de concentración en el caso isotrópico será presentado en otro lugar [124].

Dejaremos en este punto nuestro estudio sobre el factor de estructura producido por la suspensión diluida fuera de equilibrio. Nuestros resultados principales podrían resumirse de la siguiente manera: los cambios inducidos por el gradiente de concentración en el espectro de dispersión de luz de la suspensión, podrían ser significativos, del orden de 10%, para valores pequeños del gradiente normalizado, definido por la Ec. (4.66), $\bar{a} \sim 10^{-6}$. Estos cambios se originan por el acoplamiento que induce el gradiente, entre las fluctuaciones en la densidad numérica de partículas y las fluctuaciones en la velocidad del solvente.

En este sentido, el modelo que hemos presentado aquí, representa un sistema novedoso en el cual podría explorarse experimentalmente la validez de las herramientas de la mecánica estadística fuera de equilibrio que nos han permitido hacer nuestras predicciones.

En los siguientes capítulos, consideraremos en detalle otro sistema en un estado estacionario fuera de equilibrio en donde las fluctuaciones térmicas también tienen un comportamiento físico interesante. Este sistema es, a saber: un nemático termotrópico en presencia de un gradiente de temperatura.

Parte III

Funciones de Correlación en un Nemático Fuera de Equilibrio

Capítulo 5

Dispersión de Luz en un Nemático Fuera de Equilibrio

En este capítulo, nuestro principal objetivo consiste en desarrollar la HF de un nemático termotrópico que se encuentre en un estado estacionario fuera de equilibrio inducido por un flujo de calor uniforme. Esto nos permitirá, de manera análoga al caso de equilibrio, calcular los modos hidrodinámicos y las funciones de correlación de este sistema fuera de equilibrio. Esto nos permitirá también, estudiar el efecto fuera de equilibrio sobre el espectro de dispersión de luz del nemático y el comportamiento espacial de las funciones de correlación fuera de equilibrio. Esto último se presentará en el capítulo siguiente.

5.1 Modelo y Ecuaciones Básicas

En el modelo específico que consideraremos, un cristal líquido nemático se encuentra confinado entre un par de placas planas, paralelas entre sí y perpendiculares al eje z de un sistema de coordenadas cartesianas, tal como se muestra en la Figura 5.1. Las placas se encuentran en las posiciones $z = -d/2$ y $z = d/2$ y se mantienen a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente. Las dimensiones de las placas en las direcciones x y y son mucho mayores que d , de tal forma que una buena aproximación consiste en suponer que el sistema se extiende infinitamente en estas direcciones.

La orientación de la celda es tal que el campo gravitacional, \mathbf{g} , se encuentra dirigido en la dirección del eje z , esto es, $\mathbf{g} = -g\hat{\mathbf{e}}_z$.

Como se ha discutido previamente, el estado hidrodinámico del fluido nemático está definido por los campos de velocidad, $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, de orientación o campo director, $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, t)$, de presión, $p(\mathbf{r}, t)$ y de temperatura $T(\mathbf{r}, t)$. Supondremos que el nemático ha alcanzado un estado estacionario donde estas variables de estado toman los valores T_{ss} , p_{ss} , \mathbf{v}_{ss} y $\hat{\mathbf{n}}_{ss}$. En nuestro análisis, nos restringiremos a considerar diferencias de temperaturas pequeñas, de tal forma que en el estado estacionario no hay convección, es decir, $\mathbf{v}_{ss} = 0$. También supondremos que la orientación

promedio de las moléculas corresponde con una configuración homeotrópica de la celda, es decir, que la orientación del eje largo de las moléculas es perpendicular a las placas, $\hat{\mathbf{n}}_{ss} = \hat{\mathbf{e}}_z$.

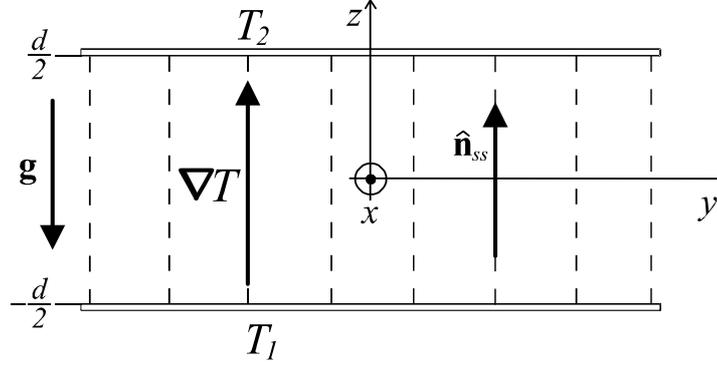


Figura 5.1: Representación esquemática de una celda nemática homeotrópica en presencia de un gradiente de temperatura estacionario, ∇T , y del campo gravitacional \mathbf{g} .

Por simetría, p_{ss} y T_{ss} únicamente pueden depender de la coordenada z . Entonces, de acuerdo con las ecuaciones nematodinámicas generales discutidas en el Capítulo 1, el estado estacionario está definido por la solución de las ecuaciones

$$\frac{dp_{ss}}{dz} + g\rho_{ss}(z) = 0, \quad (5.1)$$

$$\frac{d^2 T_{ss}}{dz^2} = 0, \quad (5.2)$$

donde $\rho_{ss}(z)$ representa la densidad en el estado estacionario. Para obtener las ecuaciones (5.1) y (5.2) hemos supuesto que las conductividades térmicas del nemático, κ_{\parallel} y κ_{\perp} , no cambian apreciablemente dentro de la celda debido a las variaciones en la temperatura y la presión. También supondremos que la densidad dentro de la muestra no cambia significativamente debido a los cambios de la temperatura y la presión y consideraremos $\rho_{ss}(z) = \rho$ como una constante.

Las ecuaciones (5.1) y (5.2) están sujetas a las condiciones de frontera

$$p(d/2) = p_2, \quad T(-d/2) = T_1, \quad T(d/2) = T_2, \quad (5.3)$$

donde p_2 es la presión en el exterior de la celda.

De acuerdo con las ecuaciones (5.2) y (5.3), el nemático alcanza un estado estacionario en el que la temperatura depende linealmente de la componente z , así que podemos escribir

$$T_{ss}(z) = T_o(1 + Bz), \quad (5.4)$$

donde

$$T_o = \frac{T_2 + T_1}{2}, \quad (5.5)$$

es la temperatura promedio de la muestra y $B = \beta/d$ con

$$\beta = \frac{d}{T_o} \frac{dT_{ss}}{dz}, \quad (5.6)$$

el cual es un parámetro adimensional que mide la desviación respecto al equilibrio térmico. Nótese que en la Ec. (5.6), dT_{ss}/dz es una constante.

Nuevamente, nuestro interés se centrará en estudiar las fluctuaciones térmicas de los campos, las cuales están definidas como las desviaciones espontáneas de las variables en el punto \mathbf{r} al tiempo t , con respecto a su valor macroscópico promedio, es decir,

$$\delta p = p(\mathbf{r}, t) - p_{ss}(z), \quad (5.7)$$

$$\delta T = T(\mathbf{r}, t) - T_{ss}(z), \quad (5.8)$$

$$\delta \mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \quad (5.9)$$

y

$$\delta \mathbf{n} = \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, t) - \hat{\mathbf{n}}_{ss}. \quad (5.10)$$

Tal como se discutió en el Capítulo 1, debido a que el director es un campo unitario, solamente posee dos componentes fluctuantes independientes.

Para estudiar la dinámica de las fluctuaciones alrededor del estado estacionario originado por el gradiente térmico, extenderemos el formalismo de la HF de Landau y Lifshitz, el cual fue concebido originalmente para estudiar las fluctuaciones hidrodinámicas en un fluido simple en equilibrio.

Entonces, las ecuaciones que describen la dinámica de las fluctuaciones se obtienen sustituyendo las expresiones (5.7)-(5.10) en las ecuaciones nematodinámicas generales presentadas en el Capítulo 1. Para gradientes de temperatura suficientemente pequeños, el sistema se mantiene lejos de una inestabilidad hidrodinámica y es de esperarse que las fluctuaciones térmicas sigan siendo pequeñas aún en el estado estacionario. Por lo tanto, las ecuaciones resultantes pueden linearizarse con respecto a las fluctuaciones.

Además, siguiendo el formalismo, deben introducirse componentes estocásticas para el flujo de calor, q_i , el tensor de esfuerzos, σ_{ij} , y la cuasi-corriente que describe la relajación del director, Y_i , mediante las transformaciones

$$q_i \longrightarrow q_i + Q_i, \quad (5.11)$$

$$\sigma_{ij} \longrightarrow \sigma_{ij} + \Sigma_{ij}, \quad (5.12)$$

$$Y_i \longrightarrow Y_i + \Upsilon_i. \quad (5.13)$$

Tal como se demostró en el Capítulo 1, en equilibrio, estas componentes estocásticas satisfacen los siguientes TFD (1.106)-(1.108):

$$\langle Q_i(\mathbf{r}, t) Q_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_o^2 \kappa_{o,ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (5.14)$$

$$\langle \Sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) \Sigma_{kl}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_o \nu_{o,ijkl} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (5.15)$$

$$\langle \Upsilon_i(\mathbf{r}, t) \Upsilon_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2 \frac{k_B T_o}{\gamma_1} \delta_{o,ij}^\perp \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (5.16)$$

donde T y γ_1 son, respectivamente, la temperatura y la viscosidad orientacional correspondientes al estado de equilibrio del sistema. Igualmente, los tensores $\delta_{o,ij}^\perp$, $\nu_{o,ijkl}$ y $\kappa_{o,ij}$ contienen propiedades materiales cuyos valores corresponden al estado de equilibrio del nemático.

Por otro lado, en el estado estacionario, cuando el gradiente de temperatura es suficientemente pequeño, las variaciones espaciales de la temperatura podrían despreciarse, al menos en una región del sistema suficientemente pequeña y cabría esperar que las componentes estocásticas Q_i , Σ_{ij} y Υ_i obedezcan los teoremas anteriores en esa región. De hecho, este razonamiento motiva una aproximación usual en el estudio de los sistemas en estados estacionarios fuera de equilibrio, la cual consiste en suponer que en el estado estacionario, las componentes estocásticas obedecen localmente los TFD correspondientes al estado de equilibrio [10]-[12].

En este trabajo, supondremos que en el estado estacionario descrito por la ecuaciones (5.4)-(5.6), las componentes estocásticas del flujo de calor, del tensor de esfuerzos y de la cuasicorriente que describe la relajación del director, obedecen una versión local de (5.14)-(5.16), la cual se obtiene reemplazando en estas ecuaciones las propiedades de equilibrio que aparecen en ellas por sus valores en el estado estacionario. Esto es, supondremos que

$$\langle Q_i(\mathbf{r}, t) Q_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_{ss}^2(z) \kappa_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (5.17)$$

$$\langle \Sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) \Sigma_{kl}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_{ss}(z) \nu_{ijkl} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (5.18)$$

$$\langle \Upsilon_i(\mathbf{r}, t) \Upsilon_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2 \frac{k_B T_{ss}(z)}{\gamma_1} \delta_{ij}^\perp \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (5.19)$$

Es importante señalar que, de manera estricta, los tensores materiales ν_{ijkl} y κ_{ij} al igual que la viscosidad reorientacional γ_1 , también deberían ser función de z , sin embargo, es de esperarse que la variación espacial de los parámetros materiales debida a la presencia del gradiente térmico sea pequeña de tal forma que estas cantidades se considerarán constantes.

El mismo procedimiento que hemos utilizado en la primera parte de esta tesis para obtener las ecuaciones fluctuantes linealizadas alrededor de equilibrio también puede implementarse para obtener el siguiente sistema de ecuaciones estocásticas que describe la dinámica de las fluctuaciones en el estado estacionario. Para las fluctuaciones en la presión y la temperatura se obtienen las ecuaciones

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta p &= \frac{\alpha \gamma}{\chi_T} (D_{\parallel}^T \nabla_z^2 + D_{\perp}^T \nabla_{\perp}^2) \delta T - \frac{\gamma}{\chi_T} \nabla_i \delta v_i + g \rho \delta v_z \\ &+ D_a^T \frac{\alpha}{\chi_T} \frac{dT_{ss}}{dz} \nabla_i \delta n_i - \frac{\alpha}{\chi_T c_v \rho} \nabla_i Q_i, \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\delta T &= \gamma (D_{\parallel}^T \nabla_z^2 + D_{\perp}^T \nabla_{\perp}^2) \delta T - \frac{\gamma - 1}{\alpha} \nabla_i \delta v_i - \frac{dT_{ss}}{dz} \delta v_z \\ &\quad + \frac{dT_{ss}}{dz} D_a^T \nabla_i \delta n_i - \frac{1}{c_v \rho} \nabla_i Q_i,\end{aligned}\quad (5.21)$$

respectivamente. Para las fluctuaciones en la velocidad obtenemos

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial}{\partial t} \delta v_x &= [(\nu_2 + \nu_4) \nabla_x^2 + \nu_2 \nabla_y^2 + \nu_3 \nabla_z^2] \delta v_x + (\nu_3 + \nu_5) \nabla_x \nabla_z \delta v_z \\ &\quad + \nu_4 \nabla_x \nabla_y \delta v_y - \nabla_x \delta p - \frac{1 + \lambda}{2} (K_1 - K_2) \nabla_x \nabla_y \nabla_z \delta n_y \\ &\quad - \frac{1 + \lambda}{2} (K_1 \nabla_x^2 + K_2 \nabla_y^2 + K_3 \nabla_z^2) \nabla_z \delta n_x - \nabla_j \Sigma_{xj},\end{aligned}\quad (5.22)$$

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial}{\partial t} \delta v_y &= [\nu_2 \nabla_x^2 + (\nu_2 + \nu_4) \nabla_y^2 + \nu_3 \nabla_z^2] \delta v_y + (\nu_3 + \nu_5) \nabla_y \nabla_z \delta v_z \\ &\quad + \nu_4 \nabla_x \nabla_y \delta v_x - \nabla_y \delta p - \frac{1 + \lambda}{2} (K_1 - K_2) \nabla_x \nabla_y \nabla_z \delta n_x \\ &\quad - \frac{1 + \lambda}{2} (K_2 \nabla_x^2 + K_1 \nabla_y^2 + K_3 \nabla_z^2) \nabla_z \delta n_y - \nabla_j \Sigma_{yj},\end{aligned}\quad (5.23)$$

y

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial}{\partial t} \delta v_z &= [(2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_5 - \nu_4) \nabla_z^2 + \nu_3 \nabla_{\perp}^2] \delta v_z \\ &\quad + (\nu_3 + \nu_5) (\nabla_x \nabla_z \delta v_x + \nabla_y \nabla_z \delta v_y) - \nabla_z \delta p \\ &\quad - g\rho\chi_T \delta p - \frac{\lambda - 1}{2} (K_1 \nabla_{\perp}^2 + K_3 \nabla_z^2) \nabla_i \delta n_i \\ &\quad + g\rho\alpha \delta T - \nabla_j \Sigma_{zj}.\end{aligned}\quad (5.24)$$

Finalmente, para las componentes x y y de las fluctuaciones en el director se encuentran las expresiones

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \delta n_x &= -\frac{1}{\gamma_1} (K_1 \nabla_x^2 + K_2 \nabla_y^2 + K_3 \nabla_z^2) \delta n_x + \frac{1 + \lambda}{2} \nabla_z \delta v_x \\ &\quad - \frac{1 - \lambda}{2} \nabla_x \delta v_z + \frac{1}{\gamma_1} (K_1 - K_2) \nabla_x \nabla_y \delta n_y - \Upsilon_x,\end{aligned}\quad (5.25)$$

y

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \delta n_y &= \frac{1}{\gamma_1} (K_2 \nabla_x^2 + K_1 \nabla_y^2 + K_3 \nabla_z^2) \delta n_y + \frac{1 + \lambda}{2} \nabla_z \delta v_y \\ &\quad - \frac{1 - \lambda}{2} \nabla_y \delta v_z + \frac{1}{\gamma_1} (K_1 - K_2) \nabla_x \nabla_y \delta n_x - \Upsilon_y.\end{aligned}\quad (5.26)$$

respectivamente.

Para obtener las expresiones anteriores es necesario hacer uso de las ecuaciones (5.1) y (5.2).

Nótese que las ecuaciones (5.20)-(5.26) se reducen a sus contrapartes de equilibrio al hacer $g = (dT_{ss}/dz) = 0$.

Estrictamente, en las ecuaciones (5.20)-(5.26), tanto la densidad ρ como los parámetros materiales α , γ , χ_T , $D_{\parallel,\perp}^T$, $\nu_{1,\dots,5}$, γ_1 , $K_{1,2,3}$ y λ deben ser funciones de la posición dentro de la muestra, concretamente, de la altura z . Sin embargo, tomando en cuenta que el gradiente térmico es pequeño, supondremos que estas propiedades no cambian apreciablemente del punto z al punto z' dentro de la celda.¹

Al igual que en caso de equilibrio, el comportamiento dinámico de las fluctuaciones descrito por las ecuaciones (5.20)-(5.26) puede escribirse en la forma compacta

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(\mathbf{r}, t) = -M_{ij} a_j(\mathbf{r}, t) - F_i(\mathbf{r}, t), \quad (5.27)$$

en donde, nuevamente, las cantidades $a_i(\mathbf{r}, t)$ y $F_i(\mathbf{r}, t)$ representan los i -ésimos elementos del vector de estado fluctuante y de la fuerza estocástica, respectivamente, definidos por

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \delta p \\ \delta T \\ \delta v_x \\ \delta v_y \\ \delta v_z \\ \delta n_x \\ \delta n_y \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha c_s^2}{c_p} \nabla_i Q_i \\ \frac{1}{\rho c_v} \nabla_i Q_i \\ \frac{1}{\rho} \nabla_i \Sigma_{xi} \\ \frac{1}{\rho} \nabla_i \Sigma_{yi} \\ \frac{1}{\rho} \nabla_i \Sigma_{zi} \\ \Upsilon_x \\ \Upsilon_y \end{pmatrix}. \quad (5.28)$$

Por otro lado, las cantidades M_{ij} son los elementos del operador hidrodinámico fuera de equilibrio, $\mathbb{M} = \mathbb{M}^{(eq)} + \mathbb{M}^{(neq)}$, en donde

$$\mathbb{M}^{(neq)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -g\rho & -D_a^T \frac{\alpha}{\chi_T} \frac{dT_{ss}}{dz} \nabla_x & -D_a^T \frac{\alpha}{\chi_T} \frac{dT_{ss}}{dz} \nabla_y \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{dT_{ss}}{dz} & -D_a^T \frac{dT_{ss}}{dz} \nabla_x & -D_a^T \frac{dT_{ss}}{dz} \nabla_y \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ g\chi_T & g\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.29)$$

¹En el caso más general, cuando los elementos del operador \mathbb{M} pueden ser función de z debido a las variaciones en la temperatura dentro de la celda, el análisis que llevaremos a cabo en este trabajo sigue siendo válido, siempre y cuando se considere únicamente la dinámica de las fluctuaciones que ocurren dentro de una capa horizontal en la celda nemática cuyo espesor, l_o , sea tal que, dentro de dicha capa, puedan despreciarse las variaciones espaciales de los parámetros materiales y los elementos M_{ij} puedan considerarse constantes, por ejemplo $\rho_{ss}(z) = \rho_{ss}(z') = \rho$. Las funciones de correlación obtenidas de esta forma serán aproximadamente correctas si los puntos \mathbf{r} y \mathbf{r}' , se encuentran dentro de una capa de espesor l_o , es decir, si $|z - z'| < l_o$.

mientras que $\mathbb{M}^{(eq)}$ está dado por las ecuaciones (1.120)-(1.125), siempre y cuando se sustituyan en éstas, los parámetros materiales en equilibrio, por los correspondientes al estado estacionario, por ejemplo, ρ_o por ρ .

En la ecuación (5.27), el vector de fuerzas estocásticas, \mathbf{F} , es formalmente el mismo que el correspondiente al estado de equilibrio, Eq. (1.118), sin embargo, debe tenerse en cuenta que las componentes estocásticas obedecen ahora un TFD que cambia con la posición dentro de la celda.

Como en el caso de equilibrio, resultará conveniente describir la dinámica de las fluctuaciones en el espacio de Fourier y en términos de los conjuntos independientes de variables transversales y longitudinales normalizadas, $\{\delta\bar{n}_1, \delta\bar{v}_1\}$ y $\{\delta\bar{n}_3, \delta\bar{v}_2, \delta\bar{T}, \delta\bar{v}_3, \delta\bar{p}\}$, definidas por las ecuaciones (2.16)-(2.19).

También debemos señalar, que nuestro modelo es una primera aproximación de un estudio más detallado de las fluctuaciones hidrodinámicas de un nemático en el cual las condiciones de frontera sobre el sistema deberían tomarse en cuenta. Aún así, podemos esperar que las funciones de correlación para los puntos \mathbf{r} y \mathbf{r}' , que se obtendrán a partir de las ecuaciones dinámicas (5.27), se aproximarán muy bien a las que se obtengan en un análisis más riguroso, siempre y cuando \mathbf{r} y \mathbf{r}' se encuentren lejos de las fronteras del sistema, es decir, cuando $|z - z'| \ll d$ y $|z + z'| \ll d$.

Bajo estas condiciones, se sigue que las variables transversales, $\delta\bar{n}_1$ y $\delta\bar{v}_1$, obedecen la ecuación estocástica

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta\bar{n}_1 \\ \delta\bar{v}_1 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \bar{H}_{11}^{(t)} & \bar{H}_{12}^{(t)} \\ \bar{H}_{21}^{(t)} & \bar{H}_{22}^{(t)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\bar{n}_1 \\ \delta\bar{v}_1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \bar{F}_1^{(t)} \\ \bar{F}_2^{(t)} \end{pmatrix}, \quad (5.30)$$

donde la matriz hidrodinámica transversal $\bar{\mathbb{H}}^{(t)}$ y la fuerza estocástica $\bar{\mathbf{F}}^{(t)}$ tienen la forma explícita

$$\bar{\mathbb{H}}^{(t)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\rho} (K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) & -i \frac{(1+\lambda)\gamma_1}{2\rho} k_z^2 \\ -i \frac{\gamma_1(1+\lambda)}{2\gamma_1} (K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) & \frac{1}{\rho} (\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2) \end{pmatrix} \quad (5.31)$$

y

$$\bar{\mathbf{F}}^{(t)} = \begin{pmatrix} \frac{\gamma_1 k_z}{\rho^{1/2} k_\perp} (k_x \hat{\Upsilon}_y - k_y \hat{\Upsilon}_x) \\ \frac{i}{k_\perp \rho^{1/2}} (k_x k_j \hat{\Sigma}_{yj} - k_y k_j \hat{\Sigma}_{xj}) \end{pmatrix}. \quad (5.32)$$

Nótese que (5.30)-(5.31) son formalmente idénticas a las ecuaciones que definen la dinámica de las variables transversales en equilibrio, Ecs. (2.20)-(2.21), siempre y cuando se sustituya la densidad en equilibrio, ρ_o , que aparece en estas últimas, por la densidad en el estado estacionario ρ .

Por otro lado, las variables longitudinales normalizadas, convenientemente agrupadas en los vectores

$$\mathbf{w}(\mathbf{k}, t) = \begin{pmatrix} \delta\bar{n}_3 \\ \delta\bar{v}_2 \\ \delta\bar{T} \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

y

$$\mathbf{z}(\mathbf{k}, t) = \begin{pmatrix} \delta \bar{v}_3 \\ \delta \bar{p} \end{pmatrix}, \quad (5.34)$$

obedecen la ecuación estocástica

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \mathbf{w} \\ \mathbf{z} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \bar{\mathbb{H}}_{ww} & \bar{\mathbb{H}}_{wz} \\ \bar{\mathbb{H}}_{zw} & \bar{\mathbb{H}}_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{w} \\ \mathbf{z} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{F}}_w \\ \bar{\mathbf{F}}_z \end{pmatrix}, \quad (5.35)$$

donde las fuerzas estocásticas normalizadas, $\bar{\mathbf{F}}_w$ y $\bar{\mathbf{F}}_z$, están dadas por

$$\bar{\mathbf{F}}_w = \begin{pmatrix} \bar{F}_1^{(l)} \\ \bar{F}_2^{(l)} \\ \bar{F}_3^{(l)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\gamma_1 k_z}{\rho^{1/2} k} (k_x \hat{\Upsilon}_x + k_y \hat{\Upsilon}_y) \\ \frac{i}{\rho^{1/2}} \left(\frac{k}{k_\perp} k_i \hat{\Sigma}_{zi} - \frac{k_z}{k_\perp k} k_i k_j \hat{\Sigma}_{ij} \right) \\ i \left(\frac{1}{T_o \rho c_v} \right)^{1/2} k_i \hat{Q}_i \end{pmatrix}, \quad (5.36)$$

$$\bar{\mathbf{F}}_z = \begin{pmatrix} \bar{F}_4^{(l)} \\ \bar{F}_5^{(l)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{i}{k \rho^{1/2}} k_i k_j \hat{\Sigma}_{ij} \\ \frac{i \alpha}{\rho c_v} \left(\frac{1}{\gamma \chi T} \right)^{1/2} k_i \hat{Q}_i \end{pmatrix}. \quad (5.37)$$

Por otro lado, las submatrices hidrodinámicas $\bar{\mathbb{H}}_{\mu\nu}$ tienen la forma explícita

$$\bar{\mathbb{H}}_{ww}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \omega_{d3}(\mathbf{k}) & i \frac{\gamma_1 k_z k_\perp}{\rho} \bar{\lambda}(\mathbf{k}) & 0 \\ i \frac{k^2}{k_z k_\perp} \bar{\lambda}(\mathbf{k}) \omega_{n3}(\mathbf{k}) & \omega_{v2}(\mathbf{k}) & - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)^{1/2} \frac{\gamma g k_\perp}{c_s k} \\ -i \frac{\rho D_a^T}{\gamma_1} \frac{k}{k_z} \omega_{\nabla T} & \frac{k_\perp}{k} \omega_{\nabla T} & \bar{\omega}_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (5.38)$$

$$\bar{\mathbb{H}}_{wz}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -i \frac{\lambda \gamma_1}{\rho} \frac{k_\perp^2 k_z^2}{k^2} & 0 \\ \omega_{v2}(\mathbf{k}) & - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)^{1/2} \frac{\gamma g k_\perp}{c_s k}, \\ i \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)^{1/2} c_s k + \frac{k_z}{k} \omega_{\nabla T} & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.39)$$

$$\bar{\mathbb{H}}_{zw}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -i \lambda \omega_{d3}(\mathbf{k}) & \omega_{v2}(\mathbf{k}) & - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)^{1/2} \frac{\gamma_{ss} g k_z}{c_s k} \\ -i \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)^{1/2} \frac{\rho D_a^T}{\gamma_1} \frac{k}{k_z} \omega_{\nabla T} & - \frac{k_\perp}{k} \frac{g}{c_s} & \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)^{1/2} \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (5.40)$$

$$\bar{\mathbb{H}}_{zz}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \omega_{v3}(\mathbf{k}) & i c_s k + \frac{\gamma g k_z}{c_s k} \\ i c_s k - \frac{g k_z}{c_s k} & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.41)$$

donde las cantidades $\omega_{n3}(\mathbf{k})$, $\bar{\lambda}(\mathbf{k})$, $\omega_{v2}(\mathbf{k})$, $\bar{\omega}_T(\mathbf{k})$ y $\omega_{v3}(\mathbf{k})$, tienen la misma estructura que en el caso de equilibrio, Ecs. (1.148)-(1.156), siempre y cuando se identifiquen los parámetros materiales que aparecen en estas ecuaciones con las cantidades correspondientes al estado estacionario, por ejemplo, ρ_o con ρ .

Además, en las definiciones anteriores hemos introducido la notación

$$\omega_{\nabla T} = \left(\frac{c_v}{T}\right)^{1/2} \left(\frac{dT_{ss}}{dz}\right), \quad (5.42)$$

para denotar una cantidad con dimensiones de frecuencia asociada con la presencia del gradiente térmico en el sistema.

La magnitud de esta frecuencia es proporcional al gradiente térmico. Desafortunadamente, hasta donde sabemos, no se han reportado en la literatura valores del gradiente térmico, dT_{ss}/dz , para un nemático termotrópico correspondientes con el modelo descrito al inicio de esta sección. Por otro lado, para un fluido isotrópico la situación experimental ha sido ampliamente estudiada y los valores típicos del gradiente térmico utilizados son del orden de $dT_{ss}/dz \simeq 50 \text{ K cm}^{-1}$.

Supondremos que el orden de magnitud de dT_{ss}/dz que puede alcanzarse experimentalmente es similar en los casos nemático e isotrópico, en ese caso tenemos

$$\omega_{\nabla T} \sim 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (5.43)$$

y

$$\frac{D_a^T \rho}{\nu} \omega_{\nabla T} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}. \quad (5.44)$$

Se sigue entonces que

$$\frac{D_a^T \rho}{\nu} \omega_{\nabla T}, \omega_{\nabla T} \ll c_s k, \quad (5.45)$$

para valores de k compatibles con la descripción hidrodinámica. Esta conclusión es importante porque permite apreciar que, en cuanto a las escalas temporales se refiere, la estructura general de la matriz hidrodinámica longitudinal que aparece en (5.35) no se modifica. De manera precisa, tanto en el caso de equilibrio como en el estado estacionario, únicamente las submatrices $\overline{\mathbb{H}}_{\omega z}(\mathbf{k})$ y $\overline{\mathbb{H}}_{zz}(\mathbf{k})$ contienen información relevante en la escala de tiempos cortos, debido a la presencia de la frecuencia $c_s k$.

Entonces, es de esperarse que la teoría de perturbaciones en las escalas temporales desarrollada en el Capítulo 2, pueda implementarse de manera muy similar en el caso fuera de equilibrio. De hecho, en la siguiente sección se demostrará que esto es posible.

Nótese también que, para los números de onda considerados en la descripción hidrodinámica, se tiene $c_s k \gg g/c_s$, entonces, los términos que involucran al campo gravitacional en $\overline{\mathbb{H}}_{zz}(\mathbf{k})$ pueden despreciarse de tal forma que (5.41) se reduce a

$$\overline{\mathbb{H}}_{zz}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \omega_{v3}(\mathbf{k}) & ic_s k \\ ic_s k & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.46)$$

Un punto fundamental que debemos señalar antes de concluir esta sección es que al comparar las expresiones (5.38)-(5.41) con sus contrapartes de equilibrio (2.37)-(2.40), observamos que, a diferencia del caso transversal, el gradiente térmico y el campo gravitacional modifican explícitamente la dinámica de las componentes longitudinales creando nuevos acoplamientos entre ellas.

5.2 Separación de Escalas Temporales

En esta sección extenderemos la teoría de perturbaciones sobre las escalas temporales introducida en el Capítulo 2 para el caso de equilibrio, con el propósito de describir la dinámica de las fluctuaciones en presencia del gradiente térmico. Esto nos permitirá calcular los modos hidrodinámicos del cristal líquido en el estado estacionario definido por (5.4) y obtener expresiones para las funciones de correlación fuera de equilibrio, que sean válidas en las diferentes escalas temporales involucradas en (5.27).

5.2.1 Variables transversales

Tal como se ha señalado en la sección anterior, el vector de estado transversal $(\delta\bar{n}_1, \delta\bar{v}_1)$ fuera de equilibrio, obedece una ecuación que es formalmente idéntica a la del caso de equilibrio, siempre y cuando los parámetros materiales en equilibrio se identifiquen con las propiedades en el estado estacionario. Para gradientes térmicos lo suficientemente pequeños es de esperarse que el orden de magnitud de estos parámetros en equilibrio y en el estado estacionario no se modifique y, por lo tanto, en el caso estacionario, la dinámica de $\delta\bar{n}_1$ y $\delta\bar{v}_1$ también involucra dos escalas temporales claramente separadas entre sí.

Por analogía directa con el caso de equilibrio, podemos establecer las siguientes conclusiones para el estado estacionario: en la escala de tiempos grandes ($\tau \sim \nu/Kk^2$), las fluctuaciones en la velocidad han decaído y las fluctuaciones en la componente transversal del director obedecen la ecuación estocástica

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\hat{n}_1 = -\omega_{n1}(\mathbf{k}) \delta\hat{n}_1 - \hat{\sigma}_{n1}, \quad (5.47)$$

donde la frecuencia reducida, $\omega_{n1}(\mathbf{k})$, y la fuerza estocástica, $\hat{\sigma}_{n1}(\mathbf{k}, t)$, están dadas por

$$\omega_{n1}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\gamma_1} (K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) \left[1 + \frac{1}{4} \frac{\gamma_1 (1 + \lambda)^2 k_z^2}{\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2} \right], \quad (5.48)$$

y

$$\hat{\sigma}_{n1}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{k_\perp} \left[k_x \hat{\Upsilon}_y - k_y \hat{\Upsilon}_x + \frac{1}{2} \frac{(1 + \lambda) k_z}{\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2} (k_x k_j \hat{\Sigma}_{yj} - k_y k_j \hat{\Sigma}_{yj}) \right], \quad (5.49)$$

respectivamente; en la escala de tiempos cortos ($\tau \sim \rho/\nu k^2$), las fluctuaciones en la orientación no han evolucionado y no perturban significativamente a las fluctuaciones en la componente transversal de la velocidad, las cuales obedecen la ecuación de Langevin

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\hat{v}_1 = -\omega_{v1}(\mathbf{k}) \delta\hat{v}_1 - \hat{\sigma}_{v1}, \quad (5.50)$$

donde

$$\omega_{v1}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho} (\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2) \quad (5.51)$$

y

$$\hat{\sigma}_{v1}(\mathbf{k}, t) = \frac{i}{\rho k_{\perp}} \left(k_x k_j \hat{\Sigma}_{yj} - k_y k_j \hat{\Sigma}_{xj} \right). \quad (5.52)$$

Las ecuaciones (5.47)-(5.52) son válidas en la escala de tiempos especificada salvo por correcciones del orden del parámetro perturbativo $\varepsilon_1 \sim K\rho/\nu^2 \sim 10^{-5}$.

5.2.2 Variables Longitudinales

Consideremos ahora el caso de las variables longitudinales normalizadas $\delta\bar{n}_3$, $\delta\bar{v}_2$, $\delta\bar{T}$, $\delta\bar{v}_3$ y $\delta\bar{p}$, cuya dinámica en el caso estacionario está descrita por (5.35)-(5.41). De acuerdo con la relación (5.45), se observa que en el caso estacionario, la frecuencia $c_s k$ sigue dominando el comportamiento de las fluctuaciones a tiempos cortos. Además, la estructura de la matriz longitudinal normalizada $\bar{\mathbb{H}}$, sugiere que el método perturbativo sobre las escalas temporales puede aplicarse también en el estado estacionario para desacoplar sistemáticamente las variables correspondientes a las diferentes escalas temporales.

El procedimiento seguido en el caso de equilibrio para identificar y desacoplar sistemáticamente las fluctuaciones rápidas, puede extenderse directamente para describir las fluctuaciones alrededor del estado estacionario. De hecho, es posible demostrar de manera directa que, con este fin, pueden utilizarse las mismas transformaciones que en el caso de equilibrio.

Concretamente, si en la ecuación (5.35) introducimos la transformación

$$\mathbb{T} = \begin{pmatrix} \mathbb{I}_3 & \mathbb{C}_o \\ 0 & \mathbb{I}_2 \end{pmatrix}, \quad (5.53)$$

con

$$\mathbb{C}_o = - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{1/2} \end{pmatrix}, \quad (5.54)$$

las cuales son idénticas a las utilizadas en el caso de equilibrio, se obtiene una ecuación con la estructura

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \mathbf{w}' \\ \mathbf{z} \end{pmatrix} = - \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{F} \end{pmatrix} + \varepsilon_2 \begin{pmatrix} \mathbb{A} & \mathbb{B} \\ \mathbb{C} & \mathbb{D} \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{w}' \\ \mathbf{z} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathbf{F}'_w \\ \mathbf{F}'_z \end{pmatrix}, \quad (5.55)$$

donde $\varepsilon_2 \sim \nu k/c_s \rho$, mientras que todos los elementos de las matrices \mathbb{F} , \mathbb{A} , ..., \mathbb{D} , son del orden de $c_s k$. Entonces, de acuerdo con el formalismo de Geigenmüller *et al.*, [91]-[93], en la escala de tiempos cortos, $\tau \sim 1/c_s k$, las variables rápidas, \mathbf{z} , obedecen la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{z}(\mathbf{k}, t) = -\bar{\mathbb{H}}_{zz}^{(red)}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{z}(\mathbf{k}, t) - \bar{\mathbf{F}}_z(\mathbf{k}, t), \quad (5.56)$$

donde, hasta primer orden en el parámetro perturbativo ε_2 y utilizando nuevamente $c_s k \gg g/c_s$, se tiene

$$\begin{aligned}\overline{\mathbb{H}}_{zz}^{(red)} &= \mathbb{F} + \varepsilon_2 \mathbb{D} \\ &= \begin{pmatrix} \omega_{v3}(\mathbf{k}) & ic_s k \\ ic_s k & (\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (5.57)$$

Mientras tanto, debido a la forma de la transformación (5.53), las variables \mathbf{w} se convierten en

$$\mathbf{w}' = \begin{pmatrix} \delta\bar{n}_3 \\ \delta\bar{v}_2 \\ \delta\bar{T}' \end{pmatrix}, \quad (5.58)$$

donde

$$\delta\bar{T}' = \delta\bar{T} - \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right)^{1/2} \delta\bar{p}. \quad (5.59)$$

En la escala de tiempos mucho mayores que $1/c_s k$, las variables \mathbf{w}' obedecen la ecuación reducida

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{w}'(\mathbf{k}, t) = -\overline{\mathbb{H}}_{ww}^{(red)}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{w}'(\mathbf{k}, t) - \bar{\mathbf{F}}'_w(\mathbf{k}, t), \quad (5.60)$$

donde, salvo por términos del orden de ε_2^2 ,

$$\overline{\mathbb{H}}_{ww}^{(red)}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \omega_{d3}(\mathbf{k}) & i\frac{\gamma_1 k_z k_\perp}{\rho} \bar{\lambda}(\mathbf{k}) & 0 \\ i\frac{k^2}{k_z k_\perp} \bar{\lambda}(\mathbf{k}) \omega_{d3}(\mathbf{k}) & \omega_{v2}(\mathbf{k}) & -\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{1/2} \frac{\gamma g k_\perp}{c_s k} \\ -i\frac{\rho D_a^T}{\gamma \gamma_1} \frac{k}{k_z} \omega_{\nabla T} & \frac{k_\perp}{k} \left[\omega_{\nabla T} + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{1/2} \frac{g}{c_s} \right] & \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (5.61)$$

y

$$\bar{\mathbf{F}}'_w = \begin{pmatrix} \bar{F}_1^{(l)} \\ \bar{F}_2^{(l)} \\ \bar{F}_3^{(l)'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{F}_1^{(l)} \\ \bar{F}_2^{(l)} \\ \bar{F}_3^{(l)} - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{1/2} \bar{F}_5^{(l)} \end{pmatrix}. \quad (5.62)$$

Ahora bien, para los valores $\omega_{\nabla T}$ discutidos anteriormente, tenemos

$$\frac{\rho D_a^T}{\gamma \gamma_1} \frac{k}{k_z} \omega_{\nabla T} \ll \omega_{v2}(\mathbf{k}), \quad (5.63)$$

y, nuevamente, podemos identificar en (5.60) la presencia de dos tipos de variables que evolucionan en dos escalas temporales muy separadas entre sí. Como en el caso de equilibrio, esto se observa de manera más clara agrupando los elementos de $\mathbf{w}'(\mathbf{k}, t)$ en

$$\mathbf{w}' = \begin{pmatrix} \delta\bar{n}_3 \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}, \quad \text{con } \mathbf{y} = \begin{pmatrix} \delta\bar{v}_2 \\ \delta\bar{T}' \end{pmatrix}.$$

Al hacer esto, se sigue directamente que las variables \mathbf{y} evolucionan en una escala de tiempos cortos, en comparación con la unidad de tiempo característica de $\delta\bar{n}_3$, aunque \mathbf{y} evoluciona muy lentamente en comparación con \mathbf{z} y, por lo tanto, puede considerarse como una variable semilenta. El acoplamiento entre las variables $\delta\bar{n}_3$ y \mathbf{y} puede disminuirse introduciendo la transformación

$$\mathbb{T} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{i}{2} \frac{\gamma_1 k_z k_\perp [(1+\lambda)k_z^2 + (1-\lambda)k_\perp^2]}{\nu_3 k_\perp^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)k_\perp^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5.64)$$

mediante la cual, la Ec. (5.60) puede llevarse a una forma en la que la teoría de perturbaciones sobre las escalas temporales puede aplicarse directamente. De esta manera concluimos que en la escala de tiempos del orden de $\tau \sim \rho/\nu k^2$ las variables semilentas satisfacen la ecuación reducida

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{y} = -\overline{\mathbb{H}}_{yy}^{(red)} \cdot \mathbf{y} + \bar{\mathbf{F}}_y, \quad (5.65)$$

en donde

$$\overline{\mathbb{H}}_{yy}^{(red)} = \begin{pmatrix} \omega_{v1}(\mathbf{k}) - \frac{\bar{\lambda}^2(\mathbf{k})\gamma_1 k^2}{\rho_{ss}\omega_{v1}(\mathbf{k})}\omega_{d3}(\mathbf{k}) & -\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{1/2} \frac{\gamma g k_\perp}{c_s k} \\ \frac{k_\perp}{k} \left\{ \left[1 + \frac{\bar{\lambda}(\mathbf{k})D_a^T k^2}{\omega_{v1}(\mathbf{k})} \right] \omega_{\nabla T} + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{1/2} \frac{g}{c_s} \right\} & \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (5.66)$$

$$\bar{\mathbf{F}}_y = \begin{pmatrix} \bar{F}_2^{(l)} \\ \bar{F}_3^{(l)'} \end{pmatrix}. \quad (5.67)$$

Como en equilibrio, la Ec. (5.65) es válida en la escala de tiempos del orden de $\tau \sim \rho/\nu k^2$, hasta términos lineales en el parámetro pequeño $\varepsilon_1 \sim \rho K/\nu^2 \sim 10^{-5}$.

Por otro lado, en la escala de tiempos mucho mayores que $\rho/\nu k^2$, la variable lenta, $\delta\bar{n}'_3$, definida por

$$\delta\bar{n}'_3 = \delta\bar{n}_3 + \frac{i}{2} \frac{\gamma_1 k_z k_\perp [(1+\lambda)k_z^2 + (1-\lambda)k_\perp^2]}{\nu_3 k_\perp^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)k_\perp^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} \delta\bar{v}_2, \quad (5.68)$$

obedece la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\bar{n}'_3 = -\omega_3^{(red)}(\mathbf{k}) \delta\bar{n}'_3 + \bar{F}_1^{(l)'} \quad (5.69)$$

en donde la frecuencia reducida $\omega_{n3}^{(red)}(\mathbf{k})$ resulta ser

$$\omega_3^{(red)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\gamma_1} (K_1 k_\perp^2 + K_3 k_z^2) \left\{ 1 + \frac{1}{4} \frac{\gamma_1 [(1+\lambda)k_z^2 + (1-\lambda)k_\perp^2]^2}{\nu_3 k_\perp^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)k_\perp^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} \right\} = \omega_{n3}(\mathbf{k}) \quad (5.70)$$

y la fuerza estocástica normalizada

$$\bar{F}_1^{(l)'} = \bar{F}_1^{(l)} + \frac{i}{2} \frac{\gamma_1 k_z k_\perp [(1+\lambda)k_z^2 + (1-\lambda)k_\perp^2]}{\nu_3 k_\perp^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)k_\perp^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} \bar{F}_2^{(l)}. \quad (5.71)$$

La ecuación (5.68) es correcta en la escala de tiempos del orden de $\tau \sim \nu/Kk^2$, salvo correcciones del orden de ε_1^2 para la frecuencia reducida.

Finalmente, podemos escribir las ecuaciones reducidas (5.56), (5.65) y (5.69), explícitamente en términos de las variables no normalizadas $\delta\hat{n}_3$, $\delta\hat{v}_2$, $\delta\hat{T}$, $\delta\hat{v}_3$ y $\delta\hat{p}$.

En la escala de tiempos grandes, $\tau \sim \nu/Kk^2$, las fluctuaciones longitudinales del director, $\delta\hat{n}_3$, obedecen la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\hat{n}_3 = -\omega_{n1}(\mathbf{k})\delta\hat{n}_3 - \hat{\sigma}_{n3}, \quad (5.72)$$

en donde

$$\hat{\sigma}_{n3} = \frac{1}{k} \left[k_x \hat{Y}_x + k_y \hat{Y}_y + \frac{1}{2} \frac{(1+\lambda)k_z^2 + (1-\lambda)k_\perp^2}{\nu_3 k_\perp^4 + 2(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)k_\perp^2 k_z^2 + \nu_3 k_z^4} \left(k^2 k_j \hat{\Sigma}_{zj} - k_z k_i k_j \hat{\Sigma}_{ij} \right) \right]. \quad (5.73)$$

En la escala de tiempos intermedios, $\tau \sim \rho/\nu k^2$, las variables semilentas, $\delta\hat{v}_2$ y $\delta\hat{T}$, obedecen

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta\hat{v}_2 \\ \delta\hat{T} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \omega_{v2}(\mathbf{k}) & -\frac{k_\perp}{k} \alpha g \\ \frac{k_\perp}{k} \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) & \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\hat{v}_2 \\ \delta\hat{T} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_{v2} \\ \hat{\sigma}_T \end{pmatrix} \quad (5.74)$$

en donde las fuerzas estocásticas están dadas por

$$\hat{\sigma}_{v2} = \frac{i}{\rho k_\perp} \left(k k_i \hat{\Sigma}_{zi} - \frac{k_z}{k} k_i k_j \hat{\Sigma}_{ij} \right), \quad (5.75)$$

$$\hat{\sigma}_T = \frac{i}{\rho c_p} k_i \hat{Q}_i. \quad (5.76)$$

Nótese que estas fluctuaciones se encuentran acopladas debido a la presencia del gradiente térmico y del campo gravitacional. Para poder escribir la dinámica de las variables en la forma (5.74) hemos utilizado la aproximación

$$\left[1 + \frac{\bar{\lambda}(\mathbf{k}) D_a^T k^2}{\omega_{v2}(\mathbf{k})} \right] \omega_{\nabla T} + \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right)^{1/2} \frac{g}{c_s} \simeq \omega_{\nabla T}, \quad (5.77)$$

la cual es válida porque para valores típicos de los parámetros materiales de un nemático termotrópico tenemos

$$\frac{\bar{\lambda}(\mathbf{k}) D_a^T k^2}{\omega_{v2}(\mathbf{k})} \sim \frac{D\rho}{\nu} \sim 10^{-5} \ll 1 \quad (5.78)$$

y

$$\frac{g}{c_s} \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1} \ll \omega_{\nabla T} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}. \quad (5.79)$$

Finalmente, en la escala de tiempos cortos, $\tau \sim 1/c_s k$, las variables rápidas, $\delta\hat{v}_3$ y $\delta\hat{p}$, obedecen la ecuación reducida

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta\hat{v}_3 \\ \delta\hat{p} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \omega_{v3}(\mathbf{k}) & i\frac{k}{\rho} \\ i\rho c_s^2 k & (\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\hat{v}_3 \\ \delta\hat{p} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_{v3} \\ \hat{\sigma}_p \end{pmatrix} \quad (5.80)$$

en donde las fuerzas estocásticas están definidas por

$$\hat{\sigma}_{v3} = \frac{i}{\rho k} k_i k_j \hat{\Sigma}_{ij}, \quad (5.81)$$

$$\hat{\sigma}_p = i \frac{\alpha c_s^2}{c_p} k_i \hat{Q}_i. \quad (5.82)$$

5.2.3 Modos Hidrodinámicos Fuera de Equilibrio

A partir de la ecuaciones reducidas (5.47), (5.50), (5.72), (5.74) y (5.80), se pueden obtener directamente los modos hidrodinámicos del nemático en el estado estacionario inducido por el gradiente térmico. Estos resultan ser: dos modos difusivos asociados con la reorientación del director

$$s_6 = -i\omega_{n1}(\mathbf{k}), \quad (5.83)$$

$$s_7 = -i\omega_{n3}(\mathbf{k}); \quad (5.84)$$

el modo difusivo viscoso asociado con las fluctuaciones transversales de la velocidad

$$s_4 = -i\omega_{v1}(\mathbf{k}); \quad (5.85)$$

dos modos difusivos asociados con la relajación de las fluctuaciones de $\delta\hat{v}_2$ y $\delta\hat{T}$,

$$s_3 = -i \frac{\omega_T(\mathbf{k}) + \omega_{v2}(\mathbf{k})}{2} + i \frac{\omega_{v2}(\mathbf{k}) - \omega_T(\mathbf{k})}{2} \left\{ 1 - \frac{4k_{\perp}^2 \alpha g (dT_{ss}/dz)}{[\omega_{v2}(\mathbf{k}) - \omega_T(\mathbf{k})]^2 k^2} \right\}^{1/2} \quad (5.86)$$

y

$$s_5 = -i \frac{\omega_T(\mathbf{k}) + \omega_{v2}(\mathbf{k})}{2} - i \frac{\omega_{v2}(\mathbf{k}) - \omega_T(\mathbf{k})}{2} \left\{ 1 - \frac{4k_{\perp}^2 \alpha g (dT_{ss}/dz)}{[\omega_{v2}(\mathbf{k}) - \omega_T(\mathbf{k})]^2 k^2} \right\}^{1/2}; \quad (5.87)$$

y dos modos de propagación

$$s_1 = c_s k - i\Gamma(\mathbf{k}), \quad (5.88)$$

y

$$s_2 = -c_s k - i\Gamma(\mathbf{k}). \quad (5.89)$$

donde $\Gamma(\mathbf{k}) = [\omega_{v3}(\mathbf{k}) + (\gamma - 1)\omega_T(\mathbf{k})]/2$, es el coeficiente de atenuación del sonido en el nemático, introducido en la Sección 1.4.1.

Excepto por s_3 y s_5 , los modos hidrodinámicos del nemático en presencia del gradiente de temperatura son formalmente los mismos que en el caso de equilibrio, siempre y cuando los valores de los parámetros materiales en equilibrio se reemplacen por sus valores en el estado estacionario.

Por otro lado, de acuerdo con (5.86) y (5.87), fuera de equilibrio existe un fuerte acoplamiento entre los modos difusivos s_3 y s_5 , el cual, debido a las relaciones de dispersión para $\omega_{v2}(\mathbf{k}) \propto k^2$ y $\omega_T(\mathbf{k}) \propto k^2$, resulta ser particularmente importante cuando $k \rightarrow 0$. Este acoplamiento modificará drásticamente el comportamiento espacial de las funciones de correlación asociadas con las variables semilentas como se demostrará en detalle en el Capítulo 6.

5.3 Espectro de Dispersión de Luz

5.3.1 Introducción

Una propiedad característica de los cristales líquidos en general y en particular de los nemáticos, es su capacidad de dispersar la luz intensamente. Una muestra de cristal líquido luce turbia a simple vista, a diferencia de una muestra de fluido isotrópico que parece transparente, porque los cristales líquidos dispersan la luz hasta seis órdenes de magnitud más intensamente que los fluidos isotrópicos. Como veremos más adelante, esto se debe a que en un cristal líquido son las fluctuaciones en el alineamiento de las moléculas las que originan una dispersión de luz altamente depolarizada [54], [96].

Históricamente, la dispersión de luz en los cristales líquidos se ha utilizado para medir algunos de sus parámetros físicos fundamentales, como la viscosidad reorientacional, γ_1 , y las constantes elásticas K_1 , K_2 y K_3 . Los primeros estudios de dispersión de luz en los cristales líquidos se deben de Chatelain [125]-[127], quien analizó la dispersión depolarizada en los cristales líquidos nemáticos.

Chatelain analizó sus datos imaginando al nemático como un sistema de cúmulos de fluido ordenado con $\sim 0.2 \mu\text{m}$ de diámetro, separados por fluido isotrópico e introduciendo una expresión para el parámetro de orden que describe la orientación relativa de los cúmulos. Claramente, esta teoría tenía serios problemas de principio.

Posteriormente, de Gennes [128] reanalizó los datos de Chatelain utilizando la descripción continua del nemático y en términos de las constantes elásticas, que para ese entonces ya habían sido definidas por Frank [60] y Oseen [129].

De Gennes demostró que, analizando la sección transversal de dispersión de un nemático, era posible determinar la razón de sus constantes elásticas K_1/K_2 y K_3/K_2 , y con ello, puso en una base firme la teoría del continuo de los cristales líquidos.

El estudio de la dispersión de luz dinámica de los cristales líquidos nemáticos se desarrolló poco tiempo después por el grupo de cristales líquidos de Orsay [130], mediante un modelo para los modos asociados con las fluctuaciones del director, basado en la descripción hidrodinámica de un nemático de Ericksen y Leslie. Esto permitió medir las razones entre las constantes elásticas y diferentes coeficientes viscosos, o razones viscoelásticas, de un nemático a partir del análisis de su espectro de dispersión de luz.

En estos casos, la geometría del experimento de dispersión de luz es muy importante para determinar cuál constante viscoelástica está siendo explorada. Un análisis detallado de las posibles geometrías de dispersión de luz en un nemático, en donde se toma en cuenta la posible presencia de un campo eléctrico externo, ha sido llevado a cabo en [131].

El trabajo pionero del grupo de Orsay en el área de la dispersión de luz dinámica, condujo a muchas mediciones muy precisas de las constantes elásticas y de los coeficientes viscosos de muchos materiales, entre otros, el nemático termotrópico a temperatura ambiente MBBA [132]-[134].

Sin embargo, un aspecto fundamental que aún no ha sido estudiado, consiste en realizar

pruebas de dispersión de luz en cristales líquidos fuera de equilibrio, a pesar de que este tipo de experimentos han sido de mucho interés en décadas recientes en fluidos isotrópicos.

En efecto, la capacidad de los experimentos de dispersión de luz para explorar la dinámica de las fluctuaciones térmicas, ha permitido analizar el comportamiento de las fluctuaciones en fluidos simples en estados estacionarios fuera de equilibrio, por ejemplo, en fluidos simples sujetos a un flujo de corte o a un flujo de calor estacionario [14], [104].

Aunque el comportamiento de las fluctuaciones en estados estacionarios fuera de equilibrio se ha investigado principalmente en fluidos simples, también existen algunos estudios correspondientes a fluidos complejos. Por ejemplo, las fluctuaciones en la concentración de una solución polimérica bajo la acción de campos hidrodinámicos y eléctricos externos [135], o sujeta a un gradiente de temperatura estacionario en ausencia de flujo [136], han sido analizadas.

Por otro lado, en los primeros estudios teóricos sobre las fluctuaciones alrededor de estados estacionarios fuera de equilibrio en cristales líquidos nemáticos termotrópicos, se consideraron los efectos sobre el factor de estructura de nemático debidos a un gradiente térmico [108] y a un flujo de corte [111]. En ambos casos, los autores han señalado que los efectos fuera de equilibrio sobre el factor de estructura resultan ser pequeños, aunque en [108] y [111] hace falta un análisis cuantitativo detallado de dichos efectos. Posteriormente, se analizó el caso de un nemático sujeto a un gradiente de presión uniforme que induce un flujo de Poiseuille [112], [113]. En este caso, los efectos fuera de equilibrio sobre el factor de estructura pueden ser significativos.

Nuestro propósito en este punto del trabajo de tesis, consiste en utilizar la teoría desarrollada hasta el momento para calcular el factor de estructura dinámico de un nemático termotrópico en el estado estacionario inducido por el gradiente térmico. En una geometría de dispersión particular puede hacerse contacto con el modelo planteado originalmente en [71]. Sin embargo, en nuestro caso se realizará una predicción cuantitativa específica acerca de la magnitud del efecto inducido por el gradiente externo.

5.3.2 Factor de Estructura Dinámico

Como una aplicación de la teoría desarrollada en las secciones 5.1 y 5.2, calcularemos el espectro de dispersión de luz de una muestra nemática en presencia de un gradiente térmico para la geometría mostrada en la Figura 5.2.

Las fluctuaciones térmicas en el alineamiento del director en un cristal líquido, dan origen a una dispersión de luz fuertemente depolarizada. Esto se debe a la dependencia local directa del tensor dieléctrico con respecto al director. En efecto, debido a que un nemático es un medio uniaxial, las componentes del tensor dieléctrico están dadas por

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{\perp} \delta_{ij} + (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) n_i n_j, \quad (5.90)$$

donde ε_{\parallel} y ε_{\perp} denotan, respectivamente, las constantes dieléctricas en las direcciones paralela y perpendicular a $\hat{\mathbf{n}}$. En lo siguiente, se utilizará el símbolo ε_a para representar la anisotropía dieléctrica, $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$.

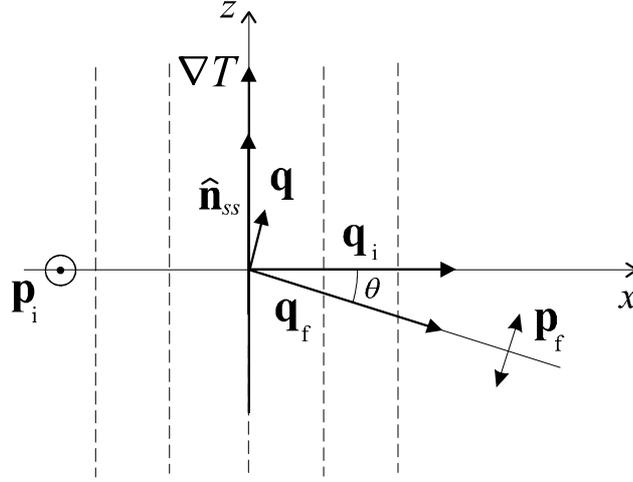


Figura 5.2: Geometría propuesta para estudiar los efectos del gradiente de temperatura en el espectro de dispersión del nemático. Aquí, \mathbf{q}_i , \mathbf{p}_i y \mathbf{q}_f , \mathbf{p}_f denotan los vectores de onda y polarización incidentes y dispersados, respectivamente.

A partir de (5.90) puede observarse que las fluctuaciones del tensor dieléctrico, $\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t)$, las cuales determinan la forma del espectro de dispersión de luz del material, están fuertemente acopladas con las fluctuaciones del director, $\delta n_i(\mathbf{r}, t)$, de hecho, hasta orden lineal se tiene

$$\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_a [n_{o,i}\delta n_j(\mathbf{r}, t) + n_{o,j}\delta n_i(\mathbf{r}, t)]. \quad (5.91)$$

En un nemático, la influencia de las fluctuaciones en la densidad y en la temperatura sobre $\delta\varepsilon_{ij}$ es despreciable [138].

De esta forma, la dependencia temporal de la luz dispersada puede relacionarse con las fluctuaciones del director y las desviaciones locales del tensor dieléctrico permitidas por la geometría de dispersión.

Como hemos visto en detalle en secciones anteriores, los modos asociados con las fluctuaciones del director son dos modos puramente difusivos. En general, la función de autocorrelación que determina el espectro de dispersión involucra una combinación de estos modos, pero una elección apropiada de la geometría permite desacoplar sus contribuciones.

Por ejemplo, para la geometría mostrada en la Figura 5.2, en donde θ y $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$ denotan el ángulo y el vector de dispersión, respectivamente, la proyección del tensor dieléctrico sobre los vectores de polarización incidente y dispersado resulta ser

$$\delta\varepsilon_{if}(\mathbf{r}, t) = -\varepsilon_a \cos\theta \delta n_y(\mathbf{r}, t), \quad (5.92)$$

según se sigue de (5.91). Tomando en cuenta que para esta geometría $q_y = 0$, la transformada de Fourier de (5.92) adquiere la forma

$$\delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, \omega) = -\varepsilon_a \cos\theta \delta\tilde{n}_1(\mathbf{q}, \omega). \quad (5.93)$$

Sustituyendo (5.93) en la definición del factor de estructura dinámico, Ecs. (3.19) y (3.20), obtenemos

$$S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\varepsilon_a^2 \cos^2 \theta}{(2\pi)^4 \delta_{\mathbf{k}}(0) \delta_{\omega}(0)} \langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{q}, \omega) \delta \tilde{n}_1(-\mathbf{q}, -\omega) \rangle, \quad (5.94)$$

es decir, en esta geometría, únicamente las fluctuaciones transversales del director contribuyen al espectro de dispersión de luz.

Con el propósito de calcular la autocorrelación de las fluctuaciones $\delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega)$ en el estado estacionario, utilizaremos la ecuación reducida (5.47), obtenida mediante la teoría de perturbaciones sobre las escalas temporales. En el espacio $\mathbf{k} - \omega$, esta ecuación adquiere la forma

$$\delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\tilde{\sigma}_{n1}(\mathbf{k}, \omega)}{-i\omega + \omega_{n1}(\mathbf{k})}. \quad (5.95)$$

En esta ecuación, el efecto del gradiente térmico se encuentra implícito en el TFD asociado con la fuerza fluctuante $\tilde{\sigma}_{n1}(\mathbf{k}, \omega)$, la cual está dada por

$$\tilde{\sigma}_{n1} = \frac{1}{k_{\perp}} \left[k_x \tilde{\Upsilon}_y - k_y \tilde{\Upsilon}_x + \frac{1}{2} \frac{(1+\lambda) k_z}{\nu_2 k_{\perp}^2 + \nu_3 k_z^2} \left(k_x k_j \tilde{\Sigma}_{yj} - k_y k_j \tilde{\Sigma}_{xj} \right) \right]. \quad (5.96)$$

En el espacio $\mathbf{k} - \omega$, la versión local de los TFD (5.18)-(5.19) puede escribirse en la forma

$$\begin{aligned} \langle \Sigma_{ij}(\mathbf{k}, \omega) \Sigma_{kl}(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= 2(2\pi)^4 k_B T_o \nu_{ijkl} \delta(\omega + \omega') \\ &\times \left[\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') + iB \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k} + \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k} - \mathbf{p})}{2p} \right] \end{aligned} \quad (5.97)$$

$$\begin{aligned} \langle \Upsilon_i(\mathbf{k}, \omega) \Upsilon_j(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= 2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\gamma_1} \delta_{ij}^{\perp} \delta(\omega + \omega') \\ &\times \left[\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') + iB \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k} + \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k} - \mathbf{p})}{2p} \right], \end{aligned} \quad (5.98)$$

en donde \mathbf{p} es un vector auxiliar paralelo al gradiente de temperatura, es decir, $\mathbf{p} = p \hat{\mathbf{e}}_z$. Para obtener las expresiones (5.97) y (5.98) hemos utilizado el mismo procedimiento que conduce a la expresión (3.11) en el caso de la suspensión de impurezas fuera de equilibrio.

A partir de las ecuaciones (5.94)-(5.98) se observa que el factor de estructura dinámico constará de dos contribuciones,

$$S(\mathbf{q}, \omega) = S^{(eq)}(\mathbf{q}, \omega) + S^{(fd)}(\mathbf{q}, \omega). \quad (5.99)$$

Por un lado, $S^{(eq)}(\mathbf{q}, \omega)$ representa el espectro de dispersión del nemático en ausencia del gradiente térmico, es decir, cuando $B = 0$. Entonces, resulta claro que $S^{(eq)}(\mathbf{q}, \omega)$ puede obtenerse directamente evaluando la expresión (1.204) en $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ y $\mathbf{k}' = -\mathbf{q}$ y sustituyendo el resultado en (5.94), esto conduce a

$$S^{(eq)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\varepsilon_a^2 k_B T_o \cos^2 \theta}{\gamma_1} \frac{\alpha_1(\mathbf{q})}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{q})}, \quad (5.100)$$

en donde la función α_1 está definida por (1.174) y para la geometría considerada en la Figura 5.2 adquiere la forma explícita

$$\alpha_1(\mathbf{q}) = 1 + \left(\frac{1 + \lambda}{2}\right)^2 \frac{\gamma_1 q_z^2}{\nu_2 q_x^2 + \nu_3 q_z^2}. \quad (5.101)$$

Nótese que α_1 no depende de la magnitud del vector \mathbf{q} , sino que está determinado únicamente por el valor del ángulo de dispersión.

Tal como se había discutido previamente, $S^{(eq)}(\mathbf{q}, \omega)$ se incrementa a números de onda pequeños como q^{-4} . Esta dependencia, se debe al decaimiento espacial lento, en la forma de una ley de potencias, de la función de correlación de las fluctuaciones del director, como se demostrará en detalle en el siguiente capítulo.

Por otro lado, $S^{(fd)}(\mathbf{q}, \omega)$ es la contribución al espectro debida al gradiente de temperatura. Esta contribución se origina de la dependencia de la intensidad de los TFD con respecto a la posición en la celda, es decir, de los términos proporcionales a B en las ecuaciones (5.97) y (5.98). La forma explícita de $S^{(fd)}(\mathbf{q}, \omega)$ puede obtenerse siguiendo el procedimiento introducido en la Sección 2.2, para calcular la contribución de no equilibrio al factor de estructura dinámico de la suspensión de impurezas en el solvente nemático, aunque en el caso presente el problema es un poco más laborioso debido a la forma más bien complicada en la que la frecuencia ω_{n1} y los TFD (5.97) y (5.98) dependen de las componentes del vector de onda.

Dicho procedimiento conduce a la siguiente expresión para $S^{(fd)}(\mathbf{q}, \omega)$,

$$S^{(fd)}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\varepsilon_a^2 k_B T_0 \cos^2 \theta}{\gamma_1} \frac{1}{T_0} \left(\frac{dT_{ss}}{dz}\right) \frac{\alpha_1(\mathbf{q}) \xi(\mathbf{q}) \omega q_z}{[\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{q})]^2}, \quad (5.102)$$

donde la función $\xi(\mathbf{q})$ está definida por

$$\xi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\gamma_1} \left[K_3 \alpha_1(\mathbf{q}) + \gamma_1 \nu_2 q_x^2 \frac{K_2 q_x^2 + K_3 q_z^2}{(\nu_2 q_x^2 + \nu_3 q_z^2)^2} \right]. \quad (5.103)$$

Al igual que α_1 , ξ no depende de q y está determinado únicamente por θ . La contribución $S^{(fd)}(\mathbf{q}, \omega)$ es una función impar en la frecuencia y como función de q decae como q^{-5} .

Entonces, en el estado fuera de equilibrio definido por la presencia de un flujo de calor estacionario paralelo al director y para la geometría de dispersión representada en la Figura 5.2, el espectro de dispersión de luz del nemático es

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\varepsilon_a^2 k_B T_0 \cos^2 \theta}{\gamma_1} \frac{\alpha_1(\mathbf{q})}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{q})} \left\{ 1 - \frac{1}{T_0} \left(\frac{dT_{ss}}{dz}\right) \frac{2\omega q_z \xi(\mathbf{q})}{\omega^2 + \omega_1^2(\mathbf{q})} \right\}. \quad (5.104)$$

Por lo tanto, cerca de equilibrio, el gradiente de temperatura introduce una asimetría en el espectro, debido a la cual la altura de éste se incrementa y la posición de su máximo se recorre de manera proporcional al gradiente. Este efecto es, de hecho, formalmente el mismo que el encontrado para la contribución de la inhomogeneidad del TFD, en el caso del factor de

estructura dinámico de la suspensión fuera de equilibrio en el solvente nemático, estudiado en el Capítulo 3.

Para un vector de onda fijo, definimos el factor de estructura normalizado, $\bar{S}(\omega_o)$, mediante

$$\bar{S}(\omega_o) = \frac{S(\mathbf{q}, \omega)}{S^{(eq)}(\mathbf{q}, 0)} = \frac{1}{1 + \omega_o^2} \left\{ 1 - \beta \frac{2A\omega_o}{1 + \omega_o^2} \right\}, \quad (5.105)$$

en donde $A = q_z \xi(\mathbf{q}) / \omega_1(\mathbf{q}) d$, y hemos introducido una frecuencia normalizada, ω_o , definida por

$$\omega_o = \frac{\omega}{\omega_{n1}(\mathbf{q})}, \quad (5.106)$$

mientras que β es el gradiente de temperatura normalizado dado por la Ec. (5.6).

En equilibrio, (5.105) se reduce a

$$\bar{S}^{(eq)}(\omega_o) = \frac{1}{1 + \omega_o^2}. \quad (5.107)$$

En la Figura 5.3 se comparan $\bar{S}(\omega_o)$ y $\bar{S}^{(eq)}(\omega_o)$, utilizando valores para el gradiente normalizado $\beta = 0.5$, el vector de onda incidente $q_1 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y el ángulo de dispersión $\theta \sim 0.1^\circ$, así como valores típicos para los parámetros materiales involucrados.

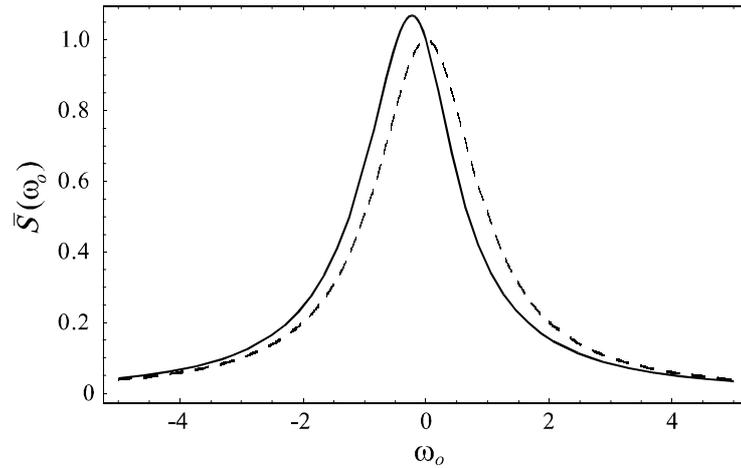


Figura 5.3: Espectro de dispersión de luz del nemático en equilibrio (línea discontinua) y en presencia del gradiente de temperatura (línea continua). La geometría de dispersión asociada corresponde a la de la Fig. 5.2, con $\theta = 0.1^\circ$.

El incremento en la altura del espectro es aproximadamente de 7%, mientras que el cambio en el ancho a la altura media es de -4% , aproximadamente. Como hemos señalado en detalle en

[109], la posible detección de este efecto, dependerá de los valores del gradiente de temperatura que puedan alcanzarse experimentalmente.

Para finalizar, resumiremos los principales resultados obtenidos en este capítulo. Primero, hemos mostrado que la teoría de perturbaciones en las escalas temporales puede extenderse para simplificar el análisis de las fluctuaciones en un nemático termotrópico en un estado estacionario fuera de equilibrio inducido por un gradiente térmico. Esto nos ha permitido calcular los modos hidrodinámicos del nemático fuera de equilibrio y los efectos que el gradiente térmico produce sobre su espectro de dispersión de luz.

En el capítulo siguiente, utilizaremos la teoría desarrollada en las Secciones 5.1 y 5.2, con el objetivo de describir el comportamiento espacial de las funciones de correlación hidrodinámicas del nemático termotrópico alrededor del estado estacionario fuera de equilibrio inducido por el gradiente de temperatura.

Capítulo 6

Funciones de Correlación de Largo Alcance

En los fluidos simples en estados de equilibrio termodinámico, las funciones de correlación estáticas, es decir, las funciones de correlación a tiempos iguales, siempre son de corto alcance espacial; excepto en la vecindad de un punto crítico o de una inestabilidad hidrodinámica. Por otro lado, en un estado estacionario fuera de equilibrio, éstas funciones de correlación adquieren largo alcance espacial de manera genérica, es decir, para cualquier valor de los parámetros que caracterizan el estado del sistema [12], [19], [41]-[43].

Como hemos discutido en detalle en la Introducción, después de un número creciente de predicciones teóricas y evidencias experimentales, se ha planteado en la literatura la conjetura de que este comportamiento debe observarse también en cualquier sistema fuera de equilibrio [45], [46]. Sin embargo, hasta la fecha, se han formulado muy pocos modelos de sistemas físicos específicos fuera de equilibrio cuyas correlaciones exhiben largo alcance espacial.

En este contexto, el sistema físico más estudiado es el de un fluido simple sujeto a un gradiente térmico estacionario. Recientemente, Ortiz de Zárate y Sengers [52], han identificado dos mecanismos físicos diferentes, a través de los cuales el gradiente genera correlaciones de largo alcance en este sistema: uno es la existencia de acoplamientos entre los campos fluctuantes; el otro es la variación espacial de la magnitud de las fuerzas estocásticas, la cual resulta, en última instancia, de la inhomogeneidad del sistema en presencia del gradiente térmico.

En la Ref. [52], los autores han utilizado la aproximación de Bousinesq [137], y el formalismo de la HF, para evaluar la contribución de ambos mecanismos, imponiendo condiciones de frontera sobre las fluctuaciones, tales que estas se anulan en las placas que confinan al fluido.

Los resultados de este análisis permiten concluir que, si bien existen correlaciones de largo alcance debidas a la inhomogeneidad del sistema, éstas son despreciables frente a las correlaciones de largo alcance que resultan del acoplamiento de los campos fluctuantes, las cuales superan en magnitud a las primeras por un factor de 10^{13} , si se toman valores típicos de los parámetros involucrados.

Un problema abierto consiste en investigar la posible generalidad de este resultado con-

cerniente a los mecanismos físicos que generan el largo alcance en las funciones de correlación. Por ejemplo, una pregunta de interés físico es si estos resultados, válidos para fluidos isotrópicos, pueden generalizarse a fluidos complejos y en particular, a un cristal líquido nemático. Además, podríamos preguntarnos si el tamaño finito del sistema juega un papel fundamental o no, en el predominio del mecanismo de acoplamiento de modos sobre el de la inhomogeneidad del sistema.

Este capítulo constituye, hasta donde sabemos, el primer intento de estudiar teóricamente, el comportamiento espacial de las funciones de correlación de un cristal líquido nemático en el estado estacionario inducido por el gradiente térmico descrito en detalle en el capítulo anterior.

Específicamente, utilizando el formalismo de la HF para un nemático fuera de equilibrio, estudiaremos la dependencia espacial de las correlaciones de las fluctuaciones orientacionales y de las variables semilentas.

En el caso orientacional, se demostrará que las correlaciones exhiben largo alcance tanto en equilibrio como en el estado estacionario.

En el caso de las variables semilentas, se demostrará que únicamente exhiben largo alcance en el estado estacionario, se identificarán los mecanismos físicos responsables de generar el largo alcance y se comparará su importancia relativa.

6.1 Alcance Espacial de las Funciones de Correlación en Equilibrio

En esta sección utilizaremos las ecuaciones dinámicas reducidas (5.47), (5.50), (5.72) y (5.74) encontradas en el Capítulo anterior, para estudiar el comportamiento espacial de las funciones de correlación de las fluctuaciones térmicas en el nemático termotrópico en equilibrio.

6.1.1 Funciones de Correlación Orientacionales

De acuerdo con las ecuaciones reducidas (5.47) y (5.50), las funciones de correlación de las fluctuaciones en el director pueden escribirse formalmente como

$$\langle \delta \tilde{n}_\mu(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_\mu(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \frac{\langle \tilde{\sigma}_{n\mu}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{n\mu}(\mathbf{k}', \omega') \rangle}{[-i\omega + \omega_{n\mu}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{n\mu}(\mathbf{k}')]}, \quad \mu = \begin{cases} 1 & \text{transversal} \\ 3 & \text{longitudinal} \end{cases} \quad (6.1)$$

en donde la presencia del índice repetido μ no implica una suma.

Las correlaciones $\langle \tilde{\sigma}_{n\mu}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{n\mu}(\mathbf{k}', \omega') \rangle$, es decir, los TFD asociados con las fuerzas estocásticas $\tilde{\sigma}_{n1}$ y $\tilde{\sigma}_{n3}$, pueden obtenerse a partir de las definiciones (5.49) y (5.73) y de los TFD que, a su vez, obedecen los ruidos originales Σ_{ij} y Υ_i .

El comportamiento espacial de las funciones de correlación orientacionales se obtiene a través de la doble transformada de Fourier inversa

$$\langle \delta n_\mu(\mathbf{r}, t) \delta n_\mu(\mathbf{r}', t') \rangle = \frac{1}{(2\pi)^8} \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\omega d\omega' e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}' - \omega t - \omega' t')} \langle \delta \tilde{n}_\mu(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_\mu(\mathbf{k}', \omega') \rangle, \quad (6.2)$$

tomando el límite cuando $t' \rightarrow t$.

Debido a que el cálculo de la integral involucrada en (6.2) es completamente análogo en los casos transversal y longitudinal, aquí describiremos únicamente el procedimiento que se sigue para evaluar $\langle \delta n_1(\mathbf{r}, t) \delta n_1(\mathbf{r}', t') \rangle$.

En la sección 1.4.2 hemos demostrado que en equilibrio, en el caso transversal, $\mu = 1$, la ecuación (6.1) se reduce a (1.204), la cual, por comodidad, será escrita nuevamente aquí,

$$\langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle = -2 (2\pi)^4 k_B T_o \frac{1}{\gamma_1} \frac{\alpha_1(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{k})} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \quad (6.3)$$

Insertando este resultado en (6.2) e integrando sobre las coordenadas \mathbf{k}' y ω' , se obtiene

$$\langle \delta n_1(\mathbf{r}, t) \delta n_1(\mathbf{r}', t') \rangle = -\frac{2k_B T_o}{(2\pi)^4 \gamma_1} \int d\mathbf{k} d\omega e^{i[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \omega(t - t')]} \frac{\alpha_1(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{k})} \quad (6.4)$$

Utilizando el resultado general

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega\tau}}{\omega^2 + a^2} = \frac{\pi}{a} e^{-a|\tau|}, \quad (6.5)$$

válido para una constante a real y positiva, la expresión (6.4) adquiere la forma

$$\langle \delta n_1(\mathbf{r}, t) \delta n_1(\mathbf{r}', t') \rangle = -\frac{k_B T_o}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \omega_{n1}(\mathbf{k})|t - t'|}}{K_2 k_{\perp}^2 + K_3 k_z^2}. \quad (6.6)$$

Ahora bien, el comportamiento espacial de las fluctuaciones se obtiene evaluando la correlación entre dos puntos distintos, \mathbf{r} y \mathbf{r}' , en dos tiempos, t' y t , muy cercanos entre sí, es decir, en el límite cuando $t' = t$. En general, basta considerar dos puntos muy separados, en comparación con la distancia característica en la que decaen las fluctuaciones. Este límite se expresa mediante la desigualdad

$$\frac{K}{\nu} |t - t'| \ll |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2, \quad (6.7)$$

en donde, como es usual,

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2. \quad (6.8)$$

En este caso, (6.6) se reduce a

$$\langle \delta n_1(\mathbf{r}, t) \delta n_1(\mathbf{r}', t) \rangle = -\frac{k_B T_o}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{K_2 k_{\perp}^2 + K_3 k_z^2}. \quad (6.9)$$

Finalmente, mediante un simple cambio de variables y utilizando

$$\int d\mathbf{q} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{s}-\mathbf{s}')}}{q^2} = \frac{2\pi^2}{|\mathbf{s}-\mathbf{s}'|}, \quad (6.10)$$

obtenemos

$$\langle \delta n_1(\mathbf{r}, t) \delta n_1(\mathbf{r}', t) \rangle = -\frac{k_B T_o}{4\pi (K_2 K_3)^{1/2}} \frac{1}{\left[|\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}'_\perp|^2 + \frac{K_2}{K_3} (z - z')^2 \right]^{1/2}}, \quad (6.11)$$

donde hemos introducido la notación

$$|\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}'_\perp|^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2. \quad (6.12)$$

De manera completamente análoga puede obtenerse la función de correlación estática entre las componentes longitudinales de las fluctuaciones del director,

$$\langle \delta n_3(\mathbf{r}, t) \delta n_3(\mathbf{r}', t) \rangle = -\frac{k_B T_{ss}(z)}{4\pi (K_1 - K_3)} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{(K_3/K_1)^{1/2}}{\left[|\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}'_\perp|^2 + \frac{K_1}{K_3} (z - z')^2 \right]^{1/2}} \right\}. \quad (6.13)$$

Por lo tanto, en equilibrio, las funciones de correlación de las fluctuaciones del director son de largo alcance, es decir, exhiben un decaimiento espacial algebraico, específicamente, en la forma de una ley de potencias $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$, pero anisotrópica, tal como cabría esperar debido la simetría uniaxial del nemático.

Este decaimiento lento de las correlaciones en la orientación es el responsable de la intensa dispersión de luz producida por los cristales líquidos, la cual guarda una similitud en muchos aspectos con la opalescencia crítica, es decir, con la dispersión de luz en un fluido simple cerca de un punto crítico, en donde las fluctuaciones en la densidad exhiben correlaciones de largo alcance que decaen como [138], [139],

$$\langle \delta \rho(\mathbf{r}, t) \delta \rho(\mathbf{r}', t) \rangle \sim \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{1+\zeta}}, \quad \text{con } \zeta \cong 0.04. \quad (6.14)$$

Desde el punto de vista intuitivo, el orden de largo alcance exhibido por las fluctuaciones en la orientación, es compatible con la imagen pictórica de la estructura microscópica de los nemáticos termotrópicos, en donde es de esperarse que las fluctuaciones en la orientación que ocurren en un punto \mathbf{r} , puedan afectar la orientación en un punto distinto \mathbf{r}' . El largo alcance de las correlaciones orientacionales contrasta fuertemente con el comportamiento del resto de las correlaciones hidrodinámicas, las cuales, tienen únicamente un alcance microscópico, como se demostrará a continuación.

El signo negativo que aparece en el lado derecho de las ecuaciones (6.11) y (6.13) se origina de nuestras definiciones para las componentes transversales y longitudinales (1.135)-(1.137).

Consideremos, por ejemplo, el caso particular de la componente longitudinal δn_3 , cuya definición (1.142), escribiremos nuevamente aquí de la siguiente manera:

$$ik\delta\tilde{n}_3(\mathbf{k}, \omega) = i\mathbf{k} \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{k}, \omega). \quad (6.15)$$

En el espacio $\mathbf{r} - t$, la función que aparece en el lado derecho de la expresión anterior es justamente $\nabla \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}, t)$. Entonces, dado que la divergencia de $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}, t)$ es una cantidad con significado físico, se justifica la aparición del signo negativo en la correlación de $\delta n_3(\mathbf{r}, t)$, pues

$$\langle \nabla \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}, t) \nabla \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}', t') \rangle \sim - \langle \delta n_3(\mathbf{r}, t) \delta n_3(\mathbf{r}', t') \rangle. \quad (6.16)$$

Un argumento similar puede utilizarse en el caso de la componente transversal δn_1 , la cual puede relacionarse con la componente z del rotacional de $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}, t)$, mediante

$$\langle [\nabla \times \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}, t)]_z [\nabla \times \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}', t')]_z \rangle \sim - \langle \delta n_1(\mathbf{r}, t) \delta n_1(\mathbf{r}', t') \rangle.$$

6.1.2 Funciones de Correlación de las Variables Semilentas

Como hemos visto en detalle en secciones anteriores, la dinámica de las variables semilentas $\delta\tilde{v}_1$, $\delta\tilde{v}_2$ y $\delta\tilde{T}$, la cual está descrita por las ecuaciones (5.72) y (5.74) se reduce, en el caso de equilibrio, a

$$\delta\tilde{v}_\mu(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\tilde{\sigma}_{v\mu}(\mathbf{k}, \omega)}{-i\omega + \omega_{v\mu}(\mathbf{k})}, \quad \mu = \begin{cases} 1 \text{ transversal} \\ 2 \text{ longitudinal} \end{cases} \quad (6.17)$$

y

$$\delta\tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}, \omega)}{-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})}, \quad (6.18)$$

donde las fuerzas estocásticas, $\tilde{\sigma}_{v1}(\mathbf{k}, \omega)$, $\tilde{\sigma}_{v2}(\mathbf{k}, \omega)$ y $\tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}, \omega)$, están definidas como una combinación lineal de las fluctuaciones en el tensor de esfuerzos y el flujo de calor, mediante las ecuaciones (2.90)-(2.92).

Las funciones de correlación asociadas con (6.17) y (6.18), son las ecuaciones (2.93), (2.95) y (2.96), las cuales serán escritas nuevamente aquí,

$$\langle \delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle = -2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\rho_o} \frac{\omega_{v1}(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{v1}^2(\mathbf{k})} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (6.19)$$

$$\langle \delta\tilde{v}_2(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_2(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\rho_o} \frac{\omega_{v2}(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{v2}^2(\mathbf{k})} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \quad (6.20)$$

$$\langle \delta\tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o^2}{\rho_o c_p} \frac{\omega_T(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_T^2(\mathbf{k})} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \quad (6.21)$$

Consideremos primero el caso de las componentes transversales de la velocidad, $\delta\tilde{v}_1$. En el espacio $\mathbf{r} - t$, la autocorrelación de esta variable está dada por

$$\langle \delta v_1(\mathbf{r}, t) \delta v_1(\mathbf{r}', t') \rangle = \frac{1}{(2\pi)^8} \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\omega d\omega' e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}' - \omega t - \omega' t')} \langle \delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle, \quad (6.22)$$

la cual, utilizando (6.19) e integrando sobre \mathbf{k}' y ω' , se reduce a

$$\begin{aligned}\langle \delta v_1(\mathbf{r}, t) \delta v_1(\mathbf{r}', t') \rangle &= -\frac{2}{(2\pi)^4} \frac{k_B T_o}{\rho_o} \int d\mathbf{k} d\omega e^{i[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \omega(t - t')]} \frac{\omega_{v1}(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{v1}^2(\mathbf{k})} \\ &= -\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{k_B T_o}{\rho_o} \int d\mathbf{k} e^{i[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \omega_{v1}(\mathbf{k})|t - t'|]},\end{aligned}\quad (6.23)$$

en donde también hemos utilizado (6.5).

Ahora bien, la correlación estática o a tiempos iguales se obtiene en el límite de tiempos $|t - t'|$ pequeños, o bien, de distancias grandes $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Dicho límite se expresa en este caso por la condición

$$\frac{\nu}{\rho} |t - t'| \ll |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2, \quad (6.24)$$

bajo la cual, (6.23) adquiere la forma

$$\langle \delta v_1(\mathbf{r}, t) \delta v_1(\mathbf{r}', t) \rangle = -\frac{k_B T_o}{\rho_o} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.25)$$

Análogamente, puede mostrarse que

$$\langle \delta v_2(\mathbf{r}, t) \delta v_2(\mathbf{r}', t) \rangle = \frac{k_B T_o}{\rho_o} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.26)$$

y

$$\langle \delta T(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}', t) \rangle = \frac{k_B T_o}{\rho_o c_p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.27)$$

La presencia de $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ en las Ecs. (6.25)-(6.27), implica que las funciones de correlación de las variables semilentas son de alcance microscópico, es decir, que una fluctuación que ocurre en el punto \mathbf{r} , no guarda ninguna correspondencia con el valor de la fluctuación en un punto distinto \mathbf{r}' .

Las correlaciones tienen la misma forma que las correspondientes a un fluido isotrópico, lo cual muestra que el comportamiento espacial de las fluctuaciones en la velocidad y la temperatura es muy similar en un cristal líquido nemático y en un fluido isotrópico. Como se demostrará en detalle más adelante, este comportamiento de corto alcance se modifica drásticamente debido a la presencia del gradiente de temperatura externo.

6.2 Alcance Espacial de las Funciones de Correlación Fuera de Equilibrio

En el estado estacionario fuera de equilibrio, tanto las correlaciones orientacionales como las asociadas con las variables semilentas se modifican. Esto se demostrará en detalle en las subsecciones siguientes.

6.2.1 Funciones de Correlación Orientacionales

Como en el caso de equilibrio, discutiremos en detalle únicamente el caso de las componentes transversales, pues el longitudinal es completamente análogo.

De acuerdo con nuestro modelo, la estructura formal de las ecuaciones dinámicas asociadas a las fluctuaciones en las componentes transversales del director es formalmente la misma tanto en equilibrio como en el caso estacionario. Sin embargo, en el último caso se encuentra implícito el hecho de que los TFD que obedecen los esfuerzos y cuasicorrientes fluctuantes son espacialmente inhomogéneos, es decir, su intensidad cambia como función de la altura en la celda. Nuestro interés consiste en estudiar las consecuencias que este hecho tiene sobre el alcance de las funciones de correlación orientacionales.

Con este propósito resultará conveniente escribir estos TFD en la forma

$$\langle \Sigma_{ij}(\mathbf{k}, \omega) \Sigma_{kl}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 k_B T_o \nu_{ijkl} \delta(\omega + \omega') \left(1 + iB \frac{\partial}{\partial k_z} \right) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'), \quad (6.28)$$

$$\langle \Upsilon_i(\mathbf{k}, \omega) \Upsilon_j(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\gamma_1} \delta_{ij}^\perp \delta(\omega + \omega') \left(1 + iB \frac{\partial}{\partial k_z} \right) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'), \quad (6.29)$$

la cual se obtiene directamente de (5.97) y (5.98).

En el caso general, el comportamiento espacio-temporal de las correlaciones orientacionales pueden, en principio, obtenerse mediante (6.2), siempre y cuando se conozca la forma de la correlación en el espacio de Fourier. En nuestro caso, esta expresión está dada por

$$\langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \frac{\langle \tilde{\sigma}_{n1}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{n1}(\mathbf{k}', \omega') \rangle}{[-i\omega + \omega_{n1}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{n1}(\mathbf{k}')]}. \quad (6.30)$$

Utilizando la forma explícita de la fuerza fluctuante $\tilde{\sigma}_{n1}(\mathbf{k}, \omega)$, Ec. (5.96), en términos de $\tilde{\Sigma}_{ij}$ y $\tilde{\Upsilon}_i$, y los TDF (6.28)-(6.29), resulta que la correlación (6.30) puede escribirse en la forma compacta

$$\langle \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 k_B T_o f_1(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega') \delta(\omega + \omega') \left(1 + iB \frac{\partial}{\partial k_z} \right) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'), \quad (6.31)$$

en donde la función $f_1(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega')$ está definida como

$$f_1(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega') = \frac{1}{k_\perp k'_\perp} \frac{1}{[-i\omega + \omega_{n1}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{n1}(\mathbf{k}')]} \left[\frac{k_x k'_x + k_y k'_y}{\gamma_1} + \left(\frac{1 + \lambda}{2} \right)^2 k_z k'_z \right. \\ \left. \times \frac{(k_x k_i k'_x k'_j \nu_{yij} - k_x k_i k'_y k'_j \nu_{yix} - k_y k_i k'_x k'_j \nu_{xij} + k_y k_i k'_y k'_j \nu_{xix})}{(\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2) (\nu_2 k'_\perp^2 + \nu_3 k'_z^2)} \right]. \quad (6.32)$$

Debe señalarse que $f_1(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega')$ satisface

$$f_1(\mathbf{k}, \omega; -\mathbf{k}, -\omega) = -\frac{1}{\gamma_1} \frac{\alpha_1(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{k})}. \quad (6.33)$$

Sustituyendo (6.31) en (6.2) e integrando por partes el término que contiene la derivada de la función $\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}')$, se obtiene

$$\langle \delta n_1(\mathbf{r}, t) \delta n_1(\mathbf{r}', t') \rangle = -\frac{2k_B T_o}{(2\pi)^4 \gamma_1} (1 + Bz) \int d\mathbf{k} d\omega e^{i[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \omega(t - t')]} \frac{\alpha_1(\mathbf{k})}{\omega^2 + \omega_{n1}^2(\mathbf{k})} + X_{11}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t'), \quad (6.34)$$

en donde también hemos utilizado (6.33) y, con el propósito de simplificar la discusión posterior, hemos definido

$$X_{11}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -\frac{2iBk_B T_o}{(2\pi)^4} \int d\mathbf{k} d\omega e^{i[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \omega(t - t')]} \left[\frac{\partial}{\partial k_z} f_1(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', -\omega) \right]_{\mathbf{k}' = -\mathbf{k}}. \quad (6.35)$$

Al comparar (6.34) con (6.4), observamos que el primer término en el lado derecho de (6.34), representa una contribución análoga a la correlación en equilibrio, pero en la cual, la temperatura T_o debe sustituirse por la temperatura en el estado estacionario a la altura z , $T_{ss}(z) = T_o(1 + Bz)$. En otras palabras, el primer término en el lado derecho de (6.34) constituye la versión local de la función de autocorrelación en equilibrio de $\delta n_1(\mathbf{r}, t)$. Se sigue entonces que

$$\langle \delta n_1(\mathbf{r}, t) \delta n_1(\mathbf{r}', t) \rangle = -\frac{k_B T_{ss}(z)}{4\pi (K_2 K_3)^{1/2}} \frac{1}{\left[|\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}'_\perp|^2 + \frac{K_2}{K_3} (z - z')^2 \right]^{1/2}} + X_{11}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t). \quad (6.36)$$

Calculando explícitamente el integrando involucrado en (6.35) y utilizando el resultado

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega\tau}}{(\omega^2 + a^2)^2} = \frac{\pi}{2a^3} [1 + a|\tau|] e^{-a|\tau|}, \quad (6.37)$$

se obtiene

$$X_{11}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -\frac{ik_B T_o B}{(2\pi)^3 \gamma_1} \int d\mathbf{k} k_z \left[-\frac{\gamma_1 K_3}{(K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2)^2} - 2|t - t'| b_1(\mathbf{k}) \right] e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - |t - t'| \omega_{n1}(\mathbf{k})}, \quad (6.38)$$

en donde hemos considerado $t' > t$ e introducido la definición

$$b_1(\mathbf{k}) = \left(\frac{1 + \lambda}{2} \right)^2 \frac{\gamma_1 \nu_2 k_\perp^2}{(\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2)^2} + \frac{K_3}{K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2} \left[1 + \frac{1}{4} \frac{\gamma_1 (1 + \lambda)^2 k_z^2}{\nu_2 k_\perp^2 + \nu_3 k_z^2} \right]. \quad (6.39)$$

A partir de la Ec. (6.38) puede encontrarse el comportamiento asintótico de $X_{11}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$

en el límite cuando $t' \rightarrow t$, correspondiente a la correlación a tiempos iguales. Específicamente,

$$\begin{aligned}
X_{11}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t) &= \frac{ik_B T_o B}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{K_3 k_z}{(K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2)^2} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\
&= -\frac{ik_B T_o B}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{\partial}{\partial k_z} \left[\frac{1}{K_2 k_\perp^2 + K_3 k_z^2} \right] e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\
&= -\frac{k_B T_o B}{8\pi (K_2 K_3)^{1/2}} \frac{z - z'}{\left[|\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}'_\perp|^2 + \frac{K_2}{K_3} (z - z')^2 \right]^{1/2}}, \tag{6.40}
\end{aligned}$$

donde hemos utilizado la propiedad usual de la transformada de Fourier de la derivada de un campo.

Por lo tanto, insertando (6.40) en (6.36), se llega a la expresión final para la función de correlación estática de las componentes transversales de la velocidad, la cual puede escribirse en la forma

$$\begin{aligned}
\langle \delta n_1(\mathbf{r}, t) \delta n_1(\mathbf{r}', t) \rangle &= -\frac{k_B T_{ss}(z)}{4\pi (K_2 K_3)^{1/2}} \frac{1}{\left[|\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}'_\perp|^2 + \frac{K_2}{K_3} (z - z')^2 \right]^{1/2}} \\
&\quad \times \left[1 + \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \frac{z - z'}{2T_{ss}(z)} \right]. \tag{6.41}
\end{aligned}$$

De manera completamente análoga puede obtenerse la autocorrelación de las fluctuaciones longitudinales del director,

$$\begin{aligned}
\langle \delta n_3(\mathbf{r}, t) \delta n_3(\mathbf{r}', t) \rangle &= -\frac{k_B T_{ss}(z)}{4\pi (K_1 - K_3)} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{(K_3/K_1)^{1/2}}{\left[|\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}'_\perp|^2 + \frac{K_1}{K_3} (z - z')^2 \right]^{1/2}} \right\} \\
&\quad \times \left[1 + \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \frac{z - z'}{2T_{ss}(z)} \right]. \tag{6.42}
\end{aligned}$$

Nótese que en ambos casos se recupera la correlación en equilibrio haciendo $(dT_{ss}/dz) = 0$, con lo cual $T_{ss}(z) = T_o$.

En el estado estacionario fuera de equilibrio, el comportamiento de las correlaciones en las fluctuaciones de director se ve modificado por la presencia de un término proporcional al gradiente de temperatura. Para estudiar la naturaleza de dicho término, consideraremos la correlación entre una fluctuación transversal del director que se produce en el origen, $\mathbf{r} = 0$, y otra producida a lo largo del eje z , $\mathbf{r}' = z' \hat{\mathbf{e}}_z$. En este caso, (6.41) se reduce a

$$\langle \delta n_1(0, t) \delta n_1(z' \hat{\mathbf{e}}_z, t) \rangle = -\frac{k_B T_o}{4\pi K_2} \frac{1}{|z'|} \left[1 - \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \frac{z'}{2T_o} \right]. \tag{6.43}$$

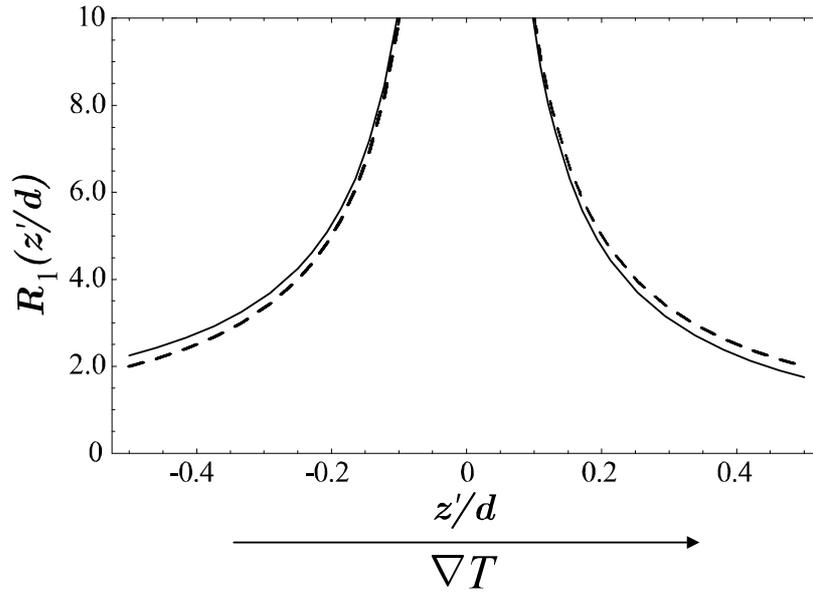


Figura 6.1: Función de correlación normalizada R_1 , para $\mathbf{r} = 0$, $\mathbf{r}' = z'\hat{\mathbf{e}}_z$, en función de la distancia normalizada, z'/d . La línea discontinua corresponde al caso de equilibrio. La línea continua corresponde al caso fuera de equilibrio con un valor del gradiente térmico normalizado $\beta = 0.5$.

A partir de esta ecuación, resulta claro que el segundo término entre corchetes no decrece con la distancia, sin embargo, provoca que la correlación disminuya en la dirección en la que la temperatura aumenta y viceversa.

Entonces, podemos concluir que en el estado estacionario, las funciones de correlación orientacionales poseen un término que se comporta como $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^0$, es decir, que no decrece, en la dirección del gradiente [109].

En la Figura 6.1 se ilustra este efecto, utilizando la correlación estática normalizada

$$R_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{4\pi d (K_2 K_3)^{1/2}}{k_B T_o} |\langle \delta n_1(\mathbf{r}, t) \delta n_1(\mathbf{r}', t) \rangle| \quad (6.44)$$

con $\mathbf{r} = 0$, $\mathbf{r}' = z'\hat{\mathbf{e}}_z$ y en términos de la distancia normalizada, z'/d , y del gradiente térmico normalizado, $\beta = dT_o^{-1}(dT_{ss}/dz)$, para $\beta = 0.5$. Se observa que en el estado estacionario la función de correlación es espacialmente asimétrica y, comparada con su valor en equilibrio, decrece en la dirección en la que la temperatura aumenta y crece en la dirección opuesta.

Las funciones de correlación del director son las que más representan la naturaleza anisotrópica y con orden orientacional de la fase nemática. Si bien, cabría esperar desde un principio que éstas exhiban largo alcance espacial, no es trivial obtener la forma explícita de su decaimiento

a partir de las ecuaciones linearizadas fluctuantes (5.20)-(5.26), como se ha ilustrado a lo largo de la última parte de esta tesis.

El análisis que hemos realizado en esta sección, acerca de cómo afecta un gradiente de temperatura externo al orden orientacional de largo alcance en un nemático fue presentado por primera vez por nosotros en la Ref. [109].

Para concluir con el análisis del comportamiento espacial de las funciones de correlación orientacionales, se graficará la autocorrelación normalizada $R_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, para el caso en el que ocurre una fluctuación en el centro de la celda nemática, $\mathbf{r} = 0$, y se observa el comportamiento en un punto arbitrario dentro de la misma, \mathbf{r}' . La Figura 6.2.a) muestra el decaimiento algebraico y anisotrópico de $R_1(0, \mathbf{r}'/d)$ cuando el nemático está en equilibrio ($\nabla T = 0$), como función de las coordenadas normalizadas $|\mathbf{r}'_{\perp}|/d$ y z'/d . En la Figura 6.2.b) se muestra el efecto de un gradiente térmico que apunta en la dirección positiva del eje z . Claramente, la correlación aumenta en la dirección de la temperatura disminuye y decrece en la dirección en la que la temperatura aumenta. Con el propósito de resaltar el efecto del gradiente térmico, en esta gráfica hemos considerado $\beta = 1.5$.

6.2.2 Funciones de Correlación de las Variables Semilentas

En equilibrio, las correlaciones de las variables semilentas son de corto alcance. En esta sección demostraremos que en el estado estacionario fuera de equilibrio, estas correlaciones exhiben largo alcance. Además, se estudiarán los mecanismos físicos mediante los cuales se produce el largo alcance en estas correlaciones.

En el estado estacionario, las variables semilentas longitudinales, $\delta\hat{v}_2$ y $\delta\hat{T}$, obedecen las ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta\hat{v}_2 \\ \delta\hat{T} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \omega_{v2}(\mathbf{k}) & -\frac{k_{\perp}}{k}\alpha g \\ \frac{k_{\perp}}{k} \left(\frac{dT_{ss}}{dz}\right) & \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\hat{v}_2 \\ \delta\hat{T} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_{v2} \\ \hat{\sigma}_T \end{pmatrix}, \quad (6.45)$$

en donde las fuerzas estocásticas están dadas por

$$\hat{\sigma}_{v2} = \frac{i}{\rho k_{\perp}} \left(k k_i \hat{\Sigma}_{zi} - \frac{k_z}{k} k_i k_j \hat{\Sigma}_{ij} \right), \quad (6.46)$$

$$\hat{\sigma}_T = \frac{i}{\rho c_p} k_i \hat{Q}_i. \quad (6.47)$$

La ecuación (6.45) es válida en la escala de tiempos intermedios $\nu/Kk^2 \ll \tau \ll 1/c_s k$.

Con el propósito de hacer contacto más adelante con el caso isotrópico estudiado por Schmitz y Cohen en [41]-[43], introduciremos la siguiente aproximación que será apropiada en la escala de tiempos en donde (6.45) es válida. De las definiciones para las componentes transversales y longitudinales de los campos (1.135)-(1.137), se sigue que

$$\delta\hat{v}_2 = \frac{1}{k_{\perp}} (k\delta\hat{v}_z - k_z\delta\hat{v}_3), \quad (6.48)$$

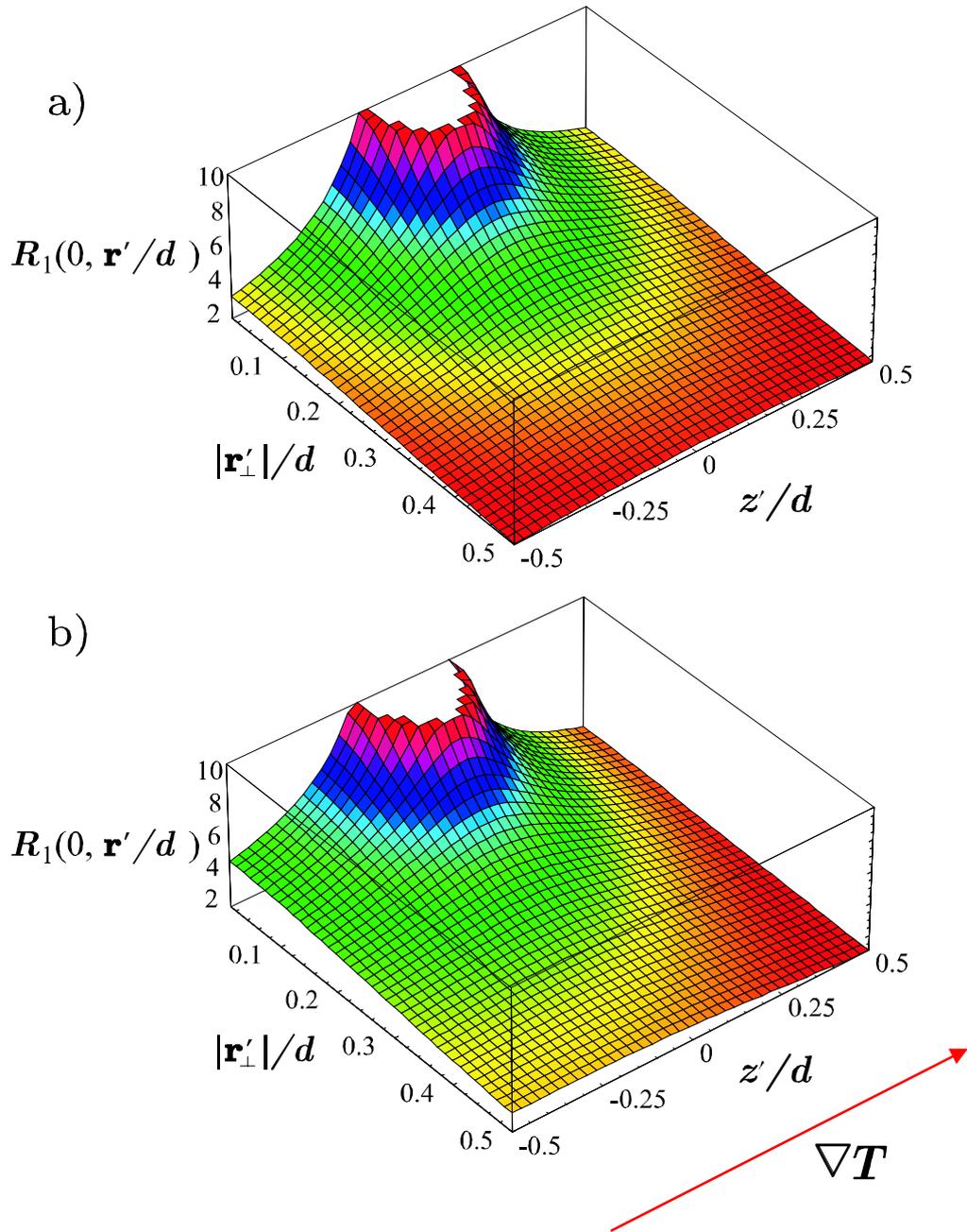


Figura 6.2: Autocorrelación normalizada $R_1(0, \mathbf{r}'/d)$ como función de las coordenadas normalizadas $|\mathbf{r}'_{\perp}|/d$ y z'/d . a) Corresponde al caso de equilibrio ($\nabla T = 0$). b) Corresponde al caso estacionario inducido por un gradiente térmico que apunta en la dirección positiva del eje z .

pero en la escala intermedia, la variable rápida $\delta\hat{v}_3$ promedia cero y puede despreciarse, en consecuencia

$$\delta\hat{v}_2 \simeq \frac{k}{k_\perp} \delta\hat{v}_z. \quad (6.49)$$

En términos de $\delta\hat{v}_z$, la Ec. (6.45) adquiere la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta\hat{v}_z \\ \delta\hat{T} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \omega_{v2}(\mathbf{k}) & - \left(\frac{k_\perp}{k}\right)^2 \alpha g \\ \left(\frac{dT_{ss}}{dz}\right) & \omega_T(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\hat{v}_z \\ \delta\hat{T} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_{vz} \\ \hat{\sigma}_T \end{pmatrix}, \quad (6.50)$$

en donde

$$\hat{\sigma}_{vz} = \frac{i}{\rho} \left(k_i \hat{\Sigma}_{zi} - \frac{k_z}{k^2} k_i k_j \hat{\Sigma}_{ij} \right). \quad (6.51)$$

De hecho, la Ec. (6.50) es la misma que la que se obtendría al aplicar directamente el formalismo de la HF en las ecuaciones nematodinámicas en la aproximación de Bousinesq [80], [140], y se reduce apropiadamente al caso isotrópico estudiado en las Refs. [41] y [42], al hacer $\omega_{v2}(\mathbf{k}) = \nu k^2 / \rho$ y $\omega_T(\mathbf{k}) = D^T k^2$.

Desde el punto de vista físico, (6.50) sugiere que el gradiente de temperatura podría afectar el comportamiento de las funciones de correlación de $\delta\hat{v}_z$ y $\delta\hat{T}$ mediante dos mecanismos. El primer mecanismo se encuentra explícito en (6.50) y consiste en el acoplamiento entre $\delta\hat{v}_z$ y $\delta\hat{T}$ generado por (dT_{ss}/dz) . El segundo mecanismo se encuentra implícito en los TFD que satisfacen las fuerzas fluctuantes $\hat{\sigma}_{vz}$ y $\hat{\sigma}_T$, los cuales hemos supuesto que son espacialmente inhomogéneos debido a la presencia del gradiente.

Esta situación es similar a la que se encuentra al estudiar las funciones de correlación asociadas con las mismas variables en un fluido simple sujeto a un gradiente de temperatura [52]. En ese caso, es posible escribir la funciones de correlación como la suma de dos contribuciones, una proveniente del mecanismo asociado con la inhomogeneidad de los TFD y otra proveniente del mecanismo de acoplamiento de modos.

La primera contribución se obtiene despreciando los elementos fuera de la diagonal de la matriz hidrodinámica que aparece en (6.50). La segunda contribución puede identificarse al tomar en cuenta el acoplamiento introducido por el gradiente térmico.

En nuestro caso, seguiremos un procedimiento similar para cuantificar los efectos del gradiente de temperatura sobre las funciones de correlación de $\delta\hat{v}_z$ y $\delta\hat{T}$. La contribución del mecanismo asociado con la inhomogeneidad de los TFD será denotada por el superíndice (*fd*), mientras que la contribución del mecanismo de acoplamiento se denotará por el superíndice (*mc*). Entonces, escribiremos las funciones de correlación asociadas con la variables semilentas en el estado estacionario en la forma

$$\langle \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \langle \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(fd)} + \langle \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(mc)}, \quad (6.52)$$

$$\langle \delta\tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \langle \delta\tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(fd)} + \langle \delta\tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(mc)}, \quad (6.53)$$

$$\langle \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \langle \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(fd)} + \langle \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(mc)}. \quad (6.54)$$

La forma en la que pueden identificarse las contribuciones (*fd*) y (*mc*), se ilustrará a continuación el caso de las fluctuaciones en la componente z de la velocidad.

Primeramente, cuando se desprecian los términos de acoplamiento entre las variables $\delta\hat{v}_z$ y $\delta\hat{T}$ en la ecuación (6.50), se obtiene, en el espacio $\mathbf{k} - \omega$,

$$\delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega)}{-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})}, \quad (6.55)$$

a partir de la cual puede escribirse la siguiente expresión formal para la función de correlación

$$\langle \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(fd)} = \frac{\langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle}{[-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{v2}(\mathbf{k}')]}, \quad (6.56)$$

donde hemos hecho explícito que estamos calculando la contribución a la correlación debida a la versión de equilibrio local de los TFD.

Ahora bien, resolviendo exactamente la Ec. (6.50) para $\delta\tilde{v}_z$ y calculando su autocorrelación, obtenemos la siguiente expresión formal

$$\begin{aligned} \langle \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta\tilde{v}_z(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= \frac{\phi^{-1}(\mathbf{k}, \omega) \phi^{-1}(\mathbf{k}', \omega')}{[-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{v2}(\mathbf{k}')] } \\ &\times \left\{ \langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle + \alpha^2 g^2 \frac{k_{\perp}^2 k'_{\perp}{}^2}{k^2 k'^2} \right. \\ &\times \left. \frac{\langle \tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}', \omega') \rangle}{[-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_T(\mathbf{k}')] } \right\}, \end{aligned} \quad (6.57)$$

donde hemos introducido la función auxiliar

$$\phi(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{k_{\perp}^2}{k^2} \alpha g \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \frac{1}{[-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})] [-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})]}. \quad (6.58)$$

Ahora se considerarán algunas aproximaciones. Primero, nótese que el factor $\alpha g (dT_{ss}/dz)$ constituye una cantidad pequeña, en comparación con las cantidades que son del orden del producto $\omega_T(\mathbf{k}) \omega_{v2}(\mathbf{k})$. Entonces

$$\begin{aligned} \phi^{-1}(\mathbf{k}, \omega) \phi^{-1}(\mathbf{k}', \omega') &\simeq 1 - \alpha g \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \left[\frac{k_{\perp}^2}{k^2 [-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})] [-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})]} \right. \\ &\left. + \frac{k'_{\perp}{}^2}{k'^2 [-i\omega' + \omega_T(\mathbf{k}')] [-i\omega' + \omega_{v2}(\mathbf{k}')] } \right]. \end{aligned} \quad (6.59)$$

Por otro lado, para valores típicos de los parámetros involucrados y frecuencias $\omega \sim \omega_{v2}$, se tiene

$$\frac{\alpha^2 g^2 \frac{\langle \tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}', \omega') \rangle}{[-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_T(\mathbf{k}')]}}{\langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle} \sim 10^{-20} \ll 1. \quad (6.60)$$

Es decir, el segundo término entre llaves en el lado derecho de (6.57) puede despreciarse en comparación con el primero y esta ecuación se reduce a

$$\langle \delta \tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_z(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \phi^{-1}(\mathbf{k}, \omega) \phi^{-1}(\mathbf{k}', \omega') \frac{\langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle}{[-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{v2}(\mathbf{k}')]} \quad (6.61)$$

Además, nos restringiremos a considerar únicamente la potencias más pequeñas en el gradiente. Para ello, debe tenerse en cuenta que $\langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle$ contiene términos de orden cero y de primer orden en (dT_{ss}/dz) , debido a la suposición de la validez local de los TFD. Entonces, de (6.59) y (6.61) se sigue que, hasta orden lineal en el gradiente,

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_z(\mathbf{k}', \omega') \rangle &= \frac{\langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle}{[-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{v2}(\mathbf{k}')]} \\ &\quad - \alpha g \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_0 \\ &\quad \times \left[\frac{k_{\perp}^2}{k^2 [-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})] [-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})]} \right. \\ &\quad \left. + \frac{k'_{\perp}{}^2}{k'^2 [-i\omega' + \omega_T(\mathbf{k}')] [-i\omega' + \omega_{v2}(\mathbf{k}')] } \right] \end{aligned} \quad (6.62)$$

en donde

$$\langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_0 \equiv \langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle \Big|_{\left(\frac{dT_{ss}}{dz}\right)=0} \quad (6.63)$$

Comparando (6.62) y (6.56) observamos que el primer término en el lado derecho de (6.62) es justamente la contribución que hemos denotado como (fd) . El segundo término en (6.62) es la contribución debida al acoplamiento de modos. Por lo tanto, tenemos

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_z(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(mc)} &= -\alpha g \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_0 \\ &\quad \left[\frac{k_{\perp}^2}{k^2 [-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})] [-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})]} \right. \\ &\quad \left. + \frac{k'_{\perp}{}^2}{k'^2 [-i\omega' + \omega_T(\mathbf{k}')] [-i\omega' + \omega_{v2}(\mathbf{k}')] } \right] \end{aligned} \quad (6.64)$$

De manera completamente análoga, puede demostrarse que las contribuciones y al resto de las funciones de correlación semilentas, pueden escribirse formalmente como

$$\left\langle \delta \tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \right\rangle^{(fd)} = \frac{\langle \tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}', \omega') \rangle}{[-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_T(\mathbf{k}')]} \quad (6.65)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \delta \tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \right\rangle^{(mc)} &= - \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right)^2 \frac{\langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_0}{[-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})] [-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})]} \\ &\quad \times \frac{1}{[-i\omega' + \omega_{v2}(\mathbf{k}')] [-i\omega' + \omega_T(\mathbf{k}')]} \end{aligned} \quad (6.66)$$

$$\langle \delta \tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(fd)} = 0, \quad (6.67)$$

$$\langle \delta \tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(mc)} = - \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \frac{\langle \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}', \omega') \rangle_0}{[-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{v2}(\mathbf{k}')] [-i\omega' + \omega_T(\mathbf{k}')]}. \quad (6.68)$$

A continuación estudiaremos la contribución de cada mecanismo sobre la estructura espacial de las funciones de correlación.

Inhomogeneidad de los TFD

Con el propósito de obtener la contribución de la versión de equilibrio local de los TFD a las funciones de correlación fuera de equilibrio, Ecs. (6.56) y (6.65), es necesario conocer las correlaciones de las fuerzas fluctuantes $\tilde{\sigma}_{vz}(\mathbf{k}, \omega)$ y $\tilde{\sigma}_T(\mathbf{k}, \omega)$. Éstas últimas pueden obtenerse a partir de las definiciones de las cantidades $\tilde{\sigma}_{vz}$ y $\tilde{\sigma}_T$, en términos de las componentes fluctuantes del tensor de esfuerzos, Σ_{ij} , y del flujo de calor, Q_i , los cuales satisfacen a su vez los TFD espacialmente inhomogéneos

$$\langle \Sigma_{ij}(\mathbf{k}, \omega) \Sigma_{kl}(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 k_B T_o \nu_{ijkl} \delta(\omega + \omega') \left(1 + iB \frac{\partial}{\partial k_z} \right) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \quad (6.69)$$

y

$$\langle Q_i(\mathbf{k}, \omega) Q_j(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2(2\pi)^4 k_B T_o^2 \kappa_{ij} \delta(\omega + \omega') \left(1 + iB \frac{\partial}{\partial k_z} - B^2 \frac{\partial^2}{\partial k_z^2} \right) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'). \quad (6.70)$$

Las Ecs. (6.69) y (6.70) se obtienen directamente de las expresiones (5.17) y (5.18), aplicando el procedimiento que hemos descrito en detalle en casos anteriores.

Nótese que este procedimiento es similar al utilizado en la sección anterior para calcular las funciones de correlación a tiempos iguales en las fluctuaciones del director. De hecho, de (6.69) y (6.70) se sigue que (6.56) y (6.65) pueden escribirse en la forma compacta, análoga a (6.31),

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{v}_z(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{v}_z(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(fd)} &= 2(2\pi)^4 k_B T_o \delta(\omega + \omega') g_v(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega') \\ &\times \left(1 + iB \frac{\partial}{\partial k_z} \right) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'), \end{aligned} \quad (6.71)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \rangle^{(fd)} &= 2(2\pi)^4 k_B T_o^2 \delta(\omega + \omega') g_T(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega') \\ &\times \left(1 + iB \frac{\partial}{\partial k_z} - B^2 \frac{\partial^2}{\partial k_z^2} \right) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'), \end{aligned} \quad (6.72)$$

donde las funciones auxiliares, $g_v(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega')$ y $g_T(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega')$, están definidas por

$$g_v(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega') = - \frac{k^2 k_i k_j'^2 k_j' \nu_{zizj} - k^2 k_i k_z' k_j' k_l' \nu_{zijl} - k_z k_i k_j k_j'^2 k_l' \nu_{ijzl} + k_z k_z' k_i k_j k_l' k_m' \nu_{ijlm}}{\rho^2 k^2 k'^2 [-i\omega + \omega_{v2}(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_{v2}(\mathbf{k}')]}. \quad (6.73)$$

$$g_T(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega') = -\frac{1}{\rho c_p} \frac{k_i k'_j D_{ij}^T}{[-i\omega + \omega_T(\mathbf{k})] [-i\omega' + \omega_T(\mathbf{k}')]} \quad (6.74)$$

La doble transformada de Fourier inversa de las expresiones (6.71) y (6.72) puede obtenerse siguiendo un procedimiento similar al utilizado en la Sección 6.1 para calcular las correlaciones orientacionales estáticas. Nótese que la diferencia fundamental que guardan las expresiones (6.71) y (6.72) con respecto a (6.31), consiste en la dependencia en la magnitud de \mathbf{k} y \mathbf{k}' , de las funciones auxiliares g_v , g_T y f_1 .

Al igual que en el caso orientacional, estamos interesados únicamente en las correlaciones a tiempos iguales, es decir, en estudiar el comportamiento espacial de las fluctuaciones δv_z y δT . Con este propósito consideraremos la correlación entre los puntos \mathbf{r} y \mathbf{r}' tales que (6.24) se satisface. En este límite, la forma explícita de las funciones g_v y g_T , genera en el espacio $\mathbf{r} - t$, las contribuciones

$$\begin{aligned} \langle \delta v_z(\mathbf{r}, t) \delta v_z(\mathbf{r}', t) \rangle^{(fd)} &= \frac{k_B T_{ss}(z)}{4\pi\rho} \left(\frac{3(z-z')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} - \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} \right) \\ &\quad - \frac{k_B T_o B}{4\pi\rho} \frac{z' - z}{2} \left(\frac{3(z-z')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} - \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} \right), \end{aligned} \quad (6.75)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta T(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}', t) \rangle^{(fd)} &= \frac{k_B T_{ss}(z)}{\rho c_p} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \\ &\quad + \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right)^2 \frac{k_B}{4\pi\rho c_p} \frac{\left(D_{\parallel}^T / D_{\perp}^T \right)^{1/2}}{\left[|\mathbf{r}_{\perp} - \mathbf{r}'_{\perp}|^2 + \frac{D_{\parallel}^T}{D_{\perp}^T} (z-z')^2 \right]^{1/2}}. \end{aligned} \quad (6.76)$$

Nótese que en equilibrio ($B = 0$, $T_{ss}(z) = T_o$, $\rho = \rho_o$), estas correlaciones se reducen a

$$\langle \delta v_z(\mathbf{r}, t) \delta v_z(\mathbf{r}', t) \rangle = \frac{k_B T_o}{4\pi\rho_o} \left(\frac{3(z-z')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} - \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} \right), \quad (6.77)$$

$$\langle \delta T(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}', t) \rangle = \frac{k_B T_o}{\rho_o c_p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.78)$$

Por un lado, la autocorrelación de temperaturas se reduce apropiadamente a la expresión de corto alcance (6.27), obtenida previamente. Al comparar (6.76) con (6.78) observamos que el primer término en el lado derecho de (6.76), representa una versión local de la correlación de temperaturas en equilibrio. Además, podemos concluir que debido al mecanismo de la inhomogeneidad de los TFD, esta correlación adquiere una contribución de largo alcance, la

cual decae, anisotrópicamente, como una ley de potencias $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$ y cuya intensidad depende del cuadrado del gradiente térmico externo.

Por otro lado, de acuerdo con (6.77), la correlación en la componente z de la velocidad aparentemente no es de corto alcance en equilibrio, sino que decae algebraicamente como $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-3}$, en contraste con el comportamiento exhibido por las fluctuaciones δv_1 y δv_2 . Esto se debe a que al calcular (6.75), hemos extrapolado la expresión (6.55) para considerar tiempos tales que $t' - t = 0$, y al hacer esto, hemos ignorado los efectos de la variable rápida δv_3 . Este es, de hecho, el significado físico de la aproximación (6.49).

Sin embargo, siguiendo el mismo procedimiento, es posible demostrar que si la variable δv_3 es tomada en cuenta, la autocorrelación en equilibrio (6.77) adquiere la forma

$$\langle \delta v_z(\mathbf{r}, t) \delta v_z(\mathbf{r}', t) \rangle = \frac{k_B T_o}{\rho_o} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.79)$$

Análogamente, es posible obtener las contribuciones (*fd*) a las correlaciones de las componentes fluctuantes de la velocidad $\delta v_1(\mathbf{r}, t)$ y $\delta v_2(\mathbf{r}, t)$ en el estado estacionario. Estas resultan ser simplemente una versión local de las autocorrelaciones en equilibrio,

$$\langle \delta v_1(\mathbf{r}, t) \delta v_1(\mathbf{r}', t) \rangle^{(fd)} = -\frac{k_B T_{ss}(z)}{\rho} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (6.80)$$

$$\langle \delta v_2(\mathbf{r}, t) \delta v_2(\mathbf{r}', t) \rangle^{(fd)} = \frac{k_B T_{ss}(z)}{\rho} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.81)$$

En otras palabras, la inhomogeneidad en los TFD no genera largo alcance en las correlaciones de las fluctuaciones en la velocidad.

Mecanismo de Acoplamiento de Modos

Ahora calcularemos la contribución a las funciones de correlación debidas al mecanismo de acoplamiento de modos. Consideraremos en detalle, el caso de las fluctuaciones en la temperatura.

Utilizando las expresiones (6.47) y (6.70), la contribución (6.66) se reduce a

$$\begin{aligned} \left\langle \delta \tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \right\rangle^{(mc)} &= 2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\rho} \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right)^2 \frac{k_{\perp}^2}{k^2} \left[\frac{1}{\omega^2 + \omega_T^2(\mathbf{k})} - \frac{1}{\omega^2 + \omega_{v2}^2(\mathbf{k})} \right] \\ &\times \frac{\omega_{v2}(\mathbf{k})}{\omega_{v2}^2(\mathbf{k}) - \omega_T^2(\mathbf{k})} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \end{aligned} \quad (6.82)$$

Nótese, que en el límite isotrópico, $\omega_{v2}(\mathbf{k}) = \bar{\nu} k^2$ y $\omega_T(\mathbf{k}) = D^T k^2$ (en donde $\bar{\nu} = \nu/\rho$ es la viscosidad cinemática del fluido), esta expresión se reduce a

$$\begin{aligned} \left\langle \delta \tilde{T}(\mathbf{k}, \omega) \delta \tilde{T}(\mathbf{k}', \omega') \right\rangle_{iso}^{(mc)} &= 2(2\pi)^4 \frac{k_B T_o}{\rho} \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right)^2 \frac{k_{\perp}^2}{k^4} \left[\frac{1}{\omega^2 + (D^T)^2 k^4} - \frac{1}{\omega^2 + \bar{\nu}^2 k^4} \right] \\ &\times \frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}^2 - (D^T)^2} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'), \end{aligned} \quad (6.83)$$

la cual coincide con la expresión encontrada en las Refs. [12], [41]. Esta contribución a la función de autocorrelación en la temperatura modifica el pico de Rayleigh del espectro de dispersión del fluido isotrópico y ha sido detectada experimentalmente [15]-[18].

En el caso isotrópico, el gradiente térmico produce, en el espacio de configuración, una correlación de largo alcance a través de (6.83). De manera precisa, en el límite cuando $t' \rightarrow t$, se obtiene [41]

$$\begin{aligned} \langle \delta T(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}', t) \rangle_{iso}^{(mc)} &= \frac{k_B T_o}{(2\pi)^3 \rho} \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right)^2 \frac{1}{D^T (\bar{\nu} + D^T)} \int d\mathbf{k} \frac{k_{\perp}^2}{k^6} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\ &= \frac{k_B T_o}{32\pi \rho} \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right)^2 \frac{1}{D^T (\bar{\nu} + D^T)} \left(-3 + \frac{|z - z'|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \right) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \end{aligned} \quad (6.84)$$

es decir, la autocorrelación de temperaturas crece, en la forma de una ley de potencias, linealmente con la distancia.

La expresión (6.84) es válida para distancias $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ suficientemente pequeñas, tales que puedan ser examinadas en los experimentos usuales de dispersión de luz. De manera precisa, para obtener esta expresión, es necesario suponer que $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ es mucho más pequeño que la longitud característica, Λ , definida por

$$\Lambda = \left| \frac{\alpha g}{\bar{\nu} D^T} \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \right|^{-1/4},$$

la cual es a su vez mucho más pequeña que la separación entre las placas d , para valores típicos los parámetros involucrados.¹

La condición $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \ll \Lambda \ll d$, garantiza que las correlaciones analizadas se producen en el bulto del sistema y en una región en donde los cambios en las propiedades materiales del fluido, debidos al gradiente térmico, no son significativos.

Siguiendo el mismo procedimiento, es posible demostrar que en el caso nemático se obtiene un comportamiento similar. Calculando la doble transformada de Fourier inversa de la expresión (6.82) e integrando sobre las variables \mathbf{k}' , ω' y ω , se obtiene

$$\langle \delta T(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}', t) \rangle^{(mc)} = \frac{k_B T_o}{(2\pi)^3 \rho} \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right)^2 \int d\mathbf{k} \frac{k_{\perp}^2}{k^2} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{\omega_T(\mathbf{k}) [\omega_{v2}(\mathbf{k}) + \omega_T(\mathbf{k})]}. \quad (6.85)$$

Esta expresión es mucho más difícil de evaluar que su contraparte isotrópica, Ec. (6.84), debido a la forma complicada en la que ω_{v2} depende de las componentes de \mathbf{k} , Ec. (1.150). Sin embargo, introduciendo los siguientes parámetros adimensionales, que dependen únicamente de

¹Para tener una idea acerca de las cantidades involucradas en este punto de la discusión consideraremos los valores reportados en el caso isotrópico. Para un gradiente térmico $(dT_{ss}/dz) = 50 \text{ K cm}^{-1}$, se tiene $\Lambda \simeq 0.03 \text{ cm}$, mientras que, típicamente, $d \simeq 0.1 \text{ cm}$, por lo tanto $\Lambda \ll d$.

las constantes materiales del nemático,

$$a_1 = \frac{1}{2(\bar{\nu}_3 + D_{\parallel}^T)} \left\{ 2(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_3) + D_{\perp}^T + D_{\parallel}^T \right. \\ \left. + [(2(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_3) + D_{\perp}^T + D_{\parallel}^T)^2 - 4(D_{\parallel}^T + \bar{\nu}_3)(D_{\perp}^T + \bar{\nu}_3)]^{1/2} \right\}, \quad (6.86)$$

$$a_2 = \frac{1}{2(\bar{\nu}_3 + D_{\parallel}^T)} \left\{ 2(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_3) + D_{\perp}^T + D_{\parallel}^T \right. \\ \left. - [(2(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_3) + D_{\perp}^T + D_{\parallel}^T)^2 - 4(D_{\parallel}^T + \bar{\nu}_3)(D_{\perp}^T + \bar{\nu}_3)]^{1/2} \right\} \quad (6.87)$$

y

$$a_3 = \frac{D_{\perp}^T}{D_{\parallel}^T}, \quad (6.88)$$

donde las cantidades $\bar{\nu}_i = \nu_i/\rho$, denotan las viscosidades cinemáticas del nemático, el denominador en el integrando de (6.85) puede factorizarse y esta expresión adquiere la forma

$$\langle \delta T(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}', t) \rangle^{(mc)} = \frac{k_B T_o}{(2\pi)^3 \rho} \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right)^2 \frac{1}{D_{\parallel}^T (\bar{\nu}_3 + D_{\parallel}^T)} \\ \times \int d\mathbf{k} \frac{k_{\perp}^2 e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{(k_z^2 + a_1 k_{\perp}^2)(k_z^2 + a_2 k_{\perp}^2)(k_z^2 + a_3 k_{\perp}^2)}, \quad (6.89)$$

la cual se reduce apropiadamente a (6.84) en el límite isotrópico ($D_{\perp}^T = D_{\parallel}^T = D^T$, $\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_3 = \bar{\nu}$, es decir, $a_1 = a_2 = a_3 = 1$).

Para $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \ll \Lambda$, únicamente los números de onda grandes, $k \gg \Lambda^{-1}$, contribuyen significativamente a la integral de Fourier, (6.89), y en este régimen se obtiene

$$\langle \delta T(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}', t) \rangle^{(mc)} = \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right)^2 \frac{k_B T_o}{2\pi \rho D_{\parallel}^T (\bar{\nu}_3 + D_{\parallel}^T)} \left[\frac{I_{a_1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{(a_1 - a_2)(a_1 - a_3)} \right. \\ \left. + \frac{I_{a_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{(a_2 - a_1)(a_2 - a_3)} + \frac{I_{a_3}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{(a_3 - a_1)(a_3 - a_2)} \right], \quad (6.90)$$

donde $I_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ denota la función

$$I_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{a}} \left[|\mathbf{r}_{\perp} - \mathbf{r}'_{\perp}|^2 + a(z - z')^2 \right]^{1/2}. \quad (6.91)$$

para cualquier constante a real y positiva.

Por lo tanto, al igual que en el caso isotrópico, la autocorrelación de las fluctuaciones en la temperatura, crece linealmente con la distancia. Sin embargo, en el caso nemático la correlación es altamente anisotrópica, según se aprecia en (6.90), (6.91) y en la definición de los parámetros a_1 , a_2 y a_3 .

Nótese que, al igual que la contribución de largo alcance debida a la versión local de los TFD, Ec. (6.76), la intensidad de (6.90) depende del cuadrado del gradiente de temperatura externo.

De manera análoga, se obtiene la contribución de acoplamiento de modos a la autocorrelación de la componente z de la velocidad

$$\begin{aligned} \langle \delta v_z(\mathbf{r}, t) \delta v_z(\mathbf{r}', t) \rangle^{(mc)} &= -\frac{g\alpha k_B T_o}{4\pi\rho\bar{\nu}_3(\bar{\nu}_3 + D_{\parallel}^T)} \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \frac{1}{(b_2 - b_1)(a_1 - a_2)} \\ &\times \left\{ \left[\frac{I_{b_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{a_1 - b_2} - \frac{I_{b_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{a_2 - b_2} \right] + \left[\frac{I_{b_1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{a_2 - b_1} - \frac{I_{b_1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{a_1 - b_1} \right] \right. \\ &\left. + \left[\frac{I_{a_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{a_2 - b_2} - \frac{I_{a_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{a_2 - b_1} \right] + \left[\frac{I_{a_1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{a_1 - b_1} - \frac{I_{a_1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{a_1 - b_2} \right] \right\} \quad (6.92) \end{aligned}$$

donde las cantidades b_1 y b_2 están definidas en términos de los coeficientes viscosos $\bar{\nu}_1$, $\bar{\nu}_2$ y $\bar{\nu}_3$ del nemático, mediante

$$b_1 = \frac{\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_3}{\bar{\nu}_3} + \left[\left(\frac{\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_3}{\bar{\nu}_3} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}, \quad (6.93)$$

$$b_2 = \frac{\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_3}{\bar{\nu}_3} - \left[\left(\frac{\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_3}{\bar{\nu}_3} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}. \quad (6.94)$$

Finalmente, en el espacio de configuración, la correlación cruzada (6.68) a tiempos iguales adquiere la forma

$$\begin{aligned} \langle \delta v_z(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}', t) \rangle^{(mc)} &= \left(\frac{dT_{ss}}{dz} \right) \frac{k_B T_o}{4\pi\rho(\bar{\nu}_3 + D_{\parallel}^T)(a_2 - a_1)} \\ &\times \left[\frac{1}{a_1 I_{a_1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} - \frac{1}{a_2 I_{a_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \right], \quad (6.95) \end{aligned}$$

la cual, decae anisotrópicamente como $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$.

Concluimos entonces que, debido al gradiente de temperatura externo, todas las correlaciones de las variables semilentas δv_z y δT , adquieren largo alcance.

Desde el punto de vista físico, el caso más interesante es el de la autocorrelación de δT , debido a que en él, tanto el mecanismo de inhomogeneidad de los TFD como el de acoplamiento de modos, inducen largo alcance.

Como hemos discutido previamente, una situación similar ocurre en un fluido isotrópico sujeto a un gradiente térmico y, hasta donde sabemos, ese es el único sistema en el que se han comparado los efectos de ambos mecanismos [52]. En la Ref. [52], se consideran las condiciones de frontera sobre las fluctuaciones y se obtiene que el mecanismo de acoplamiento de modos domina al de la versión local de los TFD.

En nuestro caso, hemos ignorado las condiciones de frontera y las expresiones (6.76) y (6.90) son válidas únicamente en el bulto del sistema, es decir, para dos puntos, \mathbf{r} y \mathbf{r}' , alejados de las placas que confinan al nemático. En esta aproximación, compararemos la contribución de ambos mecanismos.

Con este propósito, consideraremos las contribuciones de largo alcance a la función de correlación de las fluctuaciones en la temperatura. La contribución normalizada debida a la inhomogeneidad de los TFD, puede identificarse de (6.76) y será definida como

$$F^{(fd)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \beta^2 \frac{d}{\left[|\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}'_\perp|^2 + \frac{D_\parallel^T}{D_\perp^T} (z - z')^2 \right]^{1/2}}, \quad (6.96)$$

donde β es el gradiente térmico normalizado dado por (5.6). Correspondientemente, la contribución normalizada debida al acoplamiento de modos será

$$F^{(mc)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \beta^2 \frac{2dT_o c_p}{D_\parallel^T (\bar{\nu}_3 + D_\parallel^T)} \left[\frac{I_{a_1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{(a_1 - a_2)(a_1 - a_3)} + \frac{I_{a_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{(a_2 - a_1)(a_2 - a_3)} + \frac{I_{a_3}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{(a_3 - a_1)(a_3 - a_2)} \right]. \quad (6.97)$$

En la Figura 6.3 se grafican ambas contribuciones como función de la distancia normalizada $\bar{z}' = z'/d$, considerando una fluctuación en la temperatura que se produce en el origen, $\mathbf{r} = 0$, y otra fluctuación producida sobre el eje z , a la altura z' , es decir, $\mathbf{r}' = z'\hat{e}_z$.

La Figura 6.3 muestra que para valores de \bar{z}' tales que $\bar{z}' \sim 10^{-6} \ll \Lambda/d$, se tiene, en efecto, $F^{(mc)} \gg F^{(fd)}$, es decir, el mecanismo de acoplamiento de modos domina al asociado con la versión local de los TFD, en la región donde las expresiones (6.76) y (6.90) son válidas.

Para finalizar este análisis, haremos algunos señalamientos que consideramos importantes.

En nuestro análisis, hemos ignorado las condiciones de frontera sobre las fluctuaciones, de tal forma que el comportamiento de las funciones de correlación obtenido aquí, es válido únicamente en el bulto del sistema, esto es, para elementos de volumen alejados de las placas. En esta aproximación, hemos comparado la contribución de ambos mecanismos y hemos mostrado que el mecanismo de acoplamiento de modos domina al asociado con la versión local de los TFD.

Como hemos discutido previamente, una situación similar ocurre en un fluido isotrópico sujeto a un gradiente térmico. En la Ref. [52], se consideran las condiciones de frontera sobre las fluctuaciones y se obtiene también que el mecanismo de acoplamiento de modos domina al

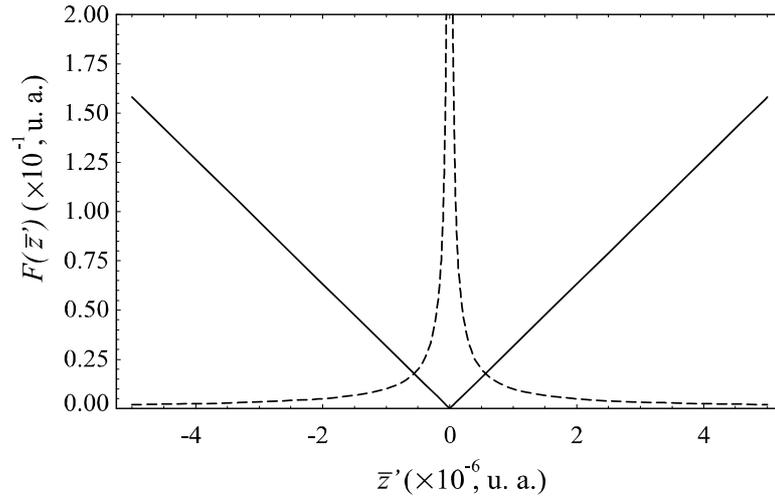


Figura 6.3: Comparación entre las contribuciones de largo alcance debidas al mecanismo de acoplamiento de modos (línea continua) y al mecanismo de inhomogeneidad de los TFD (línea discontinua).

de la versión local de los TFD. Sin embargo, nuestro estudio sugiere que la misma conclusión puede obtenerse sin necesidad de considerar las condiciones de frontera sobre las fluctuaciones, lo cual complica de manera considerable el cálculo de las funciones de correlación.

El principal mérito de nuestro análisis radica en que hemos demostrado de manera rigurosa, que las funciones de correlación de un sistema físico no trivial, como lo es un cristal líquido nemático, exhiben largo alcance espacial en un estado estacionario fuera de equilibrio.

Conclusiones

En este trabajo hemos utilizado algunos métodos de la mecánica estadística fuera de equilibrio para estudiar la dinámica de las fluctuaciones térmicas en un cristal líquido nemático termotrópico.

Primeramente, hemos desarrollado de manera sistemática la HF de un nemático termotrópico en equilibrio termodinámico. En este proceso, hemos demostrado que las ecuaciones fluctuantes linealizadas que describen la dinámica de las fluctuaciones nematodinámicas pueden escribirse en la forma canónica de Fox y Uhlenbeck [76]

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(\mathbf{r}, t) = - \int d\mathbf{r}' A_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_j(\mathbf{r}', t) - \int d\mathbf{r}' S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_j(\mathbf{r}', t) + F_i(\mathbf{r}, t),$$

en donde las variables $a_i(\mathbf{r}, t)$ representan las fluctuaciones térmicas apropiadamente normalizadas, incluyendo a las fluctuaciones del vector director, las cantidades $F_i(\mathbf{r}, t)$ son fuerzas estocásticas y los elementos de las matrices de coeficientes fenomenológicos, $A_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y $S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, contienen información física característica de un fluido nemático, por ejemplo, su elasticidad, su anisotropía, la disipación asociada al proceso de reorientación del director, la influencia del flujo sobre la orientación promedio de las moléculas, etc., tal como se describe en la Sección 1.3.2.

Hemos supuesto que los procesos estocásticos que describen las fluctuaciones térmicas en un nemático son procesos estacionarios, gaussianos y markovianos. Esto nos ha permitido establecer la forma explícita de la matriz de correlaciones de las fuerzas estocásticas $F_i(\mathbf{r}, t)$ y traducirla en los TFD asociados con las componentes fluctuantes del tensor de esfuerzos, del flujo de calor y de la cuasicorriente del director. Los parámetros disipativos involucrados en dichos teoremas son, como cabría esperar, los coeficientes viscosos, las conductividades térmicas y la viscosidad reorientacional, respectivamente.

Este desarrollo constituye el punto de partida para describir la dinámica de las fluctuaciones en un cristal líquido nemático y resulta fundamental para entender la naturaleza física de los procesos involucrados en dicha dinámica. Por ejemplo, este formalismo nos ha permitido calcular los modos hidrodinámicos de un nemático en equilibrio partiendo de la forma explícita de las ecuaciones linealizadas en ausencia de ruido.

Hemos mostrado que un nemático termotrópico posee los dos modos de propagación y los tres modos difusivos de un fluido simple, aunque en el nemático los procesos de atenuación siempre son anisotrópicos. Además, un nemático posee dos modos asociados con la relajación de las fluctuaciones del director. Estos últimos dependen, fundamentalmente, de las constantes elásticas y de la viscosidad reorientacional del nemático.

Al tomar en cuenta valores típicos de los parámetros materiales involucrados, se muestra que la reorientación del director constituye el proceso colectivo que evoluciona más lentamente en un nemático. Como consecuencia, las fluctuaciones en la orientación promedio de las moléculas no perturban la dinámica de las fluctuaciones en la temperatura y la velocidad, sino hasta tiempos relativamente grandes.

Además, el análisis del orden de magnitud de los modos hidrodinámicos, nos ha permitido identificar tres escalas temporales muy separadas entre sí, sobre las cuales evolucionan las

fluctuaciones del nemático termotrópico.

La existencia de estas escalas temporales ha sido explotada en este trabajo de tesis, para desacoplar la dinámica de las fluctuaciones nematodinámicas. De manera precisa, hemos identificado tres tipos diferentes de variables, que hemos denominado como rápidas, semilentas y lentas. Los tiempos característicos para la evolución de estas variables son, respectivamente, del orden de $1/c_s k \ll \rho/\nu k^2 \ll \nu/Kk^2$.

Utilizando la teoría de perturbaciones sobre las escalas temporales, introducida en la literatura por Geigenmüller *et al.*, [91]-[93], hemos obtenido ecuaciones dinámicas reducidas e independientes para cada conjunto de variables, las cuales son válidas en sus escalas temporales correspondientes.

A partir de esta descripción reducida, también es posible calcular los modos hidrodinámicos del nemático termotrópico y hemos demostrado explícitamente que el resultado coincide, en el mismo orden de aproximación, con el obtenido directamente de las ecuaciones fluctuantes linealizadas generales.

Como parte final de nuestro análisis de las fluctuaciones térmicas en un nemático termotrópico en equilibrio, hemos calculado las funciones de correlación de las variables lentas, semilentas y rápidas, en el espacio de Fourier ($\mathbf{k} - \omega$). Hemos mostrado que la dependencia en el número de onda de las correlaciones orientacionales, difiere de la correspondiente a las correlaciones hidrodinámicas usuales. Mientras éstas últimas se comportan como k^{-2} , las correlaciones orientacionales divergen como k^{-4} cuando $k \rightarrow 0$. En el último capítulo de esta tesis hemos demostrado que este comportamiento se traduce en que, mientras las correlaciones de las fluctuaciones en la temperatura y la velocidad son de alcance microscópico, las correlaciones orientacionales en equilibrio decaen algebraicamente, como una ley de potencias $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$ y de manera anisotrópica. Este decaimiento espacial algebraico de las funciones de correlación orientacionales es el responsable de la dispersión de luz tan intensa exhibida por los nemáticos termotrópicos.

Desde nuestro punto de vista, el mérito de esta etapa de nuestro proceso de investigación radica en que esta es la primera vez en la que métodos bien establecidos de la mecánica estadística fuera de equilibrio se utilizan de manera unificada y sistemática para describir la dinámica de las fluctuaciones en los cristales líquidos nemáticos termotrópicos, los cuales constituyen, por sí mismos, un sistema físico altamente no trivial y de enorme interés actual.

Adicionalmente, este análisis puede contribuir al estudio de otros problemas de interés. Por ejemplo, de manera paralela, hemos estudiado el decaimiento temporal de las funciones de correlación hidrodinámicas de los nemáticos. Las correlaciones de las fluctuaciones en la velocidad y en la temperatura exhiben la cola larga en tiempo usual, $|t - t'|^{-3/2}$, mientras que las correlaciones orientacionales decaen de manera más lenta como $|t - t'|^{-1/2}$ [141]. Otro problema teórico aún no resuelto y de enorme interés actual que hemos abordado en forma paralela a este trabajo de tesis, teniendo como punto de partida la versión linealizada de las ecuaciones nematodinámicas, es el de la descripción del movimiento browniano de una partícula macroscópica en un nemático [142]. Sin embargo, estos análisis no forman parte de los objetivos centrales de este trabajo y por esta razón no han sido presentados en esta tesis.

En la segunda etapa de nuestro trabajo de investigación, hemos aplicado el desarrollo previo para estudiar, de manera detallada, el factor de estructura dinámico de una suspensión diluida de impurezas, fuera de equilibrio, en un solvente nemático. La suspensión se encuentra en un estado estacionario fuera de equilibrio, debido a la presencia de un gradiente en la densidad de las impurezas.

Hemos supuesto que la suspensión es diluida, lo cual permite que la dinámica de las impurezas no afecte al solvente, aunque las fluctuaciones hidrodinámicas de este último siempre perturban a las fluctuaciones en la densidad de las primeras.

En un caso límite, nuestro modelo se reduce a uno reportado previamente en la literatura, para la suspensión de impurezas en un fluido isotrópico incompresible [114], en el cual se han tomado en cuenta únicamente los términos de primer orden en el gradiente de concentración y con ello, se han ignorado los efectos que tiene la dinámica del solvente sobre las fluctuaciones en la densidad de las impurezas.

En este sentido, nuestro análisis es más general, porque toma en cuenta el acoplamiento entre las fluctuaciones en la densidad de impurezas con las fluctuaciones térmicas del solvente, además de que la compresibilidad del nemático también ha sido considerada.

Hemos estudiado detalladamente cada una de las contribuciones al factor de estructura dinámico. Nuestras contribuciones principales prodrían resumirse de la siguiente manera.

En equilibrio, hemos analizado los efectos de la anisotropía intrínseca de la fase nemática sobre el factor de estructura de la suspensión, comparándolo en dos casos específicos: cuando el solvente se encuentra en la fase nemática y cuando éste se encuentra en la fase isotrópica. Como cabría esperar, los efectos de la anisotropía, están determinados por la geometría de dispersión, los índices de refracción y los coeficientes de difusión de las impurezas tanto en el fluido nemático como en el isotrópico.

De manera precisa, hemos demostrado que el factor de estructura de la suspensión en equilibrio es una lorentziana. Para ángulos de dispersión pequeños ($\theta \sim 1^\circ$), la lorentziana en el caso nemático, es más alta y más angosta que la correspondiente al caso isotrópico, mientras que para ángulos de dispersión suficientemente grandes, el factor de estructura dinámico en la fase nemática se vuelve más pequeño y más ancho que el de las impurezas en un solvente isotrópico.

También han sido analizados los efectos de la compresibilidad del solvente sobre el factor de estructura en equilibrio. Hemos mostrado que la compresibilidad del solvente modifica el pico central del espectro de las impurezas y, además, provoca la aparición de dos picos laterales simétricos centrados en las frecuencias $\pm c_s k$, aunque esta contribución a la componente de Brillouin resulta ser despreciable en comparación con la componente central. Específicamente, hemos mostrado que la altura del pico central es, aproximadamente, 10 órdenes de magnitud mayor que la contribución a los picos de Brillouin.

La compresibilidad del sistema provoca que se incrementen tanto la altura como el ancho a la altura media del pico central. Una estimación basada en valores experimentales de los parámetros materiales involucrados, muestra que estos efectos podrían ser del orden de 10% para un nemático termotrópico típico.

Por otra parte, en el estado estacionario inducido por el gradiente de concentración de las impurezas, se generan dos mecanismos físicos que modifican la forma del factor de estructura dinámico con respecto al caso de equilibrio.

El primero de estos mecanismos, (*fd*), se origina al suponer que en presencia del gradiente el TFD asociado con la corriente estocástica de impurezas, se vuelve espacialmente inhomogéneo, es decir, dependiente de la posición.

El segundo mecanismo, (*mc*), consiste en la generación de acoplamientos, a través del gradiente, entre las fluctuaciones en la densidad de impurezas y las fluctuaciones en el director y la velocidad del solvente.

Entonces, en el estado estacionario fuera de equilibrio, el factor de estructura dinámico puede escribirse como

$$S(\mathbf{k}, \omega) = S^{(eq)}(\mathbf{k}, \omega) + S^{(fd)}(\mathbf{k}, \omega) + S^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega).$$

La contribución de ambos mecanismos ha sido cuantificada en detalle. $S^{(fd)}$ depende linealmente del gradiente en la densidad de impurezas, además de ser una función impar en la frecuencia. Como consecuencia, debido al mecanismo *fd* el factor de estructura de las impurezas se vuelve asimétrico, su forma deja de ser la de una loretziana, su altura máxima se incrementa, su ancho disminuye y la posición de su máximo se recorre.

La importancia relativa de estos efectos puede estimarse considerando valores típicos de los parámetros materiales de un nemático termotrópico. Para un valor del gradiente de concentración normalizado $\bar{a} = 1.5 \times 10^{-2}$, ángulos de dispersión pequeños, $\theta = 1^\circ$, y un vector de dispersión paralelo al gradiente de concentración, el cambio relativo máximo en el espectro es del orden de 50% [115].

Por otro lado, la contribución del mecanismo *mc* depende del cuadrado de la magnitud del gradiente de concentración y contiene de manera implícita, información acerca de las funciones de correlación de las fluctuaciones en la velocidad del solvente nemático. Este mecanismo provoca que tanto la altura como el ancho a la altura media del espectro se incrementen. A diferencia del mecanismo asociado con la inhomogeneidad del TFD, el acoplamiento de las fluctuaciones en la densidad de impurezas con las fluctuaciones del solvente no introduce ninguna asimetría en el espectro de dispersión. $S^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega)$ diverge como k^{-4} y esto provoca que la contribución del mecanismo de acoplamiento de modos domine en el límite hidrodinámico ($k \rightarrow 0$), a pesar de que, como se ha señalado previamente, esta contribución depende del cuadrado de la magnitud del gradiente de concentración [123]. De hecho, hemos mostrado que la contribución $S^{(mc)}(\mathbf{k}, \omega)$ al espectro podría ser significativa, del orden de 10%, para gradientes normalizados pequeños, $\bar{a} \sim 10^{-6}$, los cuales son cuatro órdenes de magnitud menores que los utilizados para ilustrar los efectos de no equilibrio debidos al mecanismo de la inhomogeneidad espacial de los TFD. Por lo tanto, el mecanismo de acoplamiento de modos domina a este último.

Nuestro análisis del factor de estructura dinámico de la suspensión fuera de equilibrio, sugiere que los efectos estudiados podrían ser observados experimentalmente. Esto permitiría confirmar las predicciones teóricas expuestas en esta tesis. Un punto interesante es que, como consecuencia, sería posible estudiar la dinámica de las fluctuaciones de la velocidad de los

nemáticos termotrópicos de manera indirecta, a través del análisis del espectro de dispersión de la suspensión fuera de equilibrio.

No obstante, debemos señalar que en todo nuestro análisis hemos utilizado valores para los coeficientes de difusión de las impurezas en el solvente obtenidos experimentalmente, al estudiar la difusión de tintas en el nemático termotrópico MBBA. Los resultados que hemos discutido aquí, podrían modificarse si se considera la difusión de otro tipo de partículas, por ejemplo, macromoléculas. Sin embargo, en estos casos la difusión también está descrita por dos coeficientes de difusión D_{\perp} y D_{\parallel} [142] y la teoría general presentada en esta tesis sigue siendo válida, siempre y cuando la densidad de impurezas no sea muy grande.

Por otro lado, como un caso límite de nuestro análisis, hemos obtenido el factor de estructura de la suspensión fuera de equilibrio en un solvente isotrópico. Un análisis similar al del caso nemático, sugiere que los efectos del gradiente de concentración también podrían ser significativos en el caso isotrópico, lo cual constituye también un resultado importante porque, desde el punto de vista experimental, podría ser mucho más sencillo preparar el sistema en el caso isotrópico que en el nemático, además de que en el primero, no debe considerarse el problema técnico que representa separar la parte del espectro de dispersión de las impurezas de la fuerte dispersión de luz producida por el nemático.

Finalmente, es de esperarse que la teoría deba modificarse significativamente cuando la concentración de las impurezas aumenta. Evidentemente, esta situación física está más allá de los alcances de nuestro modelo.

En la parte final de nuestro trabajo, hemos estudiado la dinámica de las fluctuaciones hidrodinámicas en un nemático termotrópico en un estado estacionario fuera de equilibrio inducido por la presencia de un gradiente de temperatura uniforme, paralelo al director promedio. En nuestro modelo, la presencia del campo gravitacional también ha sido tomada en cuenta.

En este caso, hemos extendido el formalismo de la HF para construir las ecuaciones nematodinámicas fluctuantes linealizadas alrededor del estado estacionario.

Hemos mostrado que, por lo que respecta a la evolución sobre las diferentes escalas temporales existentes en el sistema, el comportamiento de las fluctuaciones no se modifica por la presencia del gradiente térmico. Es decir, aún en presencia del gradiente de temperatura y del campo gravitacional, las fluctuaciones térmicas del nemático evolucionan sobre las mismas escalas temporales ampliamente separadas, encontradas en el caso de equilibrio y pueden agruparse, nuevamente, en variables rápidas, semilentas y lentas.

Una extensión directa de la teoría de perturbaciones sobre las escalas temporales, desarrollada en el Capítulo 2 para las fluctuaciones en equilibrio, al caso fuera de equilibrio estacionario, permite obtener, nuevamente, ecuaciones reducidas independientes para los diferentes tipos de variables.

Una primera aplicación de este formalismo es el cálculo de los modos hidrodinámicos del nemático en el estado estacionario. En este sentido, hemos mostrado de manera explícita que únicamente los modos difusivos (longitudinales) térmico y viscoso se modifican en presencia del gradiente, véanse las Ecs. (5.86) y (5.87).

El cálculo del espectro de dispersión de luz del nemático en el estado estacionario fuera de

equilibrio, representa otra aplicación directa del formalismo desarrollado en las Secciones 5.1 y 5.2. Como se discutió en detalle en la Sección 5.3, este espectro está determinado por las funciones de correlación orientacionales del nemático, las cuales pueden evaluarse de manera directa a partir de las ecuaciones reducidas obtenidas previamente.

Para una geometría particular, hemos demostrado que el factor de estructura dinámico del nemático en equilibrio también es una lorentziana, mientras que en el estado estacionario, cerca de equilibrio, el gradiente de temperatura introduce una asimetría en el espectro, debido a la cual la altura de éste se incrementa y la posición de su máximo se recorre de manera proporcional al gradiente.

Finalmente, hemos estudiado el comportamiento espacial de las funciones de correlación hidrodinámicas del nemático termotrópico, tanto en el estado de equilibrio, como en el estado estacionario inducido por el gradiente térmico.

En este sentido, hemos mostrado que las funciones de correlación orientacionales a tiempos iguales exhiben largo alcance, es decir, decaen algebraicamente, obedeciendo una ley de potencias en la forma $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$, pero anisotrópica, véase por ejemplo la Ec (6.11).

La anisotropía intrínseca de la fase nemática se refleja en el hecho de que las correlaciones orientacionales no decaen en la misma proporción en la dirección paralela al campo director y en las direcciones perpendiculares a él. Esta anisotropía, depende únicamente de la razón de las constantes elásticas.

Por otro lado, las funciones de correlación en equilibrio, de las fluctuaciones en la velocidad y en la temperatura, son todas de alcance microscópico, es decir, proporcionales a $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, como ocurre en un fluido isotrópico.

Sin embargo, el alcance de todas las funciones de correlación se modifica en presencia del gradiente de temperatura. Por un lado, las correlaciones orientacionales se vuelven asimétricas y, en comparación con el caso de equilibrio, disminuyen en la dirección en la que la temperatura aumenta y viceversa [109].

Por otra parte, hemos mostrado que las correlaciones de las variables δv_z y δT , adquieren largo alcance. Nuevamente, pueden distinguirse dos mecanismos físicos que modifican el decaimiento espacial de las correlaciones de estas variables: el primero (*fd*), es la inhomogeneidad de los TFD, que se origina al suponer que éstos son válidos localmente y el segundo (*mc*), es la generación de acoplamientos entre las variables hidrodinámicas debida al gradiente térmico.

Demostramos que, debido al gradiente de temperatura externo, todas las correlaciones de las variables semilentas δv_z y δT , adquieren largo alcance.

Desde el punto de vista físico, el caso más interesante es el de la autocorrelación de δT , debido a que en él, tanto el mecanismo de inhomogeneidad de los TFD como el de acoplamiento de modos, inducen un comportamiento algebraico de la correlación. En el rango de distancias en el que nuestra descripción es válida, la contribución de largo alcance del mecanismo de inhomogeneidad de los TFD, decae (anisotrópicamente) obedeciendo la ley de potencias $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$. Mientras tanto, la contribución del mecanismo de acoplamiento de modos crece linealmente con $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ y domina claramente a la anterior.

Finalmente, nos gustaría añadir una última precisión sobre el rango de validez de los resul-

tados obtenido a lo largo de esta tesis.

Debe tenerse en cuenta que en el procedimiento que hemos seguido para obtener nuestros resultados, se encuentra implícita la suposición de que las dimensiones del sistema son lo suficientemente grandes, de hecho, matemáticamente infinitas, de tal forma que las fluctuaciones no son afectadas por la presencia de las fronteras. Entonces, las funciones de correlación obtenidas en esta tesis y, en particular, sus contribuciones fuera de equilibrio y de largo alcance, son válidas en el bulto del sistema, es decir, en elementos de volumen que se encuentran lejos de las fronteras.

No obstante, en la práctica, la muestra está confinada entre un par de placas horizontales separadas por una distancia pequeña, como se ilustra esquemáticamente en las Figuras 3.1 y 5.1, y las funciones de correlación deberían verse afectadas por efecto del confinamiento.

En el caso de un fluido simple sujeto a un gradiente de temperatura estacionario, por ejemplo, los efectos del confinamiento sobre las fluctuaciones fuera de equilibrio se vuelven importantes cuando el número de onda de las fluctuaciones es del orden del inverso de separación entre las placas, incluso para elementos de volumen alejados de las fronteras [42], [52], [53], [143], [144]. Además, se ha demostrado que incorporar los efectos de tamaño finito permite extender el rango de aplicabilidad de la HF para que ésta pueda describir fluctuaciones fuera de equilibrio en el umbral de las inestabilidades hidrodinámicas [145], [146], lo cual exhibe la importancia de tomar en cuenta estos efectos sobre la dinámica de las fluctuaciones.

Los efectos del tamaño finito del sistema entran en la descripción a través de las condiciones de frontera apropiadas para los campos fluctuantes. Para fluidos isotrópicos, estas condiciones han sido establecidas en diferentes situaciones físicas discutidas en la literatura reciente, véase, por ejemplo, la Ref. [53]. Sin embargo, hasta donde sabemos, las condiciones de frontera que deben obedecer los campos fluctuantes en los nemáticos termotrópicos no han sido estudiadas aún y la investigación de los efectos del tamaño finito sobre el comportamiento de las fluctuaciones hidrodinámicas en estos sistemas es inexistente.

Nuestro trabajo constituye una primera aproximación hacia una descripción rigurosa de las fluctuaciones hidrodinámicas en los cristales líquidos nemáticos que involucre las condiciones de frontera sobre los campos fluctuantes.

A pesar de eso, nuestros resultados parecen indicar que algunas conclusiones generales sobre la dinámica de las fluctuaciones en los nemáticos termotrópicos son viables, a saber: que las funciones de correlación exhiben largo alcance en los estados estacionarios fuera de equilibrio; que existen dos mecanismos físicos asociados con este comportamiento, estos son la inhomogeneidad espacial de los TFD y el acoplamiento de los campos fluctuantes; finalmente, que el mecanismo de acoplamiento de modos produce efectos mucho más intensos que el primero.

Referencias

- [1] S. R. de Groot y P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.
- [2] R. Graham, en *Fluctuations, Instabilities, and Phase Transitions*, T. Riste editor, Plenum, Nueva York, 1975.
- [3] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [4] N. G. van Kampen, en *Fundamental Problems in Statistical Mechanics*, Vol. I, E. G. D. Cohen editor, North-Holland, Amsterdam, 1962.
- [5] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Sov. Phys. JETP*, **5** (1957) 512.
- [6] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Fluid Dynamics*, segunda edición, Pergamon, Nueva York, 1959.
- [7] H. Callen y T. Welton, *Phys. Rev.*, **83** (1951) 34.
- [8] R. Kubo, M. Toda y N. Hashitsume, *Statistical Physics II, Nonequilibrium Statistical Mechanics*, segunda edición, Springer, Berlín, 1991.
- [9] R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Oxford, México, 2001.
- [10] J. Keizer, *Phys. Fluids*, **21** (1978) 198.
- [11] J. Keizer, *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*, Springer, Nueva York, 1987.
- [12] R. Schmitz, *Phys. Rep.*, **171** (1988) 1.
- [13] G. Van der Zwan, D. Bedeaux y P. Mazur, *Physica*, **107A** (1981) 491.
- [14] D. Beysens, T. Garrabos y G. Zalczer, *Phys. Rev. Lett.*, **48** (1980) 403.
- [15] B. M. Law, R. W. Gammon y J. V. Sengers, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 1554.

- [16] B. M. Law, P. N. Segrè, R. W. Gammon y J. V. Sengers, *Phys. Rev. A*, **41** (1990) 816.
- [17] P. N. Segrè, R. W. Gammon y J. V. Sengers, *Phys. Rev. A*, **45** (1992) 714.
- [18] W. B. Li, P. N. Segrè, R. W. Gammon y J. V. Sengers, *Physica A*, **204** (1994) 399.
- [19] J. R. Dorfman, T. R. Kirkpatrick, J. V. Sengers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** (1994) 213.
- [20] R. Zwanzig, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **16** (1965) 67.
- [21] R. Balescu, *Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics*, J. Wiley, Nueva York, 1975.
- [22] B. J. Berne y R. Pecora, *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*, Krieger, Malabar, 1990.
- [23] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *Phys. Rev. Lett.*, **18** (1967) 988.
- [24] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *Phys. Rev. A*, **1** (1970) 18.
- [25] R. F. Fox, *Phys. Rev. A*, **27** (1983) 3216.
- [26] D. Bedeaux, P. Mazur, *Physica*, **73** (1974) 431.
- [27] R. F. Fox, *Phys. Rep. C*, **48** (1978) 174.
- [28] R. F. Fox, *Physica*, **118 A** (1983) 383.
- [29] R. F. Fox, *J. Chem. Phys.*, **64** (1976) 5307.
- [30] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford, Nueva York, 1971.
- [31] D. Stein, editor, *Lectures in the Science of Complexity*, Oxford, Nueva York, 1992.
- [32] I. Procaccia, D. Ronis, I. Oppenheim, *Phys. Rev. Lett.*, **42** (1979) 287.
- [33] D. Ronis, I. Procaccia, I. Oppenheim, *Phys. Rev. A*, **19** (1979) 1307.
- [34] D. Ronis, I. Procaccia, I. Oppenheim, *Phys. Rev. A*, **19** (1979) 1324.
- [35] T. R. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen, J. R. Dorfman, *Phys. Rev. Lett.*, **42** (1979) 862.
- [36] D. Ronis, I. Procaccia, J. Machta, *Phys. Rev. A*, **22** (1980) 714.
- [37] T. R. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen, J. R. Dorfman, *Phys. Rev. Lett.*, **44** (1980) 472.
- [38] T. R. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen, J. R. Dorfman, *Phys. Rev. A*, **26** (1982) 950.

- [39] T. R. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen, J. R. Dorfman, *Phys. Rev. A*, **26** (1982) 995.
- [40] D. Ronis, I. Procaccia, *Phys. Rev. A*, **26** (1982) 1812.
- [41] R. Schmitz y E. G. D. Cohen, *J. Stat. Phys.*, **39** (1985) 285.
- [42] R. Schmitz y E. G. D. Cohen, *J. Stat. Phys.*, **40** (1985) 431.
- [43] R. Schmitz y E. G. D. Cohen, *J. Stat. Phys.*, **46** (1987) 319.
- [44] H. Spohn, *J. Phys. A*, **16** (1983) 4275.
- [45] G. Grinstein, D. H. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 1927.
- [46] G. Grinstein, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 5441.
- [47] P. Bak, C. Tang, K. Wiesenfeld, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 381.
- [48] P. Bak, C. Tang, K. Wiesenfeld, *Phys. Rev. A*, **38** (1988) 364.
- [49] P. Bak y K. Chen, *Physica D*, **38** (1989) 5.
- [50] P. Bak, *How Nature Works: the science of self-organized criticality*, Springer, Nueva York, 1996.
- [51] M. R. Schroeder, *Fractals, Chaos, Power Laws: Minutes from an Infinite Paradise*, W. H. Freeman and Company, Nueva York, 1991.
- [52] J. M. Ortiz de Zárate y J. V. Sengers, *J. Stat. Phys.*, **115** (2004) 1347.
- [53] J. M. Ortiz de Zárate y J. V. Sengers, *Hydrodynamic Fluctuations in Fluids and Fluid Mixtures*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [54] P. G. de Gennes y J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford, Oxford, 1998.
- [55] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge, New York, 1983.
- [56] I. C. Khoo, *Liquid crystals: Physical properties and nonlinear optical phenomena*, J. Wiley, Nueva York, 1995.
- [57] P. M. Chaikin y T. C. Lubensky, *Principles of Matter Condensated Physics*, Cambridge University, Cambridge, 1995.
- [58] P. J. Collings, *Liquid Crystals: Nature's delicate phase of matter*, Princeton, Bristol, 1990.
- [59] P. J. Collings y M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Physics and Chemistry*, Taylor & Francis, Londres, 1997.

- [60] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.*, **25** (1958) 19.
- [61] L. D. Landau, E. M. Lifshitz y L. Pitaevski, *Theory of Elasticity*, tercera edición, Pergamon, Nueva York, 1990.
- [62] J. L. Ericksen, *Appl. Mech. Rev.*, **20** (1967) 1029.
- [63] J. L. Ericksen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7** (1969) 153.
- [64] F. M. Leslie, *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, **19** (1966) 357.
- [65] F. M. Leslie, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **28** (1968) 256.
- [66] L. P. Kadanoff y P. C. Martin, *Ann. Phys.*, **24** (1963) 419.
- [67] P. Hohenberg y P. C. Martin, *Ann. Phys.*, **34** (1965) 291.
- [68] D. Forster, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions*, Benjamin, Reading, MA. (1975).
- [69] D. Forster, *Ann. Phys.* **85** (1974) 505.
- [70] D. Forster, T. Lubensky, P. Martin, J. Swift y P. Pershan, *Phys. Rev. Lett.*, **26** (1971) 1016.
- [71] H. Pleiner y H. R. Brand, *Hydrodynamics and Electrohydrodynamics of Liquid Crystals*, en *Pattern Formation in Liquid Crystals*, A. Buka y L. Kramer, editores, Springer, Berlín, 1996.
- [72] G. Currie, *Fundamental Mechanics of Fluids*, McGraw-Hill, Nueva York, 1974.
- [73] D. Forster, *Ann. Phys.* **85** (1974) 1.
- [74] R. F. Fox y G. E. Uhlenbeck, *Phys. Fluids*, **3** (1970) 1893.
- [75] R. F. Fox y G. E. Uhlenbeck, *Phys. Fluids*, **3** (1970) 2881.
- [76] R. F. Fox, *Phys. Rep.*, **48** (1978) 179.
- [77] J. F. Camacho, H. Híjar y R. F. Rodríguez, *Physica A*, **348** (2005) 252.
- [78] R. Kubo, H. Ichimura y T. Usui, *Statistical mechanics, and advances course with problems and solutions*, North-Holland, Amsterdam, 1965.
- [79] H. N. W. Lekkerkerker, *Phys. Rev. E*, **28** (1984) 799.
- [80] H. Híjar, Reporte interno del grupo de cristales líquidos del IFUNAM (2005).

- [81] S. Nagai, P. Martinoty y S. Candau, *J. Physique*, **37** (1976) 769.
- [82] W. H. de Jeu, W. A. P. Classen y A. M. J. Spruijt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37** (1976) 269.
- [83] H. Knepppe y F. Schneider, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **65** (1981) 23.
- [84] Urbach, H. Hervet y F. Rondelez, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **46** (1978) 209.
- [85] Ch. Gähwiller, *Phys. Lett.*, **36A** (1971) 311.
- [86] D. Eden, C. W. Garland y R. C. Williamson, *J. Chem. Phys.*, **58** (1973) 1861.
- [87] M. E. Mullen, B. Lüthi y M. J. Stephen, *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972) 799.
- [88] J. Mayer, T. Waluga y J. A. Janik, *Phys. Lett.*, **41A** (1972) 102.
- [89] J. P. Boon y S. Yip, *Molecular Hydrodynamics*, Dover, Nueva York, 1991.
- [90] D. G. Miller en *Transport Phenomena in Fluids*, H. J. M. Hanley, editor, Marcel Dekker, Nueva York, 1969.
- [91] U. Geigenmüller, U. M. Titulaer y B. U. Felderhof, *Physica*, **119A** (1983) 41.
- [92] U. Geigenmüller, B. U. Felderhof y U. M. Titulaer, *Physica*, **119A** (1983) 53.
- [93] U. Geigenmüller, B. U. Felderhof y U. M. Titulaer, *Physica*, **120A** (1983) 635.
- [94] B. U. Felderhof, *Physica*, **99A** (1979) 281.
- [95] T. Kato, *Perturbation Theory of Linear Operators*, segunda edición, Springer, Berlín, 1976.
- [96] H. F. Gleeson, *Light Scattering from Liquid Crystals*, en *Handbook of Liquid Crystals, Vol. I*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess y V. Vill, editores, Wiley-Vch, Weiheim, 1998.
- [97] J. M. Vaughan, *Phys. Lett. A*, **58** (1976) 325.
- [98] R. Schaetzing y J. D. Litster, *Light Scattering Studies of Liquid Crystals*, en *Advances in Liquid Crystals, Vol. 4*, Academic Press, Londres, 1979.
- [99] D. Ronis, I. Procaccia y J. Machta, *Phys. Rev. A*, **22**, (1980) 714.
- [100] A. M. S. Tremblay, E. D. Siggia y M. R. Arai, *Phys. Lett.*, **76 A** (1980) 57.
- [101] J. Machta, I. Oppenheim y I. Procaccia, *Phys. Rev. A*, **22** (1980) 2809.

- [102] L. S. García-Colín y R. M. Velasco, *Phys. Rev. A*, **12** (1975) 646.
- [103] D. Beysens, T. Garrabos y G. Zalczer, *Phys. Rev. Lett. (Paris)* **48** (1980) 403.
- [104] J. R. Dorfman, T. R. Kirkpatrick y J. V. Sengers, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **45** (1994) 213.
- [105] J. V. Sengers y J. M. Ortiz de Zárate, *Rev. Mex. Fís.*, **48** (S1) (2002) 14.
- [106] R. Schmitz, *Physica A*, **206** (1994) 25.
- [107] M. López de Haro, J. A. del Río y F. Vázquez, *Rev. Mex. Fís.*, **48** (S1) (2002) 230.
- [108] H. Pleiner y H. R. Brand, *Phys. Rev. A* **27** (1983) 1117.
- [109] R. F. Rodríguez y H. Híjar, *Eur. Phys. J. B*, (2006) (en prensa)
- [110] H. Híjar y R. F. Rodríguez, *Rev. Mex. Fís.* (2006) (en prensa)
- [111] H. Pleiner y H. R. Brand, *J. Phy. Lett. (Paris)* **44** (1983) L23.
- [112] R. F. Rodríguez y J. F. Camacho, *Rev. Mex. Fís.*, **48** (S1) (2002) 44.
- [113] R. F. Rodríguez y J. F. Camacho, *Nonequilibrium thermal light scattering from nematic liquid crystals en Recent Developments in Mathematical and Experimental Physics, Vol. B Statistical Physics and Beyond*, A. Macias, E. Díaz y F. Uribe, editores, Kluwer, New York, 2002.
- [114] J. Bonet Avalos, J. M. Rubí, R. Rodríguez y A. Pérez-Madrid, *Phys. Rev. A* **41** (1990) 1923.
- [115] H. Híjar y R. F. Rodríguez, *Phys. Rev. E*, **69** (2004) 051701.
- [116] F. Rondelez, *Sol. State Commun.*, **14** (1974) 815.
- [117] F. Jähnig y H. Schmidt, *Ann. Phys (New York)*, **71** (1972) 129.
- [118] W. Franklin, *Phys. Rev. A*, **11** (1975) 2156.
- [119] L. M. Blinov y V. G. Chigrinov, *Electrooptic Effects in Liquid Crystals Materials*, Springer, Berlín, 1998.
- [120] K. Huang, *Statistical Mechanics*, J. Wiley, Nueva York, 1987.
- [121] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, Oxford, 1987.

- [122] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From algorithms to applications*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [123] H. Híjar y R. F. Rodríguez, *J. Phys.*, (2006) (enviado).
- [124] R. F. Rodríguez y H. Híjar, (2006) (en progreso).
- [125] P. Chatelain, *Compt. Rend.*, **218** (1944) 652.
- [126] P. Chatelain, *Compt. Rend.*, **222** (1946) 229.
- [127] P. Chatelain, *Acta Cryst.*, **1** (1948) 315.
- [128] P. G. de Gennes, *Compt. Rend.*, **266** (1968) 15.
- [129] C. W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.*, **29** (1033) 883.
- [130] Orsay Liquid Crystal Group, *Phys. Rev. Lett.*, **22** (1969) 208.
- [131] D. C. van Eck y R. J. J. Zijlstra, *J. Physique*, **41** (1980) 351.
- [132] H. Fellner, W. Franklin y S. Christensen, *Phys. Rev. A*, **11** (1975) 1440.
- [133] R. Akiyama, K. Tomida, A. Fukuda y E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25** (1986) 769.
- [134] S. Shaya y H. Yu, *J. Chem. Phys.*, **63** (1975) 221.
- [135] G. Fuller, J. van Egmond, D. Wirz, E. Peuvrel-Disdier, E. Wheeler y H. Takahashi, in *Flow-Induced Structure in Polymers*, ACS Symposium Series 597, A. I. Nakatani y M.D. Dandum, editores, American Chemical Society, Washington, 1995.
- [136] J. V. Sengers, R. W. Gammon y J. M. Ortiz de Zárate, en *Computational Studies, Nanotechnology, and Solution Thermodynamics of Polymer Systems*, M. D. Dandum, editor, Kluwer Academic, Nueva York, 2000.
- [137] S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic and Hydrodynamic Stability*, Dover, Nueva York, 1981.
- [138] L. D. Landau, E. M. Lifshitz y L. P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media*, segunda edición, Pergamon, Oxford, 1984.
- [139] L. D. Landau, E. M. Lifshitz y L. P. Pitaevskii, *Statistical Physics, Part I*, tercera edición, Pergamon, Oxford, 1980.
- [140] M. Yu. Zhukov y V. A. Vladimirov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **413** (2004) 279.
- [141] R. F. Rodríguez y H. Híjar, (2006) (en progreso)
- [142] H. Stark, *Phys. Rep.*, **351** (2001) 387.

- [143] J. M. Ortiz de Zárate, R. Pérez Cordón y J. V. Sengers, *Physica A*, **291** (2001) 113.
- [144] J. M. Ortiz de Zárate y L. Muñoz Redondo, *Eur. Phys. J. B*, **15** (2001) 135.
- [145] J. M. Ortiz de Zárate y J. V. Sengers, *Physica A*, **300** (2001) 25.
- [146] J. M. Ortiz de Zárate y J. V. Sengers, *Phys. Rev. E*, **66** (2002) 036305.