

00583



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

2

FACULTAD DE QUIMICA

28j

DESCRIPCION TERMO-HIDRODINAMICA
DE FENOMENOS DE RELAJACION EN CRISTALES
LIQUIDOS NEMATICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A :
MA. DEL PILAR CONSTANZA ORTEGA BERNAL

DIRECTOR:
DR. ROSALIO F. RODRIGUEZ ZEPEDA



FALLA DE ORIGEN

OCTUBRE 1995



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 está 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 Celeste
con todo mi amor.

A mis padres Abel y Guadalupe
gracias por su infinito amor.

A mis hermanos, Judith, Gerardo, Guadalupe,
en especial a José por su valentía
y amor a la vida.

A mi Grizzly
te amo terriblemente.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Dr. Rosalio F. Rodríguez Zepeda, por haber dirigido éste trabajo de tesis y por haber sido mi asesor desde la licenciatura, gracias por su apoyo, confianza, paciencia y por todo lo que de él he aprendido.

A los doctores Octavio Manero Brito, Luis Felipe del Castillo Dávila, Roberto Salcedo Pintos, Luis Vicente Hiestroza, Antonio del Río Portilla, Rufino Díaz Uribe y Ma. Eugenia Costas Basin, por haber revisado el presente trabajo, así como por sus comentarios y sugerencias.

A mis familiares, por brindarme su apoyo y estímulo para salir adelante, pero sobre todo por su cariño. A mis amigos de la U.N.A.M. y a mis biólogos de la U.A.M., por compartir conmigo su amistad.

Finalmente quiero agradecer a la Dirección General para Asuntos del Personal Académico, U.N.A.M., por haberme otorgado una beca para la realización de este trabajo de tesis en el Instituto de Física, donde me dieron todo el apoyo para la realización del mismo.

INDICE.

INTRODUCCION.	1
CAPITULO 1. TERMODINAMICA IRREVERSIBLE LINEAL DE NEMATICOS.	
1.1. Introducción.	7
1.2. Formulación de San Miguel y Sagüés.	7
1.3. Descripción Termo-Hidrodinámica.	13
1.4. Flujos y Fuerzas Termodinámicos.	20
1.5. Consistencia.	24
1.6. Discusión.	26
CAPITULO 2. TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA DE CRISTALES LIQUIDOS.	
2.1. Introducción.	28
2.2. Ecuaciones Dinámicas.	30
2.3. Relaciones Constitutivas Generalizadas.	37
2.4. Geometría Bend.	40
2.5. Discusión.	45
CAPITULO 3. EFECTOS HIDRODINAMICOS EN LA REORIENTACION OPTICA DE CRISTALES LIQUIDOS NEMATICOS.	
3.1. Introducción.	46
3.2. Modelo y Ecuaciones Básicas.	48
3.3. Cambio de Fase y Distancia Focal.	52
3.4. Resultados y Discusión.	56
3.5. Estado Final.	61
CAPITULO 4. FORMULACION ESTOCASTICA DE LA TRANSICION DE FREDERICKSZ MAGNETICA.	
4.1. Introducción.	70
4.2. Ecuaciones Básicas.	71
4.3. Ecuación de Amplitud.	74
4.4. Factor Dinámico de Estructura.	80
4.5. Discusión.	87

CAPITULO 5. EFECTO ELECTORREOLOGICO.	
5.1. Introducción.	88
5.2. Modelo y Ecuaciones Básicas.	90
5.3. Efecto Electorreológico.	94
5.4. Flujo de Calor.	100
5.5. Discusión.	106
CAPITULO 6. HIDRODINAMICA DE CRISTALES LIQUIDOS POLIMERICOS.	
6.1. Introducción.	107
6.2. Descripción Termo-Hidrodinámica.	110
6.3. Ecuaciones Constitutivas Generalizadas.	118
6.4. Discusión.	121
CONCLUSIONES.	122
APENDICES A Y B.	126
REFERENCIAS.	139

INTRODUCCION.

La formulación de ecuaciones hidrodinámicas lineales para nemáticos termotrópicos es un problema bien entendido, que tuvo su origen en la teoría de elasticidad de cristales líquidos propuesta por Oseen-Frank en 1958 [1], a partir de la cual se construyó la teoría de líquidos isotrópicos transversales por Ericksen en 1961 [2]. Finalmente, ésta llevó a la formulación de una primera teoría del medio continuo para cristales líquidos propuesta por Leslie en 1968 [3].

Un punto de vista muy general para construir una descripción hidrodinámica de una gran variedad de fluidos, consiste en deducir las correspondientes ecuaciones hidrodinámicas a partir de la Termodinámica de Procesos Irreversibles Lineales (TIL). Sin embargo, esto puede implementarse de diferentes maneras. Así por ejemplo, una formulación reciente basada en TIL fue desarrollada por de Gennes [4] y la escuela de Harvard [5].

La idea básica es utilizar la energía libre de Helmholtz para obtener la producción de entropía y a partir de ella deducir ecuaciones de movimiento para las variables de estado. Más recientemente esta descripción se ha reformulado para poder describir nuevos procesos que ocurren en otras fases líquido-cristalinas, así como en cristales líquidos poliméricos [6].

Ahora bien, como se sabe, la formulación de ecuaciones hidrodinámicas para un sistema macroscópico requiere, en primer lugar, de la elección de las variables hidrodinámicas adecuadas. Es decir, es preciso identificar cuántas y cuáles variables varían lentamente en el espacio y en el tiempo. Un subconjunto de estas variables son las densidades volumétricas locales de cantidades físicas conservadas, como son: las densidades locales de masa $\rho(\vec{r}, t)$, de energía total $e(\vec{r}, t)$ y de cantidad de movimiento $\vec{p}(\vec{r}, t)$, en donde $\vec{u}(\vec{r}, t)$ es la velocidad hidrodinámica. La evolución temporal de estas variables está dada por las bien conocidas ecuaciones de conservación de masa, energía y momento [7]. Sin embargo, para sistemas complejos como son, por ejemplo, los cristales líquidos nemáticos (CLN), además de las variables conservadas, existe otra clase de variables

hidrodinámicas no conservadas asociadas con el rompimiento espontáneo de simetrías continuas (modos de Goldstone) [8].

Estas características de los CLN deben tomarse en cuenta a través de variables lentas (no conservadas) para las que no existe, necesariamente, una distinción clara entre las escalas de tiempo asociadas a ellas y a las variables conservadas. En consecuencia, la evolución temporal de éstas últimas se acopla con las primeras y afecta su evolución. Esta situación no se presenta en líquidos ordinarios, en donde las deformaciones elásticas relajan muy rápidamente y puede ignorarse totalmente su efecto sobre la evolución de las variables conservadas. En el caso de los CLN es necesario considerar la asimetría presente debida a su capacidad de orientarse en una dirección preferencial; la cual se describe a través del campo director, $\vec{n}(\vec{r}, t)$. Esta variable hidrodinámica se define como la orientación promedio de las moléculas y toma en cuenta, por ejemplo, la rotación colectiva de los ejes moleculares, o sea, la rotación del director, lo cual produce situaciones físicas nuevas, aún cuando los centros de masa moleculares no cambien de posición.

Ya que no existen reglas generales que permitan determinar en forma unívoca el número y naturaleza de las variables no conservadas, su elección debe realizarse apoyándose en la intuición física y en la información experimental disponible sobre el sistema. En este sentido el conjunto de variables hidrodinámicas elegido no necesariamente constituye un conjunto completo. Sin embargo sí permite obtener información sobre la dinámica del sistema que se está analizando.

Desde el punto de vista de TIL [9] para construir las ecuaciones de movimiento de estas variables en el límite hidrodinámico i.e., variaciones pequeñas en el espacio y bajas frecuencias, se construye la producción de entropía debida a todos los procesos irreversibles que ocurren en el fluido. Después se utilizan los postulados de TIL, a saber, hipótesis de equilibrio local, relación lineal entre flujos y fuerzas termodinámicas, y el carácter positivo definido de la producción de entropía, para construir las ecuaciones hidrodinámicas. Sin embargo, en el caso de los CLN esto introduce una inconsistencia para la formulación de las ecuaciones nematodinámicas. En efecto, de acuerdo a la formulación clásica de TIL realizada por Onsager [10], \vec{n} no puede considerarse como una variable de

estado conservada y su derivada temporal no puede asociarse a un flujo. No obstante, elegir al director como variable de estado es natural e intuitivo dadas las características fenomenológicas de los nemáticos. Esto origina que la relación entre flujos y fuerzas sea no lineal, lo cual es totalmente inconsistente con la TIL. Como se verá en detalle más adelante, una forma de eliminar algunas de estas inconsistencias, es considerar al gradiente del director como variable de estado [11].

Es importante señalar que TIL ha sido muy útil para el análisis de muchos fenómenos en sistemas macroscópicos fuera de equilibrio y es un formalismo consistente y elegante, pero presenta algunas limitaciones bien conocidas [12]. La primera de éstas es que en TIL la respuesta del sistema se considera instantánea y en realidad muchos sistemas y en particular los fluidos reológicos, presentan una cierta inercia que produce un retardo en su respuesta a algunas fuerzas termodinámicas. Esto se expresa considerando solamente ecuaciones constitutivas lineales, lo que no corresponde a las observaciones experimentales en muchos sistemas. Esta simplificación implica que TIL sea inaplicable a fenómenos que involucren altas frecuencias.

En la última década se ha propuesto una teoría fenomenológica, que incluye como variables de estado independientes a los flujos disipativos. Esta es la llamada Termodinámica Irreversible Extendida (TIE), [13]. En esta teoría, las ecuaciones de evolución para los flujos juegan el papel de ecuaciones constitutivas generalizadas del sistema y la idea subyacente en este intento de describir situaciones que no entran en el esquema de TIL, es entonces extender o ampliar el espacio de variables de estado que son necesarias para describir el estado del sistema.

En vista de todo lo anterior, se puede pensar en esta teoría, como una excelente alternativa para formular la dinámica de CL de una manera consistente, con la ventaja de que permite además, generalizar esta formulación en diferentes direcciones. Una muy importante es poder describir situaciones que dentro del formalismo de TIL no es fácil incluir, como es la presencia de flujo de calor en cristales líquidos. En la literatura los intentos para incluir efectos térmicos de cualquier tipo son escasos [14] y hasta donde se sabe, incluir estos efectos a través de un flujo de calor no se ha realizado para cristales líquidos. Por otra

parte, este formalismo permite describir, aún en el caso isotérmico, sistemas más complejos como son los cristales líquidos poliméricos.

Debe señalarse que TIE no es el único formalismo existente con el cual se puede realizar la inclusión de nuevas variables de estado, existe en la literatura un formalismo general [15], basado en la ecuación no lineal de Onsager-Casimir, dentro del cual pueden modelarse diferentes sistemas, identificando las variables correspondientes.

Los objetivos del presente trabajo son los siguientes. Por una parte, obtener una deducción de las ecuaciones nematodinámicas dentro de un marco más apropiado. Por otra, usar este sistema en el análisis de algunas propiedades dinámicas de cristales líquidos nemáticos y polimérico, durante el proceso de reorientación que puede inducirse, tanto por campos estáticos eléctricos y magnéticos, como por campos electromagnéticos.

Para este fin, en el capítulo 1 se proporciona una deducción basada en TIL de las ecuaciones nematodinámicas, pero removiendo algunas de las inconsistencias existentes en las formulaciones usuales. Esto permite obtener un sistema de ecuaciones dinámicas que describen a los cristales líquidos, pero restringido a las situaciones previstas en TIL.

En el capítulo 2, se desarrolla una deducción sistemática de estas mismas ecuaciones, a partir de los postulados fundamentales de TIE y se muestra que la aproximación usual de TIE, que consiste en considerar a los coeficientes fenomenológicos como constantes [12, 13], corresponde a la aproximación de acoplamiento mínimo usada ampliamente en la literatura para deducir la dinámica de nemáticos [4]. Esta equivalencia, además de que no se ha reportado en la literatura, permite generalizar los resultados obtenidos para describir sistemas más complejos como los cristales líquidos poliméricos (CLP), así como analizar los efectos producidos por flujo de calor.

Habiendo establecido esta equivalencia, en el capítulo 3, se analiza un aspecto de la reorientación que no se ha considerado en la literatura, a saber, cómo afectan los flujos hidrodinámicos a algunas propiedades ópticas del cristal líquido como son: la diferencia de fase, la distancia

focal y el índice de refracción no lineal.

Las fluctuaciones en las observables de un sistema que se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico son siempre pequeñas; en cambio, cuando se está cerca de estados inestables, las fluctuaciones crecen y se convierten en la parte dominante de la dinámica. Experimentalmente está bien establecido que esto ocurre y que, de hecho, en la vecindad de un estado inestable, la transición y decaimiento posterior se produce mediante las fluctuaciones [16]. En consecuencia las fluctuaciones juegan un papel fundamental en la descripción de diversas propiedades del sistema en la vecindad de estados inestables. En el capítulo 4 se muestra cómo incluir las fluctuaciones dentro de la formulación nematodinámica, lo que, a su vez, permite calcular propiedades dinámicas medibles como son el factor de estructura y el tiempo medio de primer paso. El factor de estructura es particularmente importante dado que permite obtener información que puede confrontarse con resultados experimentales.

Dentro de los fenómenos descubiertos recientemente, que presentan un alto potencial tecnológico y, que han sido poco estudiados desde el punto de vista teórico en sistemas poliméricos, es particularmente importante el efecto electrorreológico [17], que consiste en un incremento en la viscosidad del fluido cuando se aplica un campo eléctrico. Los cristales líquidos poliméricos nemáticos tienen anisotropías en la viscosidad que son usualmente mayores que las de nemáticos termotrópicos, su comportamiento reológico es muy complicado aún en ausencia de campos externos. Sin embargo, como las moléculas de CLP pueden alinearse por la acción de un campo eléctrico, esto origina la posibilidad de inducir un efecto electrorreológico en estos materiales.

En el capítulo 5 se mostrará que es posible producir un efecto electrorreológico, en un nemático polimérico, mediante el proceso de reorientación inducido por la aplicación de un campo eléctrico externo. Los resultados obtenidos se comparan con medidas experimentales obtenidas con reómetros de cono y plato.

Por otra parte, el mismo efecto también se presenta cuando aunado al campo eléctrico, se impone un gradiente constante de flujo de calor en el cristal líquido. En este capítulo también se ilustra cómo incluir dichos

efectos y su influencia sobre el efecto electroreológico. Es importante enfatizar que al considerar los efectos debidos al flujo de calor, permite analizar situaciones que no tienen que restringirse a procesos isotérmicos, lo cual prácticamente no existe en la literatura.

El formalismo que se presentará en el capítulo 2, contiene una ecuación para la relajación viscoelástica, lo cual permite que pueda usarse como punto de partida para describir cristales líquidos poliméricos, aún sin tomar en cuenta la dinámica de todas las variables de estado necesarias en el estudio de éstos sistemas. Sin embargo, es posible generalizar esta deducción basada en TIE, para incluir otras variables que son relevantes en la descripción de un sistema polimérico como son, por ejemplo, la concentración y el parámetro de orden. Esta generalización se presentará en el capítulo 6. Cabe señalar que el sistema que se obtiene en dicho capítulo, no se aplica en ningún ejemplo particular, puesto que los coeficientes fenomenológicos de acoplamiento que aparecen de la formulación, son desconocidos y sólo pueden inferirse de comparación con el experimento o bien de una teoría microscópica. Hasta donde se sabe no hay en la literatura valores de estos parámetros, por lo que no fue posible hacer cálculos explícitos.

CAPITULO 1.

TERMODINAMICA IRREVERSIBLE LINEAL DE NEMATICOS.

1.1. INTRODUCCION.

El objetivo fundamental del presente capítulo es el desarrollar una deducción termodinámica de las ecuaciones dinámicas para nemáticos termotrópicos. A diferencia de las formulaciones existentes, aquí se sigue el método clásico de de Groot y Mazur [9], el cual ha permitido formular ecuaciones hidrodinámicas para una gran variedad de sistemas físicos y fisicoquímicos. Como se verá en detalle más adelante, una forma de eliminar algunas inconsistencias, es considerar al gradiente del director como variable de estado [11]. Sin embargo, no es posible eliminar dichas inconsistencias en su totalidad.

Con el objeto de hacer más explícitas las inconsistencias mencionadas sobre el director y la elección de flujos y fuerzas en que se basan la mayoría de las deducciones existentes, en la siguiente sección se hará un breve resumen de la formulación debida a San Miguel y Sagues [19].

1.2. FORMULACION DE SAN MIGUEL Y SAGUES.

El punto de partida de ésta y casi para cualquier otra formulación de las ecuaciones nematodinámicas es considerar exclusivamente procesos isotérmicos. Entonces, los cambios en la entropía ocurren a expensas de la energía libre de Helmholtz. Esto restringe el desarrollo a considerar sólo procesos irreversibles en CLN en donde la temperatura es constante y es una limitación más de la teoría. Entonces se puede escribir

$$TdS = - dF, \quad (1.1)$$

Si tenemos un CLN contenido en una celda, al cual se le aplica un campo externo electromagnético, que induce un proceso de reorientación, la energía libre apropiada es:

$$F = \frac{1}{2} \int dr_{\alpha} K_{\alpha\beta\gamma\delta} \partial_{\beta} n_{\alpha} \partial_{\delta} n_{\gamma} - \frac{1}{2} \int dr_{\alpha} \epsilon_{\alpha} (n_{\alpha} E_{\alpha})^2 + \frac{1}{2} \int dr_{\alpha} \rho (u_{\alpha})^2 - \int dr_{\alpha} p(r_{\alpha}) \cdot \partial_{\alpha} v_{\alpha} \quad (1.2)$$

en donde $\partial_{\alpha} \equiv \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}}$, E_{α} es la parte eléctrica del campo electromagnético, ϵ_{α} es la anisotropía dieléctrica que se define como $\epsilon_{\alpha} \equiv \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, en donde ϵ_{\parallel} es la constante dieléctrica paralela al director y ϵ_{\perp} la constante dieléctrica perpendicular al mismo. Se supone que el CLN es no magnético, esto es, se considera que la anisotropía en la permitividad magnética es varios ordenes de magnitud menor que la eléctrica. u_{α} es la velocidad hidrodinámica, n_{α} denota al director, v_{α} al campo de posiciones de las moléculas y p es la presión.

El primer término en la ec. (1.2), representa la energía libre de distorsión elástica de Frank [1], con

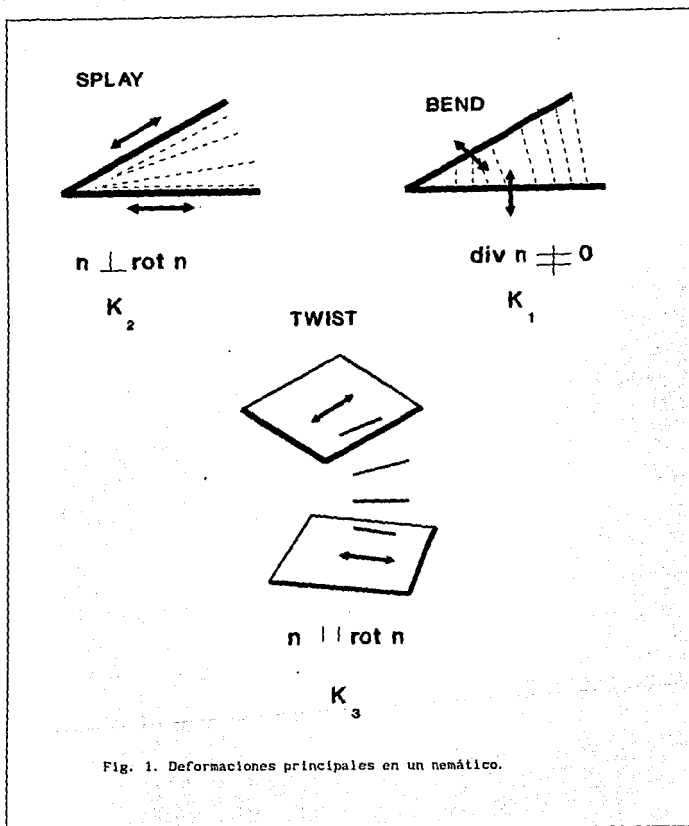
$$K_{\alpha\beta\gamma\delta} = K_1 (\delta_{\alpha\delta} - n_{\alpha} n_{\delta}) (\delta_{\beta\gamma} - n_{\beta} n_{\gamma}) + K_2 \epsilon_{\alpha\beta\mu} \epsilon_{\gamma\delta\nu} n_{\mu} n_{\nu} + K_3 (\delta_{\alpha\gamma} - n_{\alpha} n_{\gamma}) n_{\beta} n_{\delta} \quad (1.3)$$

en donde K_1 , K_2 , K_3 son las constantes elásticas asociadas con las deformaciones Twist, Splay y Bend, respectivamente, (ver Fig. 1). ϵ_{ijk} es el tensor antisimétrico de Levi-Civita. El segundo término en la ec. (1.2) es la contribución eléctrica a la energía libre, el tercer término es la contribución hidrodinámica, en donde ρ es la densidad de masa y el último término introduce a la presión como un multiplicador de Lagrange para la condición de incompresibilidad.

Usando la ec. (1.2) en (1.1) y la ecuación de movimiento para la velocidad

$$\rho \frac{dv_{\beta}}{dt} = \partial_{\alpha} \sigma'_{\alpha\beta} \quad (1.4)$$

en donde $\frac{d}{dt}$ denota la derivada material y $\sigma'_{\alpha\beta}$ es el tensor de esfuerzos, se obtiene la siguiente expresión para la producción de entropía



$$TdS = \int dr_{\alpha} [(\sigma'_{\alpha\beta} - \sigma^E_{\alpha\beta}) \partial_{\alpha} u_{\beta} + h_{\alpha} \dot{n}_{\alpha}], \quad (1.5)$$

en donde $\dot{n}_{\alpha} = \frac{dn_{\alpha}}{dt}$ y el campo molecular, h_{α} , es

$$h_{\alpha} = - \frac{\delta F}{\delta n_{\alpha}}, \quad (1.6)$$

en donde $\delta F/\delta n_{\alpha}$ denota las derivadas funcionales de F respecto a las componentes del campo director n_{α} . $\sigma^E_{\alpha\beta}$ es el tensor de Ericksen, el cual está asociado con variaciones en la energía libre causadas por desplazamientos moleculares en las cuales el campo director se mantiene constante y está definido por

$$\sigma^E_{\alpha\beta} = \frac{\partial F_d}{\partial (\partial_{\alpha} n_{\gamma})} \partial_{\beta} n_{\gamma} - p \delta_{\alpha\beta}. \quad (1.7)$$

En donde F_d representa la energía de Frank [3]. Identificando el tensor de esfuerzos viscosos como $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma'_{\alpha\beta} - \sigma^E_{\alpha\beta}$ en términos de las partes simétricas de $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma^S_{\alpha\beta}$, y de $\partial_{\alpha} u_{\beta}$, $A_{\alpha\beta} = 1/2(\partial_{\alpha} u_{\beta} + \partial_{\beta} u_{\alpha})$ la ec. (1.5) se reescribe como

$$TdS = \int d\vec{r} [\sigma^S_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta} + h_{\alpha} \dot{N}_{\alpha}]. \quad (1.8)$$

Se puede mostrar que la parte antisimétrica de $\sigma_{\alpha\beta}$ es un vector uniaxial $\Gamma_{\alpha} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_{\beta} h_{\gamma}$, y la parte antisimétrica del gradiente de velocidades está asociada con la vorticidad ω_{α} . Estas partes antisimétricas se combinan con \dot{n}_{α} para dar

$$\dot{N}_{\alpha} = \dot{n}_{\alpha} - (\omega \times n)_{\alpha}. \quad (1.9)$$

Interpretando la ec. (1.8) como un producto de flujos y fuerzas San Miguel y Sagués eligen $\sigma^S_{\alpha\beta}$ y \dot{N}_{α} como los flujos y $A_{\alpha\beta}$ y h_{α} como las correspondientes fuerzas termodinámicas, que es la llamada elección o identificación de Harvard. Entonces, escriben

$$\sigma^S_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta\gamma\delta} (n_{\alpha})_{\gamma\delta} + Q_{\alpha\beta\gamma} (n_{\alpha})_{\gamma}. \quad (1.10a)$$

$$N_{\alpha} = Q'_{\alpha\beta\gamma}(n_{\alpha}) A_{\beta\gamma} + P_{\alpha\beta}(n_{\alpha}) h_{\beta}. \quad (1.10b)$$

Respecto a esta relación entre flujos y fuerzas es conveniente hacer notar que, se tiene un acoplamiento entre flujos y fuerzas de distinto orden tensorial, lo cual viola el principio de Curie. Para conservar este principio los coeficientes $Q_{\alpha\beta\gamma}(n_{\alpha})$ y $Q'_{\alpha\beta\gamma}(n_{\alpha})$ deberían ser igualados a cero, por consiguiente no se llegaría a los resultados conocidos.

De acuerdo al criterio de Onsager, los flujos son las derivadas temporales de las variables conservadas, desde este punto de vista N_{α} no puede elegirse como flujo, ya que n_{α} no es una variable conservada. Finalmente, los coeficientes cinéticos o de transporte que aparecen en las ecuaciones anteriores, $R_{\alpha\beta\gamma\delta}(n_{\alpha})$, $Q_{\alpha\beta\gamma}(n_{\alpha})$, $Q'_{\alpha\beta\gamma}(n_{\alpha})$ y $P_{\alpha\beta}(n_{\alpha})$ son funciones no lineales del director, la fuerza h_{α} es también una función del director y puede mostrarse que estos coeficientes pueden escribirse como combinación lineal de ella, esto hace que la relación entre flujos y fuerzas no sea lineal violando los postulados de TIL. Sin embargo, a pesar de esto, las relaciones fenomenológicas anteriores se manipulan y se deducen ecuaciones nematodinámicas que coinciden con resultados previos, pero que son inconsistentes con TIL.

Partiendo de las ecs. (1.10a-b) se obtienen las siguientes ecuaciones de movimiento para el director y el campo de velocidades

$$\dot{n}_{\alpha} = \frac{1}{\tau_1} h_{\beta} + \frac{\lambda - 1}{2} n_{\alpha} \partial_{\beta} u_{\alpha} + \frac{\lambda + 1}{2} n_{\alpha} \partial_{\alpha} u_{\beta}. \quad (1.11a)$$

$$\rho \dot{u}_{\beta} = \partial_{\alpha} (\sigma_{\alpha\beta}^S + \sigma_{\alpha\beta}^a + \sigma_{\alpha\beta}^E), \quad (1.11b)$$

con

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^S = & 2\nu_2 A_{\alpha\beta} + 2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3) n_{\alpha} n_{\beta} n_{\gamma} n_{\delta} A_{\gamma\delta} \\ & + 2(\nu_3 - \nu_2) (n_{\alpha} n_{\gamma} A_{\gamma\beta} + n_{\beta} n_{\gamma} A_{\gamma\alpha}) - \frac{\lambda}{2} (n_{\alpha} h_{\beta} + n_{\beta} h_{\alpha}), \end{aligned} \quad (1.12a)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^a = \frac{1}{2} (n_{\beta} h_{\alpha} - n_{\alpha} h_{\beta}), \quad (1.12b)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^E = -p_{\alpha\beta}^{\delta} - K_{\alpha\beta\gamma\delta} \partial_{\beta} n_{\alpha} \partial_{\delta} n_{\gamma}. \quad (1.12c)$$

Es importante hacer unos comentarios al respecto de estas ecuaciones, el procedimiento seguido por San Miguel y Sagués para pasar de las ecs. (1.10) a las ecuaciones de movimiento para las variables de estado, ecs. (1.11), no es claro. Primero, el coeficiente $P_{\alpha\beta}(n_\alpha)$ se reduce de un tensor de segundo orden a una constante, $\frac{1}{\gamma_1}$. Algo similar ocurre con los coeficientes $Q_{\alpha\beta\gamma}(n_\alpha)$, $Q'_{\alpha\beta\gamma}(n_\alpha)$, que se reducen de tensores de tercer orden a vectores. Podría pensarse como posible justificación para esto, que se desea mantener la ec. (1.10b) a orden lineal en n_α , pero no es congruente, puesto que h_α , que aparece en las ecuaciones (1.10-11) es totalmente no lineal en n_α , por lo que este criterio no sería válido. De igual manera, podría pensarse en la posibilidad de que lo que se pretende mantener a orden lineal en n_α , son precisamente los coeficientes en (1.10), pero esto tampoco es justificable, porque $R_{\alpha\beta\gamma\delta}(n_\alpha)$ se mantiene en las ecuaciones (1.11) como un tensor de cuarto orden en n_α . De lo anterior se sigue que los criterios en la construcción de las ecs. (1.11) no son claros.

Con el objeto de escribir las ecuaciones dinámicas en una forma más compacta, la cual se utilizará posteriormente en forma explícita, San Miguel y Sagués mostraron que las ecs. (1.11) pueden reescribirse en función de operadores obteniéndose

$$d_t \phi_i = A_{ij}(\phi_j) (\delta F / \delta \phi_j), \quad i = 1, \dots, 9. \quad (1.13)$$

en donde $\delta F / \delta \phi_j$ denota las derivadas funcionales de F respecto a las componentes del campo vectorial ϕ_i que son:

$$\phi_i(r_i, t) = [n_i(r_i, t), u_i(r_i, t)], \quad (1.14)$$

en donde el operador A_{ij} tiene una contribución disipativa (auto-hermitiana) A_{ij}^D dada por

$$A_{ij}^D = -\beta_{ij} = \begin{vmatrix} 1/\gamma_1 & 0 & 0 \\ 0 & L & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad (A_{ij}^D)^\dagger = A_{ij}^D \quad (1.15)$$

y una no-disipativa o reversible A_{ij}^R (anti-hermitiana)

$$A_{ij}^R = \begin{pmatrix} 0 & \Gamma & 0 \\ -\Gamma & 0 & -1/\rho \\ 0 & 1/\rho & 0 \end{pmatrix}, \quad (A_{ij}^R)^* = -A_{ij}^R \quad (1.16)$$

Aquí se ha empleado una notación en bloques, en la que cada elemento representa una matriz de 3×3 , I es la matriz unidad y la daga significa traspuesta conjugada. Los tensores Γ_{ij} , L_{ij} en (1.14) y (1.15) son operadores y están dados por

$$\Gamma_{\beta\gamma}(n_\alpha) = (1/2\rho)[(\lambda + 1)n_\alpha n_\alpha \delta_{\beta\gamma} + (\lambda - 1)n_\alpha \delta_\beta \delta_{\alpha\gamma}] \quad (1.17)$$

$$L_{\beta\gamma}(n_\alpha) = \delta_\alpha^M \delta_{\alpha\beta\gamma\delta}(n_\alpha) \delta_\delta \quad (1.18)$$

$$M_{\alpha\beta\gamma\delta}(n_\alpha) = (1/\rho^2)[2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3)n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\delta + \nu_2(\delta_{\beta\delta} \delta_{\alpha\gamma} + \delta_{\beta\gamma} \delta_{\alpha\delta}) + (\nu_3 - \nu_2)(n_\alpha n_\gamma \delta_{\delta\beta} + n_\alpha n_\delta \delta_{\gamma\beta} + n_\beta n_\gamma \delta_{\delta\alpha} + n_\beta n_\delta \delta_{\gamma\alpha})]. \quad (1.19)$$

Es importante hacer notar que este sistema de ecuaciones es coincidente con otros resultados y permite describir la dinámica de nuestro sistema, pero es inconsistente con TIL, sin embargo, en esta forma compacta de las ecuaciones es de manera relativamente sencilla introducir las fluctuaciones, que son una parte muy importante de la dinámica cuando el sistema se encuentra en estados termodinámicos fuera de equilibrio. Esta generalización se usará en forma explícita en el capítulo 4.

En la siguiente sección se dará una deducción de la nematodinámica, usando los lineamientos de de Groot y Mazur [9], pero introduciendo como variable de estado al gradiente del director [6].

1.3. DESCRIPCIÓN TERMO-HIDRODINÁMICA.

Como se mencionó en la introducción un primer paso para eliminar las inconsistencias anteriores es escoger $\nabla_j n_i$ como variable termodinámica en

vez de n_1 . Esto no es usual en la literatura, sin embargo es más físico que elegir al director como variable [11]. Esto se debe principalmente a que las rotaciones homogéneas del director no producen fuerzas de restauración (fuerzas termodinámicas). En cambio la presencia de gradientes en n_1 sí inducen flujos de deformación en el sistema de acuerdo con el criterio de Onsager para escoger las variables de estado.

Por los argumentos anteriores, se propone que una formulación de una hidrodinámica apropiada para CLN debe incluir, además de las variables hidrodinámicas conservadas $\{\rho(r_1, t), e(r_1, t), g_i(r_1, t)\}$, la variable no conservada $\nabla_j n_1(r_1, t)$. Aquí se supondrá que el conjunto completo de variables de estado para CLN es de la forma general

$$G = \{\rho(r_1, t), e(r_1, t), g_i(r_1, t); \nabla_j n_1(r_1, t)\}. \quad (1.20)$$

Los fundamentos y la metodología de TIL son bien conocidos [9]. Como es usual, se supondrá que la hipótesis de equilibrio local es válida para el conjunto de variables G , y se escogerá a la densidad de energía por unidad de volumen e como potencial termodinámico. Entonces

$$e = e(\rho, s, g_i; \nabla_j n_1), \quad (1.21)$$

en donde s denota la entropía por unidad de volumen. Bajo estas condiciones es válida la siguiente relación de Gibbs:

$$de = \mu d\rho + T ds + v_i dg_i + \phi_{ij} d(\nabla_j n_1), \quad (1.22a)$$

y

$$p = -e + \mu\rho + Ts + u_i g_i, \quad (1.22b)$$

Aquí las fuerzas generalizadas o variables termodinámicas conjugadas a las variables de estado, están dadas por las derivadas variacionales del potencial termodinámico e , es decir,

$$\mu \approx \left. \frac{\delta e}{\delta \rho} \right|_{s, g_i, \nabla_j n_1} \quad (1.23a)$$

$$T \equiv \left. \frac{\delta e}{\delta s} \right|_{\rho, g_i, \nabla_j n_i} \quad (1.23b)$$

$$v_i \equiv \left. \frac{\delta e}{\delta g_i} \right|_{\rho, s, \nabla_j n_i} \quad (1.23c)$$

$$\phi_{ij} \equiv \left. \frac{\delta e}{\delta \nabla_j n_i} \right|_{\rho, s, g_i} \quad (1.23d)$$

La notación expresa que los subíndices se mantienen constantes al calcular las derivadas indicadas.

La evolución temporal de las variables de estado está dada, por una parte, por las bien conocidas ecuaciones de conservación para ρ , g_i y e [7]

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla_j u_j \quad (1.24a)$$

$$\frac{dg_i}{dt} = -g_i \nabla_j u_j - \nabla_j \sigma_{ij} - \nabla_i p \quad (1.24b)$$

$$\frac{de}{dt} = -(e + p) \nabla_j u_j - \nabla_j (u_i \sigma_{ij}) - \nabla_i J_i^e - u_i \nabla_i p \quad (1.24c)$$

Aquí $\frac{d}{dt}$ es la derivada material, u_i es la velocidad hidrodinámica, σ_{ij} es el tensor de esfuerzos, p es la presión hidrodinámica y J_i^e es el flujo de energía. Por otra parte, la dinámica de la variable no conservada, $\nabla_j n_i$, será deducida consistentemente de la teoría misma. Se supondrá que su ecuación de evolución es simplemente una ecuación de relajación de la forma general:

$$\dot{n}_i = -\gamma_i \quad (1.25)$$

El miembro derecho representa la corriente respectiva y el punto denota su derivada hidrodinámica, i.e., $\dot{n}_i \equiv \frac{dn_i}{dt} = \frac{\partial n_i}{\partial t} + u_j \nabla_j n_i$.

Ahora se impondrá una restricción general: se supondrá que los procesos termodinámicos asociados con el flujo de CLN son isotérmicos ($T = \text{cte}$). Usando esta hipótesis y combinando la relación de Gibbs con las

ecuaciones de conservación y relajación se obtiene que:

$$T\dot{s} = \dot{c} - \mu\dot{\rho} - v_i \dot{g}_i - \phi_{ij} \frac{d}{dt} (\nabla_j n_i). \quad (1.26)$$

Sustituyendo en esta expresión las ecuaciones de conservación (1.24) y la ecuación de relajación (1.25) y usando la siguiente identidad, que se sigue de la definición de la derivada hidrodinámica

$$\frac{d}{dt} (\nabla_j n_i) = \nabla_j \frac{d}{dt} n_i - (\nabla_k n_i) (\nabla_j v_k). \quad (1.27)$$

es posible obtener la siguiente ecuación de balance de entropía:

$$T \frac{\partial s}{\partial t} + T \nabla_i (s v_i) = -\nabla_i J_i^s + \phi_{ij} \nabla_j y_i - \sigma_{ij} \nabla_j v_i + \phi_{ij} (\nabla_j v_k) (\nabla_k n_i) \quad (1.28)$$

Seguendo el método de la referencia [9], para identificar la corriente de entropía y la producción de la misma, se reescribe esta ecuación en la forma

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla_i J_i^s + \frac{R}{T}, \quad (1.29)$$

en donde el flujo de entropía J_i^s está definido como

$$J_i^s = s v_i + \frac{1}{T} J_i^e - \frac{1}{T} \phi_{ij} y_j \quad (1.30)$$

y la función de disipación R se identifica por

$$R = -y_j \nabla_j \phi_{ij} + \phi_{kj} (\nabla_i n_k) (\nabla_j v_i) - \sigma_{ij} \nabla_j v_i, \quad (1.31)$$

Obsérvese que en esta expresión aparece el flujo y_j , cuya dependencia explícita con las variables de estado no se conoce; tampoco es conocida σ_{ij} , ni ϕ_{ij} . Sin embargo, el flujo y_j no es arbitrario ya que la correspondiente ecuación dinámica debe satisfacer la restricción general de ser invariante ante una transformación de Galileo. Por otra parte, σ_{ij} debe ser tal que las ecuaciones dinámicas garanticen la conservación del momento angular.

Se sabe que el momento angular $J_{\alpha\beta}$ de un fluido puede considerarse como la suma de dos contribuciones [7]: un momento angular externo por unidad de masa, $L_{\alpha\beta}$, definido como

$$L_{\alpha\beta} = r_{\alpha} u_{\beta} - r_{\beta} u_{\alpha}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3), \quad (1.32)$$

en donde r_{α} es el vector de posición de un elemento de masa con respecto a un sistema de coordenadas arbitrario y u_{α} su campo de velocidades; y un momento angular interno por unidad de masa, $S_{\alpha\beta}$, asociado con el movimiento de rotación de las partículas que forman el sistema, dado por

$$S_{\alpha\beta} = \theta \omega_{\alpha\beta}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3). \quad (1.33)$$

Aquí ω es la velocidad angular de las partículas en cada punto del fluido. La cantidad θ es el momento de inercia (promedio) por unidad de masa de las partículas que forman el sistema.

La ecuación de conservación de momento angular esta relacionada con el tensor de presiones, $P_{\alpha\beta}$, a través de

$$\rho \frac{dJ_{\alpha\beta}}{dt} = - \sum_{\gamma} \frac{\partial}{\partial r_{\gamma}} (r_{\alpha} P_{\gamma\beta} - r_{\beta} P_{\gamma\alpha}). \quad (1.34)$$

En consecuencia, la conservación del momento angular interno se relaciona con la parte antisimétrica del tensor de esfuerzos y la condición para que se conserve el momento angular (interno) es entonces:

$$\sigma_{ij}^a = 0. \quad (1.35)$$

Ahora bien, para escribir en forma explícita $\sigma_{ij}^a = 0$ es necesario expresar a y_i en términos de las variables de estado. Pero como se ha exigido que y_i sea invariante de Galileo, esto implica que sólo pueden depender de $\nabla_i u_j$. Es decir

$$y_i = n_j \nabla_j u_i. \quad (1.36a)$$

Por otra parte, dada la asimetría intrínseca de las moléculas de CLN,

es de esperarse que la parte más importante de éstas corrientes sea a lo largo de la dirección preferente representada por n_i . Esto implica que se puede proyectar la parte de cada corriente a lo largo de n_i . Entonces se puede escribir

$$y_i \approx \delta_{ij}^{tr} n_k \nabla_k u_i \quad (1.36b)$$

en donde

$$\delta_{ij}^{tr} \equiv \delta_{ij} - n_i n_j \quad (1.37)$$

es el operador de proyección transversal.

De esta manera es posible encontrar la expresión para la parte antisimétrica del tensor de esfuerzos e imponer la condición de que se anule. Esto puede verse más fácilmente si se analiza la parte reversible del proceso.

Para esto se reescribe la función de disipación usando la relación (1.37). Si se sustituye la ec. (1.37) en la ec. (1.31) la función de disipación R se reescribe como

$$R = (\phi_{kj} \nabla_k n_j - \sigma_{ij} - \delta_{ij}^{tr} n_k \nabla_k \phi_{ik}) \nabla_j u_i \quad (1.38)$$

Considerar procesos reversibles implica que $R = 0$, pero como los gradientes de la velocidad son distintos de cero, esto lleva a exigir que la cantidad entre paréntesis en la ec. (1.38) se anule y, por consiguiente, la parte reversible del tensor viscoso resulta ser

$$\sigma_{ij}^R = \phi_{kj} \nabla_k n_j - \delta_{ij}^{tr} n_k \nabla_k \phi_{ik} \quad (1.39)$$

Si además se descomponen los tensores que aparecen en ésta expresión en sus partes simétricas y antisimétricas, se obtiene que

$$\sigma_{ij}^a = \phi_{kj} \nabla_k n_j - (\delta_{ij}^{tr} n_k)^a (\nabla_k \phi_{ik}) \quad (1.40)$$

en donde el superíndice a denota la parte antisimétrica. Ahora bien, para

garantizar la conservación del momento angular debe cumplirse que σ_{ij}^a sea cero, pero de (1.40) esto implica que

$$\phi_{k,j} \nabla_i n_k = (\delta_{ij}^{tr} n_i)^a (\nabla_k \phi_{ik}). \quad (1.41)$$

Pero por la definición de $\delta_{ij}^{tr} n_i$ según (1.37) se sigue que

$$(\delta_{ij}^{tr} n_i)^a = \frac{\beta}{2} (\delta_{i1}^{tr} n_{i1} - \delta_{i1}^{tr} n_{j1}) = \frac{1}{2} (\delta_{i1} n_{i1} - \delta_{i1} n_{j1}), \quad (1.42)$$

en donde β es una constante de proporcionalidad, y se toma igual a uno por simplicidad. Usando esta relación en la ec. (1.41) esta ecuación se reescribe como

$$\begin{aligned} \phi_{k,j} \nabla_i n_k &= \frac{1}{2} (\delta_{i1} n_{i1} - \delta_{i1} n_{j1}) (\nabla_k \phi_{ik}) = \\ &= \frac{1}{2} (n_i \nabla_k \phi_{jk} - n_j \nabla_k \phi_{ik}). \end{aligned} \quad (1.43)$$

Notese que $\frac{1}{2} (n_i \nabla_k \phi_{jk} - n_j \nabla_k \phi_{ik})$ son las componentes del vector $\Gamma_k = c_{k,j} n_j \nabla_i \phi_{i1}$, en donde el vector $H_i = \nabla_k \phi_{ik}$ se puede identificar con el campo molecular.

Ahora bien, como se quiere construir no sólo la parte reversible de las corrientes, sino las ecuaciones dinámicas de las variables de estado, se considera nuevamente la función de disipación dada por la ec. (1.31)

$$R = -y_j \nabla_i \phi_{ji} + \phi_{k,j} (\nabla_i n_k) (\nabla_j u_i) - \sigma_{ij} \nabla_j u_i, \quad (1.44)$$

usando la ec. (1.25) y la relación (1.43) se reescribe (1.44) como

$$\begin{aligned} R &= \dot{n}_j \nabla_i \phi_{ji} + \frac{1}{2} (\delta_{i1} n_{i1} - \delta_{i1} n_{j1}) (\nabla_k \phi_{ik}) (\nabla_j u_i) - \sigma_{ij} \nabla_j u_i = \\ &= \dot{n}_j \nabla_i \phi_{ji} + \frac{1}{2} (n_k \nabla_j u_k - n_k \nabla_k u_j) (\nabla_i \phi_{ji}) - \sigma_{ij} \nabla_j u_i = \\ &= \dot{n}_j \nabla_i \phi_{ji} + \frac{1}{2} n_k (\nabla_j u_k - \nabla_k u_j) (\nabla_i \phi_{ji}) - \sigma_{ij} \nabla_j u_i = \\ &= \dot{n}_j \nabla_i \phi_{ji} - \epsilon_{jki} n_k \omega_i (\nabla_i \phi_{ji}) - \sigma_{ij} \nabla_j u_i = \end{aligned}$$

$$= (\dot{n}_j - \epsilon_{jkl} n_k \omega_l) (\nabla_i \phi_{jl}) - \sigma_{ij} \nabla_j u_i \quad (1.45)$$

en donde se ha usado la definición $w_{ij} \equiv \frac{1}{2} (\nabla_i u_j - \nabla_j u_i)$, para la parte antisimétrica del gradiente de velocidades y el resultado general que permite escribir un tensor antisimétrico como un vector para escribir esta parte antisimétrica como la vorticidad ω_i . Si ahora se define

$$N_j \equiv \dot{n}_j - \epsilon_{jkl} n_k \omega_l \quad (1.46)$$

y se toma en cuenta que sólo la parte simétrica del tensor viscoso contribuye a R, se puede escribir finalmente

$$R = N_j (\nabla_i \phi_{ji}) - \sigma_{ij}^s A_{ij} \quad (1.47)$$

en donde se ha usado la definición $A_{ij} \equiv \frac{1}{2} (\nabla_i u_j + \nabla_j u_i)$ de la parte simétrica del gradiente de velocidades. Esta forma de escribir R es de gran utilidad puesto que permite visualizar la producción de entropía como un producto de flujos y fuerzas generalizadas.

1.4. FLUJOS Y FUERZAS TERMODINAMICOS.

Siguiendo la metodología de TIL ahora se debe identificar los flujos y las fuerzas generalizadas. Con el objeto de que las ecuaciones hidrodinámicas que se obtengan sean compatibles con la elección de Harvard de las ecuaciones nematodinámicas de termotrópicos de bajo peso molecular, partiendo de la ec. (1.47) se hace la siguiente elección de flujos

$$\alpha_1 = \{N_i, \sigma_{ij}^s\}, \quad (1.48)$$

y de fuerzas

$$\beta_1 = \{\nabla_i \phi_{ji}, A_{ij}\}. \quad (1.49)$$

Esto como ya se mencionó, no es consistente. Ahora bien, de los postulados de TIL se sabe que debe existir una relación lineal entre flujos y fuerzas que debe ser compatible con el principio de Curie, es

declr. que sólo pueden acoplarse flujos y fuerzas del mismo orden tensorial [9], ignorando esto, lo cual no es correcto, el sistema de ecuaciones (1.48) y (1.49) se puede escribir en forma matricial como

$$\alpha_i = M_{ij} \beta_j \quad (1.50)$$

en donde M_{ij} es la matriz de coeficientes fenomenológicos (coeficientes cinéticos) y está dada por

$$M_{ij} = \begin{bmatrix} C_{ij} & D_{ijk} \\ E_{ijk} & F_{ijkl} \end{bmatrix} \quad (1.51)$$

Se sabe de los postulados de TIL que como consecuencia de la reversibilidad microscópica, M_{ij} debe ser simétrico (relaciones de Onsager), i.e.,

$$M_{ij} = M_{ji} \quad (1.52)$$

Usando esta restricción sobre los elementos de M_{ij} y tomando en cuenta su carácter tensorial, las ecuaciones (1.53) se reducen a

$$N_i = C_{ij} \nabla_k \phi_{jk} - D_{ijk} A_{jk} \quad (1.53a)$$

$$\sigma_{ij}^* = D_{kjl} \nabla_l \phi_{kl} + F_{ijkl} A_{kl} \quad (1.53b)$$

En consecuencia, las expresiones explícitas para la corriente asociada con g_i y con las variables no conservadas son, respectivamente,

$$\sigma_{ij} = D_{kjl} \nabla_l \phi_{kl} + F_{ijkl} A_{kl} \quad (1.54a)$$

$$y_i = (n \times w)_i + C_{ij} \nabla_k \phi_{jk} - D_{ijk} A_{jk} \quad (1.54b)$$

Debe enfatizarse que los coeficientes fenomenológicos $H \equiv \{C_{ij}, D_{ijk}, F_{ijkl}\}$ son arbitrarios y desconocidos. De hecho, sólo es posible determinarlos explícitamente a partir del experimento o de una teoría

microscópica. Sin embargo, es posible expresarlos de una manera más simple y conveniente adoptando el siguiente criterio. Las ecuaciones dinámicas que se obtengan deben ser tales que se reduzcan a las ecuaciones nematodinámicas convencionales [4, 18, 19]. Como se mostrará más adelante, esto sólo se logra si los coeficientes fenomenológicos $H = \{C_{ij}, D_{ijk}, F_{ijkl}\}$, no son estrictamente constantes como lo requiere TIL, sino que deben ser funciones de \vec{n} . Esta situación es otra manifestación de la inconsistencia de TIL para incorporar variables no conservadas, aspecto que ya ha sido discutido ampliamente en la literatura [21, 22]. Para implementar explícitamente este criterio se supondrá entonces que

$$C_{ij} = C_{ij}(n_i), \quad (1.55a)$$

$$D_{kji} = D_{kji}(n_i), \quad (1.55b)$$

$$D_{ijk} = D_{ijk}(n_i), \quad (1.55c)$$

$$F_{ijkl} = F_{ijkl}(n_i), \quad (1.55d)$$

Consistentemente con la forma usada para las corrientes, ec. (1.36) también se proyectarán estos coeficientes a lo largo de la dirección del director, utilizando el operador de proyección, δ_{ij}^{tr} , dado por (1.37), y tomando en cuenta la relación (1.36) se obtiene finalmente que los coeficientes fenomenológicos, ecs. (1.55a-d) están dados por:

$$C_{ij}(\vec{n}) = C \delta_{ij}^{tr}, \quad (1.56a)$$

$$D_{ijk}(\vec{n}) = \frac{\lambda}{2} (\delta_{ij}^{tr} n_k + \delta_{ik}^{tr} n_j) = \lambda_{ijk} \quad (1.56b)$$

$$D_{kji}(\vec{n}) = \lambda_{kji} \quad (1.56c)$$

$$F_{ijkl}(\vec{n}) = F_1 \delta_{ik}^{tr} \delta_{ji}^{tr} + F_2 (\delta_{ik}^{tr} \delta_{ji}^{tr} + \delta_{ii}^{tr} \delta_{jk}^{tr}) + \\ + F_3 n_i n_j n_k n_l + F_4 (\delta_{ij}^{tr} n_k n_l + \delta_{kl}^{tr} n_i n_j) + \\ + F_5 (\delta_{ik}^{tr} n_j n_l + \delta_{il}^{tr} n_j n_k + \delta_{jk}^{tr} n_i n_l +$$

$$+ \delta_{jl}^{tr} n_l n_k), \quad (1.56d)$$

De esta manera se ha expresado el conjunto de coeficientes fenomenológicos $H \equiv \{C_{ij}, D_{ijk}, F_{ijkl}\}$, en términos de los escalares $C, \frac{\lambda}{2}, F_1, F_2, F_3, F_4, F_5$ y el vector n_i .

Estos resultados permiten escribir en forma explícita las ecuaciones hidrodinámicas de las variables de estado del sistema. De la ec. (1.24b) se obtiene en forma inmediata la ecuación para el campo de velocidades,

$$\begin{aligned} \rho \frac{du_i}{dt} &= -\nabla_j \sigma_{ij} - \nabla_i p - \nabla_j (\sigma_{ij}^a + \sigma_{ij}^b) - \nabla_i p = \\ &= -\nabla_i p - \nabla_j \left[\frac{1}{2} (n_i \nabla_k \phi_{jk} - n_j \nabla_k \phi_{ik}) - \phi_{kj} \nabla_i n_k - \right. \\ &\quad \left. - \lambda_{ij} \nabla_k \phi_{ik} + F_{ijkl} A_{kl} \right], \end{aligned} \quad (1.57a)$$

y de las ecs. (1.25), (1.54b), (1.56a) y (1.56b) se sigue que la ecuación de evolución temporal para el director es:

$$\dot{n}_i = -\gamma_i = -(n \times \omega)_i - C_{ij} \nabla_k \phi_{jk} + D_{ijkl} A_{kl}. \quad (1.57b)$$

El conjunto de ecuaciones (1.24a), (1.24c) y (1.57a-b) constituye un sistema de ecuaciones que contienen toda la información sobre la hidrodinámica de los cristales líquidos nemáticos que se consideró en este trabajo. Cabe enfatizar que para cerrar éste sistema, es necesario establecer las condiciones de frontera e iniciales correspondientes. Esto se hará en forma explícita dependiendo de las situaciones físicas particulares que se discutan. Así por ejemplo, en algunos casos se supondrán condiciones de anclaje fuerte para el director cuando está en contacto con superficies sólidas, o bien, condiciones débiles para que la velocidad, pero no la aceleración, se anule en las superficies sólidas, etc.

1.5. CONSISTENCIA.

Una de las propiedades que debe exhibir el sistema de ecuaciones (1.53a-b) es que debe ser consistente con las ecuaciones que describen a los nemáticos termotrópicos; éstas ecuaciones están bien establecidas y se han obtenido por métodos diversos [4, 18, 19].

a) Se considerará primero la ecuación de la parte simétrica del tensor viscoso, σ_{ij}^a ,

$$\sigma_{ij}^a = D_{kjl} \nabla_k \phi_{kl} + F_{ijkl} A_{kl}, \quad (1.58)$$

desarrollando el término $F_{ijkl} A_{kl}$ ec. (1.56d) y usando la simetría de A_{kl} se obtiene

$$\begin{aligned} F_{ijkl} A_{kl} = & (F_1 + 2F_2) A_{ij} + (F_1 + 2F_2 + F_3 - 2F_4 - \\ & - 4F_5) n_i n_j n_k n_l A_{kl} + (2F_5 - 2F_2 - F_1) (n_i n_k A_{kj} + \\ & + n_j n_k A_{ki}) + F_4 n_i n_j A_{ll} + F_4 \delta_{ij} n_k n_l A_{kl}. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Ahora bien, usando la condición de incompresibilidad, $A_{ll} = 0$, e identificando

$$F_1 + 2F_2 = 2\nu_2, \quad (1.60a)$$

$$F_5 = \nu_3, \quad (1.60b)$$

$$F_3 - 2F_4 = 2\nu_1, \quad (1.60c)$$

se puede escribir

$$\begin{aligned} F_{ijkl} A_{kl} = & 2\nu_2 A_{ij} + 2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3) n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \\ & + 2(\nu_3 - \nu_2) (n_i n_k A_{kj} + n_j n_k A_{ki}). \end{aligned} \quad (1.61)$$

Para el otro término $D_{kjl} \nabla_l \phi_{ki}$, se usan las ecs. (1.56b) y (1.43)

$$D_{kjl} \nabla_l \phi_{ki} = \frac{\lambda}{2} [(\delta_{kj} - n_k n_j) n_l + (\delta_{kl} - n_l n_k) n_j] \nabla_l \phi_{ki}, \quad (1.62)$$

identificando $h_k = -\nabla_l \phi_{kl}$, y tomando sólo términos lineales en \vec{n} se obtiene

$$D_{kjl} \nabla_l \phi_{ki} = -\frac{\lambda}{2} [n_i h_j + n_j h_i]. \quad (1.63)$$

Combinando las ecs. (1.61) y (1.63) se puede escribir la parte simétrica del tensor viscoso como

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^s = & 2\nu_2 A_{ij} + 2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3) n_i n_j n_k n_l A_{kl} + 2(\nu_3 - \nu_2) (n_i n_k A_{jk} \\ & + n_j n_k A_{ki}) - \frac{\lambda}{2} (n_i h_j + n_j h_i), \end{aligned} \quad (1.64)$$

ésta ecuación corresponde a la ec. 1.12a de la formulación de San Miguel y Sagués.

Considerando ahora la parte antisimétrica del tensor viscoso ec. (1.40b), que puede escribirse como

$$\sigma_{ij}^a = -\phi_{kl} \nabla_j n_k + (\delta_{il}^{\text{tr}} n_j)^a (\nabla_k \phi_{ik}), \quad (1.65)$$

usando la definición de ϕ_{ki} , ec. (1.23d), en donde la parte de la energía que depende de los gradientes del director en el caso de CLN es la energía de Frank [1] y la ec. (1.41) se tiene

$$\sigma_{ij}^a = -k_{kllm} \nabla_n \nabla_j n_k + \frac{\lambda}{2} [n_j h_i - n_i h_j], \quad (1.66)$$

en donde se ha usado nuevamente, $h_k = -\nabla_l \phi_{kl}$, en esta ec. (1.66), se puede identificar

$$\sigma_{ij}^A = \frac{\lambda}{2} [n_j h_i - n_i h_j], \quad (1.67a)$$

$$\sigma_{ij}^E = -k_{kllm} \nabla_n \nabla_j n_k, \quad (1.67b)$$

que corresponden a las ecs. 1.12b y 1.12c de la formulación de San Miguel y Sagués, si se toma en cuenta que la presión se tomó explícitamente en la ecuación de movimiento (1.24b). Con esto se muestra que la expresión que se obtiene para el tensor viscoso a partir de una deducción usando el formalismo de De Groot y Mazur se reduce a otras empleadas en la literatura.

Para la ecuación de evolución del director ec. (1.57b),

$$\dot{\vec{n}}_i = -\gamma_i = -(\mathbf{n} \times \mathbf{w})_i - C_{ij} \nabla_k \phi_{jk} + D_{ijk} A_{jk} \quad (1.68)$$

se toman los coeficientes C_{ij} y D_{ijk} , ecs. (1.56a-b) a orden lineal en \vec{n} y usando la simetría de A_{jk} , se obtiene

$$\dot{\vec{n}}_i = \frac{1}{\gamma_1} h_i + \lambda n_k A_{ki} + (\mathbf{w} \times \mathbf{n})_i \quad (1.69)$$

en donde se ha usado $h_k = -\nabla_i \phi_{ki}$, $C = 1/\gamma_1$, $\gamma = -(\mathbf{n} \times \mathbf{w}) = (\mathbf{w} \times \mathbf{n})$, esta ec. (1.69), corresponde a la ec. 1.11a, que se obtuvo del formalismo de San Miguel y Sagués.

Los resultados anteriores muestran que el sistema de ecuaciones (1.57a-b) efectivamente se reduce a las ecuaciones dinámicas conocidas para nemáticos, pero no están obtenidas dentro del marco apropiado.

1.6. DISCUSION.

Como se ha visto a través de las diferentes secciones, se ha obtenido un sistema de ecuaciones que describen la dinámica de las variables de estado que es compatible con los resultados obtenidos en la literatura y que han probado su validez. Sin embargo, en la formulación presentada en este trabajo no se han removido las inconsistencias de la relación lineal entre flujos y fuerzas. Tampoco el hecho de acoplar flujos y fuerzas de diferente orden tensorial y únicamente se ha logrado, que aún cuando los coeficientes de acoplamiento entre flujos y fuerzas no son constantes, son función del director que en este desarrollo no es una variable de estado.

Cabe enfatizar que una de las aportaciones que se presentan aquí consiste en utilizar un formalismo bien establecido, como es el de de Groot y Mazur, para hacer la deducción de la nematodinámica. Esto permite tener una visión más clara de todas las ideas, hipótesis, y limitaciones del sistema obtenido a través de él. Además se hace evidente que el principal problema, que no se presenta únicamente en el sistema de cristales líquidos, es el de elegir como variables de estado, a variables que no son conservadas y seguir el esquema de TIL.

Por último se debe hacer énfasis en el hecho de que ni el director ni sus gradientes son variables de conservadas. Esto no es consistente con TIL, y lleva a pensar en un formalismo, que generalice las ideas aquí presentadas y permita obtener un sistema de ecuaciones, que reproduzca las características y la dinámica de los CLN, pero dentro de un marco más apropiado que puede ser, la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE).

Es importante hacer notar que dentro del formalismo de TIE, es posible obtener un sistema de ecuaciones que permita describir la dinámica de CL, que es consistente con los resultados obtenidos previamente y que los sitúa dentro de un marco más apropiado. Esto se mostrará en el capítulo siguiente; pero además permite generalizarlos para incorporar efectos térmicos, lo que no se ha hecho dentro de los formalismos existentes.

Cabe enfatizar que también se generalizará en el sentido de describir sistemas más complicados como son los cristales líquidos poliméricos, dentro del formalismo de TIE, esto puede realizarse de una forma muy sencilla y sistemática.

CAPITULO 2.

TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA DE CRISTALES LIQUIDOS.

2.1. INTRODUCCION.

Como se mencionó en el capítulo anterior las formulaciones existentes de la nematodinámica se han realizado con base en TIL, pero con frecuentes inconsistencias. Sin embargo, es importante señalar que TIL ha sido muy útil para el análisis de muchos fenómenos en sistemas macroscópicos fuera de equilibrio y es un formalismo consistente y elegante, pero presenta algunas limitaciones bien conocidas [12, 23].

El propósito esencial de este capítulo es deducir las ecuaciones de la nematodinámica, a partir de los principios fundamentales de TIE. La formulación de ecuaciones hidrodinámicas para un sistema macroscópico requiere, como ya se mencionó, de la elección de las variables hidrodinámicas adecuadas. En el caso de los cristales líquidos, es necesario considerar la asimetría presente, por la capacidad de orientarse en una dirección preferencial. Como se sabe, esta se describe a través del director, esta nueva variable puede incluirse dentro de la TIE en donde el espacio de variables de estado puede construirse, consistentemente, con la unión de dos subconjuntos, uno de variables conservadas y otro de variables no conservadas. En este nuevo subconjunto se puede incluir tanto al director, como a las variables necesarias para establecer el estado del sistema. Desde este punto de vista esta generalización usando los principios de TIE permite remover inconsistencias que se presentan en las formulaciones ya existentes.

Más aún, es posible generalizar esta deducción via TIE y obtener un conjunto completo de ecuaciones hidrodinámicas para nemáticos, considerando procesos que induzcan el transporte de calor [24]. Hasta donde ha sido posible investigar, la deducción de estas ecuaciones no ha sido realizada usando los métodos tradicionales basados en una funcional de energía libre [25]. En este sentido la TIE no sólo permite deducir ecuaciones dinámicas ya conocidas, sino que permite discutir situaciones físicas nuevas que no han sido consideradas en la literatura.

El carácter nemático de los CL está descrito fundamentalmente por el campo director $\vec{n}(\vec{r}, t)$ que describe la orientación local promedio de las moléculas. Por otra parte, dado que los CL son fluidos complejos y está bien establecido que pueden exhibir propiedades reológicas importantes (cristales líquidos liotrópicos) [26, 27], es conveniente elegir también, al tensor de esfuerzos viscoso, $\underline{\sigma}$, como variable de estado. Es bien sabido que desde el punto de vista reológico esta cantidad contiene toda la información necesaria para la descripción de las propiedades reológicas de fluidos viscoelásticos [28, 29]. Además, tomaremos una variable rápida extra, la cual escogemos como un tensor \underline{j} . La motivación para tomar \underline{j} como una variable independiente es la de considerar en forma explícita las inhomogeneidades espaciales de las variables de estado. Por lo cual, se considera un tensor de segundo orden, siguiendo la idea presentada en otros trabajos dentro de este mismo contexto [30]. Haciendo una analogía con el tensor viscoso, que está relacionado con las inhomogeneidades en la velocidad, el significado físico de \underline{j} estaría relacionado con las deformaciones orientacionales que suceden en CL y que no tienen lugar en otros fluidos isotrópicos.

Por estos argumentos, la formulación de una hidrodinámica apropiada para esta clase de CL debe incluir, además de las variables hidrodinámicas conservadas, las variables no conservadas. Resumiendo, en este trabajo se describirán los estados fuera de equilibrio de un cristal líquido nemático termotrópico en términos de dos variables conservadas y tres variables no conservadas. Las primeras se escogen como la densidad de energía total, $e(\vec{r}, t)$, y el volumen específico $V(\vec{r}, t) = \rho^{-1}(\vec{r}, t)$, en donde ρ es la densidad local de masa. Las variables no conservadas son el director $\vec{n}(\vec{r}, t)$, el tensor $\underline{j}(\vec{r}, t)$ y el tensor viscoso $\underline{\sigma}(\vec{r}, t)$. Entonces, el conjunto de variables de estado con el que se modelarán los CL es de la forma:

$$G = \{e(\vec{r}, t), V(\vec{r}, t), \vec{n}(\vec{r}, t), \underline{j}(\vec{r}, t), \underline{\sigma}(\vec{r}, t)\}. \quad (2.1)$$

Obsérvese que con esta elección implícitamente se restringe a considerar sólo procesos isotérmicos. Todos los efectos asociados con la presencia de flujo de calor en el sistema se han omitido [24] y se considerarán posteriormente.

2.2. ECUACIONES DINAMICAS.

Las variables conservadas $\{e(\vec{r}, t), V(\vec{r}, t)\}$ obedecen las siguientes leyes de conservación [9]:

$$\frac{dV}{dt} = V \operatorname{div} \vec{u}, \quad (2.2)$$

$$\rho \frac{de}{dt} = -\underline{\sigma} : \underline{\underline{a}} - \rho P \frac{dV}{dt}, \quad (2.3)$$

y para la velocidad hidrodinámica $\vec{u}(\vec{r}, t)$

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = -\operatorname{grad} p - \operatorname{div} \underline{\underline{\sigma}}, \quad (2.4)$$

en donde $\frac{d}{dt}$ denota la derivada material, $e(\vec{r}, t)$ es la densidad de energía, el volumen específico $V(\vec{r}, t) \equiv \rho^{-1}(\vec{r}, t)$, ρ es la densidad local de masa, $\underline{\underline{\sigma}}(\vec{r}, t)$ es el tensor viscoso, p es la presión hidrodinámica, $\underline{\underline{a}} \equiv \nabla \vec{u}$ y se ha usado la siguiente relación entre $\underline{\underline{\sigma}}$ y el tensor de presiones $\underline{\underline{P}}$ [9]:

$$\underline{\underline{P}} = p \underline{\underline{U}} + \underline{\underline{\sigma}}, \quad (2.5)$$

y $\underline{\underline{U}}$ denota al tensor unidad.

Por otra parte, se desconoce cómo cambian las variables rápidas. Pero el propósito principal de la TIE es precisamente el proporcionar un conjunto completo de ecuaciones diferenciales que describan la evolución temporal de las variables no conservadas. Esto debe hacerse de manera autoconsistente, es decir, a partir de los postulados de la teoría misma. Para este propósito la TIE postula que existe una función $\eta(e, v; \vec{r}, J, \underline{\underline{\sigma}})$ continua y diferenciable que en un sentido estrictamente formal, juega el papel de un potencial termodinámico fuera de equilibrio y que permite generalizar la relación de Gibbs válida para equilibrio local [12, 23]. Hasta primer orden en las variables no conservadas, esta relación es de la forma:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{T} \left\{ \rho \frac{de}{dt} + \rho P \frac{dV}{dt} + \alpha_1 \cdot \frac{d\vec{u}}{dt} + \alpha_2 \cdot \frac{dJ}{dt} + \alpha_3 \cdot \frac{d\underline{\underline{\sigma}}}{dt} \right\}. \quad (2.6)$$

Aquí, se usará el criterio de orden en las variables y entonces, las primeras potencias de las variables no conservadas miden las desviaciones de primer orden con respecto al estado de equilibrio local y así en forma subsecuente. Entonces, una expansión en serie de Taylor de todas las cantidades que aparecen en la teoría alrededor del estado de equilibrio local, permite la inclusión consecutiva de términos hasta el orden que se desee. En este sentido los resultados de TIE deben reducirse a los de TIL cuando el sistema se encuentra en equilibrio local. En este sentido también a primer orden, T y p pueden identificarse con la temperatura y la presión de equilibrio local respectivamente.

Los coeficientes fenomenológicos T^{-1} , ρT^{-1} , $T^{-1}\alpha_1$, $T^{-1}\alpha_2$ y $T^{-1}\alpha_3$ se definen como derivadas parciales de η con respecto a las variables de estado [13, 22, 31] y se expresan formalmente como los tensores más generales de rango uno y dos respectivamente que pueden construirse con e , v , \vec{n} , \underline{J} y $\underline{\sigma}$.

Usando las ecuaciones de conservación (2.2)-(2.4), la ec. (2.6) se reescribe como:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{T} \left\{ -\underline{\sigma} : \underline{\dot{e}} + \dot{\alpha}_1 \cdot \frac{d\vec{n}}{dt} + \alpha_2 \underline{J} \cdot \frac{d\underline{v}}{dt} + \alpha_3 \underline{\dot{\sigma}} \right\} \quad (2.7)$$

Aquí se restringirá a desarrollar las α 's a primer orden en las variables [32], de modo que

$$\dot{\alpha}_1 = \alpha_{10} \dot{\vec{n}}, \quad (2.8a)$$

$$\frac{\alpha_2}{T} = \alpha_{20} \underline{J} + \alpha_{21} \underline{\sigma}, \quad (2.8b)$$

$$\frac{\alpha_3}{T} = \alpha_{30} \underline{J} + \alpha_{31} \underline{\sigma}, \quad (2.8c)$$

en donde α_{10} , α_{20} , α_{21} , α_{30} y α_{31} dependen, en general, de las variables conservadas e , V y de los invariantes que se pueden construir con todas las variables de estado. Sin embargo, como es usual en TIE [13, 22, 31], aquí se hará la aproximación de que todos los coeficientes fenomenológicos son constantes. Debe enfatizarse que estos coeficientes así como otros que aparecen al implementar los postulados de TIE, sólo pueden determinarse a

partir del experimento o de una teoría microscópica. Sustituyendo las ecs. (2.8) en (2.7) se obtiene:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{T} \left\{ -\underline{\sigma} : \underline{a} + \alpha_{10} \vec{n} \cdot \frac{d\vec{n}}{dt} + (\alpha_{20} \underline{J} + \alpha_{21} \underline{\sigma}) : \frac{d\underline{J}}{dt} + (\alpha_{30} \underline{J} + \alpha_{31} \underline{\sigma}) : \frac{d\underline{\sigma}}{dt} \right\} \quad (2.9)$$

El segundo postulado de la TIE supone que η satisface una ecuación de balance:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} + \text{div } \underline{J}_\eta = \sigma_\eta \quad (2.10)$$

en donde \underline{J}_η es el flujo de η y σ_η es el término fuente o de producción de η . Al igual que los coeficientes fenomenológicos anteriores, tanto \underline{J}_η como σ_η deben construirse, respectivamente, como el vector y el escalar más generales que pueden construirse a partir de las variables de estado. Entonces se obtiene desarrollando \underline{J}_η a tercer orden

$$\underline{J}_\eta = \beta_1 \vec{n} + \beta_2 \vec{n} \cdot \underline{J} + \beta_3 \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + \beta_3 \vec{n} \cdot \underline{J} \cdot \underline{\sigma} \quad (2.11)$$

aunque los términos $\vec{n} \cdot \underline{J} \cdot \underline{J}$ y $\vec{n} \cdot \underline{\sigma} \cdot \underline{\sigma}$ son perfectamente válidos, únicamente se considerará el término $\vec{n} \cdot \underline{J} \cdot \underline{\sigma}$ a tercer orden. En la ec. (2.11), las β_1 , β_2 y β_3 son coeficientes fenomenológicos adicionales que también se considerarán como constantes. Bajo esta aproximación

$$\begin{aligned} \text{div } \underline{J}_\eta = & \beta_1 \text{div } \vec{n} + \beta_2 (\vec{n} \cdot \text{div } \underline{J} + \underline{J} : \text{grad } \vec{n}) + \\ & + \beta_3 (\vec{n} \cdot \text{div } \underline{\sigma} + \underline{\sigma} : \text{grad } \vec{n}) + \beta_4 (\text{grad } \vec{n} \cdot \underline{J} : \underline{\sigma} \\ & + \vec{n} \cdot \text{grad } \underline{J} : \underline{\sigma} + \underline{J} : \vec{n} \cdot \text{div } \underline{\sigma}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Nótese de las ecs. (2.10) y (2.12) se obtiene la ecuación de balance para η en la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\rho \frac{d\eta}{dt} + \text{div } \underline{j}_\eta = & \beta_1 \text{div } \underline{n} + \underline{n} \cdot \left\{ \frac{\alpha_{10}}{T} \frac{d\underline{n}}{dt} + \beta_2 \text{div } \underline{j} + \beta_3 \text{div } \underline{\sigma} \right\} + \\
+ \underline{j} : & \left\{ \frac{\alpha_{20}}{T} \frac{d\underline{j}}{dt} + \frac{\alpha_{30}}{T} \frac{d\underline{\sigma}}{dt} + \beta_2 \text{grad } \underline{n} + \beta_4 \underline{n} \text{div } \underline{\sigma} \right\} + \\
+ \underline{\sigma} : & \left\{ \frac{\alpha_{21}}{T} \frac{d\underline{j}}{dt} + \frac{\alpha_{31}}{T} \frac{d\underline{\sigma}}{dt} - \frac{1}{T} \underline{a} + \beta_3 \text{grad } \underline{n} + \right. \\
& \left. \beta_4 \text{grad } \underline{n} \cdot \underline{j} + \beta_4 \underline{n} \cdot \text{grad } \underline{j} \right\}. \tag{2.13}
\end{aligned}$$

Esta ecuación tiene la estructura de una suma de productos de las variables no conservadas y es una expresión a tercer orden, en el sentido definido anteriormente. Formalmente, los coeficientes α 's de las ecs. (2.8a-c) deberían haberse desarrollado, al menos, a segundo orden. Sin embargo, para los propósitos del presente trabajo eso no es necesario.

El siguiente paso es obtener ecuaciones de evolución para las derivadas temporales de los flujos en términos de las variables de G y sus derivadas espaciales. De la misma manera que la ecuación de balance de η , σ_η debe expresarse como el escalar más general, es decir,

$$\sigma_\eta = \underline{\chi}_1 \cdot \underline{n} + \underline{\chi}_2 : \underline{j} + \underline{\chi}_3 : \underline{\sigma}, \tag{2.14}$$

donde las cantidades $\underline{\chi}_1$, $\underline{\chi}_2$ y $\underline{\chi}_3$ son, respectivamente, el vector y los tensores más generales en G, y para preservar el orden deben escribirse a segundo orden. Aunque no puede llamarse a $\underline{\chi}_1$, $\underline{\chi}_2$ y $\underline{\chi}_3$ fuerzas termodinámicas generalizadas, la noción de flujos y fuerzas es muy clara puesto que ambas, variables conservadas y no conservadas, tienen el mismo estatus de variables independientes.

En este punto es importante resaltar que σ_η también puede depender de parámetros, que no necesariamente forman parte del espacio de variables de estado, pero que son esenciales para determinar el estado fuera de equilibrio de nuestro sistema. Algunos de estos parámetros aparecen en forma natural y explícita en las ecuaciones de conservación, como es por ejemplo, el gradiente de velocidades \underline{a} .

En general, puede haber otros parámetros que no estén presentes en las ecuaciones de conservación, pero que son también necesarios para definir el estado que nos interesa. Este es el caso de los campos eléctrico, magnético, electromagnético e hidrodinámico, por ejemplo, que son particularmente importantes por la interacción del director con ellos, como se mostrará en capítulos posteriores en donde particularmente es importante analizar la interacción de campos hidrodinámicos con la reorientación óptica.

Es conveniente aclarar que, al considerar campos eléctricos por ejemplo, debería aparecer un término extra en la ecuación de la energía y una ecuación de balance de carga [9]. En el caso particular de los CL, la densidad de carga es cero, por esta razón no aparecen. Finalmente, los campos externos se considerarán solamente como parámetros externos, cuyo único fin es sacar al sistema de su estado de equilibrio y llevarlo a otro estado de equilibrio estable.

Un procedimiento sistemático para incorporar el efecto de \vec{a} , \vec{a}^T , \vec{E} y \vec{E} , en donde los superíndices T y \cdot indican transpuesta y complejo conjugado, respectivamente, dentro de la descripción de TIE es la hipótesis de cerradura. Esta hipótesis ofrece la posibilidad de realizar desarrollos independientes, en las variables o en los parámetros, de acuerdo a diferentes criterios físicos, como es por ejemplo, el orden usual en los gradientes en hidrodinámica. También, la compatibilidad con teorías bien establecidas, como son los desarrollos que se han realizado, dentro del campo de la reología, para la descripción de un fluido viscoelástico en estados fuera de equilibrio termodinámico [28, 29]. Estos criterios sirven para determinar dónde debe truncarse uno o ambos de estos desarrollos. Este procedimiento nos lleva a construir las cantidades $\vec{\chi}_1$, $\vec{\chi}_2$ y $\vec{\chi}_3$ en términos de las variables de estado y los parámetros involucrados [31], tomando en cuenta el carácter tensorial de las χ 's y las simetrías propias del nemático, a saber,

$$\vec{n}^2 = 1, \quad (2.15)$$

e invariancia frente a la transformación

$$\vec{n} \leftrightarrow -\vec{n}, \quad (2.16)$$

las cantidades $\vec{\chi}_1$, $\vec{\chi}_2$ y $\vec{\chi}_3$ se escriben en la forma más general como:

$$\vec{\chi}_1 = \mu_{10} \vec{n} + \mu_{11} \vec{n} \cdot \underline{j} + \mu_{12} \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + \mu_{13} \vec{n} \cdot \underline{a} + \mu_{14} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + \mu_{15} \vec{E} + \mu_{16} \vec{E}^* + \mu_{17} \vec{n} \cdot \vec{E} \vec{E}^* \quad (2.17a)$$

$$\vec{\chi}_2 = \mu_{10} \underline{j} + \mu_{11} \underline{\sigma} + \mu_{12} \underline{a} + \mu_{13} \underline{a}^T + \mu_{14} \vec{E} \vec{E}^* + \mu_{15} \vec{n} \vec{n} + \mu_{16} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} + \mu_{17} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + \mu_{18} \vec{n} \vec{n} \cdot \vec{E} \vec{E}^* \quad (2.17b)$$

con $i = 2, 3$. Nótese que en la expresión para $\vec{\chi}_1$, ec. (2.17a), aparece un término lineal en \vec{n} ; por la simetría dada en la ec. (2.15), este término sólo contribuye a σ_{ij} (ec. 2.14) como una constante determinada por $\mu_{10} \vec{n} \cdot \vec{n}$, en donde $\vec{n} \cdot \vec{n} = 1$, por consiguiente sólo aparecerá μ_{10} . Es importante además hacer notar que para los acoplamientos de las variables y los parámetros sólo se han considerado los acoplamientos de estos últimos con la variable \vec{n} explícitamente, esto se debe a que existe evidencia experimental que conduce a suponer como una buena aproximación, que los campos sólo se acoplan con el director. En el presente modelo se pretende estudiar el efecto de los campos sobre el proceso de reorientación, en vista de lo cual, a pesar de que los términos de la forma $\underline{j} \cdot \underline{\sigma}$, son perfectamente válidos, no se tomarán en cuenta dentro de la construcción de $\vec{\chi}_1$.

Ahora bien, comparando las ecs. (2.13) y (2.14) y tomando en cuenta las expresiones anteriores para las $\vec{\chi}_1$, $\vec{\chi}_2$ se encuentran las ecuaciones de evolución temporal para las variables rápidas:

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = A_1 \text{div } \underline{j} + A_2 \text{div } \underline{\sigma} + A_3 \vec{n} \cdot \underline{j} + A_4 \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + A_5 \vec{n} \cdot \underline{a} + A_6 \vec{n} \cdot \underline{a}^T + A_7 \vec{E} + A_8 \vec{E}^* + A_9 \vec{n} \cdot \vec{E} \vec{E}^* \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \underline{\sigma} = & B_1 \underline{j} + B_2 \underline{\sigma} + B_3 \underline{a} + B_4 \underline{a}^T + B_5 \vec{n} \vec{n} + B_6 \vec{E} \vec{E}^* \\ & + B_7 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} + B_8 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + B_9 \vec{n} \vec{n} \cdot \vec{E} \vec{E}^* + B_{10} \text{grad } \vec{n} \\ & + B_{11} \vec{n} \text{div } \underline{\sigma} + B_{12} \text{grad } \vec{n} \cdot \underline{j} + B_{13} \vec{n} \cdot \text{grad } \underline{j} \quad (2.19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \underline{j} = & C_1 \underline{j} + C_2 \underline{\sigma} + C_3 \underline{a} + C_4 \underline{a}^T + C_5 \vec{n} \vec{n} + C_6 \underline{E} \underline{E}^* \\
& + C_7 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} + C_8 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + C_9 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{E} \underline{E}^* + C_{10} \text{grad } \vec{n} \\
& + C_{11} \vec{n} \text{ div } \underline{\sigma} + C_{12} \text{grad } \vec{n} \cdot \underline{j} + C_{13} \vec{n} \cdot \text{grad } \underline{j}. \quad (2.20)
\end{aligned}$$

Los símbolos A_1 , B_1 y C_1 denotan combinaciones de los coeficientes fenomenológicos ya introducidos y de la temperatura T . Con el objeto de no introducir expresiones matemáticas demasiado largas en el texto principal, se dará su expresión explícita, pero ésta puede encontrarse en el apéndice A [33]. Es esencial señalar que estas ecuaciones son un sistema más completo que los obtenidos a partir de TIL, ya que se tiene una ecuación para la relajación viscoelástica, esto permite que puedan usarse como punto de partida para describir la dinámica tanto de cristales líquidos termotrópicos, como liotrópicos.

Por otro lado, también es importante señalar que dentro de este sistema de ecuaciones se tienen acoplamientos entre las variables rápidas y las lentas, de forma tal que hace evidente la influencia de unas sobre otras, además juegan el papel de relaciones constitutivas generalizadas como se verá a continuación.

2.3. ECUACIONES CONSTITUTIVAS GENERALIZADAS.

En general se espera que la variable \underline{J} , asociada a inhomogeneidades espaciales en el espacio de variables de estado varíe en escalas de tiempo mucho más cortas que las de las otras variables. Entonces, restringiéndose al caso particular en que la variable J ya ha relajado, lo cual se implementara tomando la ecuación (2.20) a orden lineal en las variables y los parámetros y haciendo $\frac{d}{dt} \underline{J} = 0$, conduce a la siguiente relación constitutiva:

$$\underline{J} = D_1 \underline{\sigma} + D_2 \underline{a} + D_3 \underline{a}^T + D_4 \text{grad } \vec{n}, \quad (2.21)$$

en donde $D_1 = -C_2/C_1$; $D_2 = -C_3/C_1$; $D_3 = -C_4/C_1$; $D_4 = -C_{10}/C_1$.

Nótese que esta hipótesis puede interpretarse en el sentido que la variable J es más rápida que el director y sigue su dinámica instantáneamente, lo cual es equivalente a hacer una hipótesis de inercia despreciable entre ellas. Este tipo de hipótesis es comunmente usada en la literatura como un mecanismo a través del cual puede desacoplarse la dinámica de algunas de las variables involucradas en la descripción del sistema.

Ahora bien, reescribiendo las ecs. (2.18-19) sustituyendo la relación (2.21), esto conduce a

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{n}}{dt} = & a_1 \text{div } \underline{\sigma} + a_2 \text{div grad } \vec{n} + a_3 \text{div } \underline{a} + a_4 \text{div } \underline{a}^T \\ & + a_5 \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + a_6 \vec{n} \cdot \text{grad } \vec{n} + a_7 \vec{n} \cdot \underline{a} + a_8 \vec{n} \cdot \underline{\underline{E}}^* \\ & + a_9 \vec{n} \cdot \underline{a}^T + a_{10} \underline{\underline{E}} + a_{11} \underline{\underline{E}}^*, \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \underline{\sigma} = & b_1 \text{grad } \vec{n} + b_2 \underline{\sigma} + b_3 \underline{a} + b_4 \underline{a}^T + b_5 \underline{\underline{E}}^* + b_6 \vec{n} \text{div } \underline{\sigma} \\ & b_7 \text{grad } \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + b_8 \text{grad } \vec{n} \cdot \text{grad } \vec{n} + b_9 \text{grad } \vec{n} \cdot \underline{a} \\ & b_{10} \text{grad } \vec{n} \cdot \underline{a}^T + b_{11} \vec{n} \cdot \text{grad } \underline{\sigma} + b_{12} \vec{n} \cdot \text{grad } (\text{grad } \vec{n}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& b_{13} \vec{n} \cdot \text{grad } \underline{a} + b_{14} \vec{n} \cdot \text{grad } \underline{a}^T + b_{15} \vec{n} \vec{n} \\
& + b_{16} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} + b_{17} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + b_{18} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* . \quad (2.23)
\end{aligned}$$

En donde las a's y las b's son combinaciones de los coeficientes anteriores. Usando la relación de simetría dada por la ec. (2.16), las ecuaciones anteriores se reducen a

$$\begin{aligned}
\frac{d\vec{n}}{dt} = & a_2 \text{div grad } \vec{n} + a_5 \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + a_7 \vec{n} \cdot \underline{a} + a_8 \vec{n} \cdot \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* \\
& + a_9 \vec{n} \cdot \underline{a}^T , \quad (2.24)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \underline{\sigma} = & b_2 \underline{\sigma} + b_3 \underline{a} + b_4 \underline{a}^T + b_5 \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* + b_6 \text{grad } \vec{n} \cdot \text{grad } \vec{n} \\
& + b_{12} \vec{n} \cdot \text{grad} (\text{grad } \vec{n}) + b_{15} \vec{n} \vec{n} + b_{16} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} \\
& + b_{17} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + b_{18} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* . \quad (2.25)
\end{aligned}$$

Si ahora se considera que el nemático es termotrópico (i.e. no es viscoelástico). Por lo tanto $\underline{\sigma}$ ya relajó y entonces $\frac{d\underline{\sigma}}{dt} = 0$ en la ec. (2.25), esto conduce a la siguiente relación constitutiva para el tensor viscoelástico

$$\begin{aligned}
\underline{\sigma} = & d_1 \underline{a} + d_2 \underline{a}^T + d_3 \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* + d_4 \text{grad } \vec{n} \cdot \text{grad } \vec{n} \\
& + d_5 \vec{n} \cdot \text{grad} (\text{grad } \vec{n}) + d_6 \vec{n} \vec{n} + d_7 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} \\
& + d_8 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + d_9 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* . \quad (2.26)
\end{aligned}$$

Es importante hacer notar que esta forma del tensor viscoelástico es una relación constitutiva en la cual se encuentra el efecto del flujo hidrodinámico a través de los gradientes de la velocidad \underline{a} , como es usual, pero se tiene además el efecto del campo eléctrico, del director y de sus gradientes. Desde este punto de vista la TIE proporciona mayor información al tener una ecuación constitutiva que se ha deducido de la teoría misma y no se ha impuesto como un requerimiento del sistema.

Finalmente, sustituyendo la ec. (2.26) en la ec. (2.24) se obtiene la ecuación dinámica para el campo director:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{n}}{dt} = & M_1 \operatorname{div} \operatorname{grad} \vec{n} + M_2 \vec{n} \cdot (\operatorname{grad} \vec{n} \cdot \operatorname{grad} \vec{n}) \\ & + M_3 \vec{n} \vec{n} : \operatorname{grad} (\operatorname{grad} \vec{n}) + M_4 \vec{n} \cdot \underline{a} + M_5 \vec{n} \cdot \underline{a}^T \\ & + M_6 \vec{n} \cdot \underline{E} \underline{E}^* \end{aligned} \quad (2.27)$$

La forma explícita de los coeficientes fenomenológicos M_i que aparecen en esta ecuación también se pueden encontrar en el apéndice A (33).

la ec. (2.4) es la ecuación de movimiento para el campo de velocidades hidrodinámicas \vec{u} escribiéndola nuevamente vemos

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = -\operatorname{grad} p - \operatorname{div} \underline{\sigma} \quad (2.28)$$

con $\underline{\sigma}$ dada por la ec. (2.26). De la misma manera, la ecuación de la energía, ec. (2.3), queda completamente determinada. Por lo tanto, las ecuaciones (2.27), (2.28) y (2.3), forman un conjunto completo y cerrado para las variables de estado. Toda la evolución dinámica del estado fuera de equilibrio de los nemáticos está contenida en estas ecuaciones. Con el objeto de mostrar que éstas ecuaciones obtenidas via TIE en esta aproximación muy particular son las mismas que se utilizan en la literatura, se considerará en la siguiente sección una situación específica.

2.4. GEOMETRIA BEND.

Una de las propiedades que debe exhibir el sistema de ecs. (2.27) y (2.28), es que debe reproducir las ecuaciones usuales que describen a los nemáticos termotrópicos, en la aproximación de mínimo acoplamiento y para ángulos pequeños. Estas ecuaciones, que se presentaron en el capítulo 1, están bien establecidas y se han obtenido por métodos diversos (6, 7, 8), y aún cuando presentan las inconsistencias mencionadas con anterioridad, han probado su utilidad para la descripción de muchos fenómenos presentes en el sistema de cristales líquidos.

Con el fin de mostrar en forma clara y simple la equivalencia del sistema de ecuaciones obtenidas vía TIE, ecs. (2.4), (2.27) y (2.28) con las formulaciones existentes, se considerará una celda nemática como la que se muestra en la Fig. 2, en la que se ha supuesto una geometría particular (Bend) en la cual incide un campo electromagnético oblicuo. Específicamente, se supone que

i) El campo director sólo tiene componentes en el plano XZ, se ha encontrado evidencia experimental de que cuando la reorientación se induce por un campo constante o de polarización constante el proceso puede describirse en forma adecuada suponiendo que ocurre en el plano formado por el campo y el director, pues la torca inducida por el campo es proporcional a $\epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})(\vec{n} \times \vec{E})$, en donde ϵ_a es la anisotropía dieléctrica

$$\vec{n} = (n_x, 0, n_z) = (\sin \theta, 0, \cos \theta). \quad (2.29)$$

ii) El director se encuentra inicialmente en la dirección z, o sea,

$$\vec{n}_0 = (0, 0, 1). \quad (2.30)$$

iii) El campo de velocidades es de la forma

$$\vec{u} = (u_x, 0, 0). \quad (2.31)$$

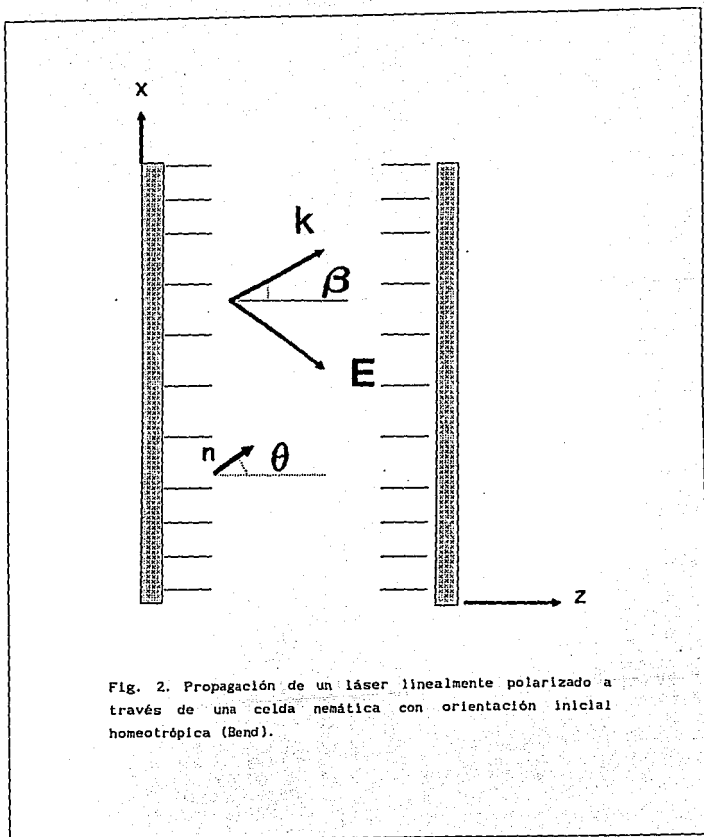


Fig. 2. Propagación de un láser linealmente polarizado a través de una celda nemática con orientación inicial homeotrópica (Bend).

iv) Dado que las dimensiones en el plano xy de la celda, se consideran mucho mayores que en la dirección z, se puede suponer sin pérdida de generalidad, que los cambios relevantes para la descripción del sistema sólo ocurrirán en dicha dirección. Por consiguiente la dependencia de éstos campos con las coordenadas es de la forma

$$n_x = n_x(z, t), \quad (2.32a)$$

$$n_z = n_z(z, t), \quad (2.32b)$$

$$\theta = \theta(z, t), \quad (2.32c)$$

$$u_x = u_x(z, t). \quad (2.32d)$$

En este caso, se supondrá que la reorientación ocurre en el plano xz como ya se mencionó y es inducida por un campo electromagnético que incide en forma oblicua, con un ángulo β , pero la polarización permanece en este mismo plano. Por consiguiente estamos suponiendo que tenemos una onda cuasi-plana. La motivación para suponer un campo electromagnético es que se quiere analizar el efecto de los flujos hidrodinámicos sobre propiedades ópticas no lineales [34, 35, 36]; como se mostrará en el capítulo siguiente, cuando la reorientación es inducida por un campo electromagnético (transición de Freedericksz óptica).

v) Se Considerará un campo eléctrico incidente de la siguiente forma

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.33)$$

en donde \vec{k} es el vector de onda, \vec{r} el vector de posición del campo y \vec{E} es una amplitud vectorial constante.

Escribiendo las ecs. (2.26) y (2.27) en componentes tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & M_1 \nabla_j \nabla_j n_1 + M_2 n_j \nabla_j n_k \nabla_k n_1 + M_3 n_k n_j \nabla_j \nabla_k n_1 + M_4 n_j a_{j1} \\ & + M_5 n_j a_{1j} + M_6 n_j E_j E_1^* \end{aligned} \quad (2.34)$$

y

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} = & d_1 a_{ij} + d_2 a_{ji} + d_3 E_i E_j + d_4 \nabla_i n_k \nabla_k n_j + d_5 n_k \nabla_k \nabla_i n_j \\ & + d_6 n_i n_j + d_7 n_i n_k a_{kj} + d_8 n_i n_k a_{jk} + d_9 n_i n_k E_k E_j. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Si se toma la aproximación de ángulos de reorientación θ pequeños, las ecs. (2.34) y (2.35) para la geometría considerada resultan ser:

$$\frac{d\theta}{dt} = (M_1 + M_3) \nabla_z^2 \theta + M_5 \nabla_z u_x + M_6 E_x E_z, \quad (2.36)$$

$$\sigma_{zx} = d_5 \nabla_z^2 \theta + d_1 \nabla_z u_x + (d_3 + d_9) E_x E_z, \quad (2.37)$$

y la ecuación de movimiento, ec. (2.37), que en este caso se escribe como

$$\rho \frac{du_x}{dt} = - \nabla_z \sigma_{zx} = - \nabla_z [d_5 \nabla_z^2 \theta + d_1 \nabla_z u_x + (d_3 + d_9) E_x E_z]. \quad (2.38)$$

Si se sustituye explícitamente la forma del campo se obtiene:

$$\frac{d\theta}{dt} = (M_1 + M_3) \nabla_z^2 \theta + M_5 \nabla_z u_x + M_6 |E|^2 \sin\beta \cos\beta, \quad (2.39)$$

$$\rho \frac{du_x}{dt} = - \nabla_z \sigma_{zx} = - d_5 \nabla_z^3 \theta - d_1 \nabla_z^2 u_x \quad (2.40)$$

En donde β es el ángulo de incidencia.

Nótese que las ecs. (2.39) y (2.40) tienen exactamente la misma estructura que las obtenidas por otros métodos, para la misma situación física. Esto puede verse si se compara con las ecuaciones (1.14) y (1.15), del capítulo anterior, o bien, con la ec. (4) de la ref. [34].

Debe recordarse que dado el carácter fenomenológico de la descripción basada en TIE, los coeficientes que aparecen en las diferentes etapas de la implementación de la teoría son desconocidos. La única manera de determinarlos es vía el experimento o a partir de una teoría microscópica. Puesto que no existen teorías microscópicas que permitan expresar estos coeficientes en términos de propiedades moleculares, compararemos nuestras ecuaciones con otras obtenidas también macroscópicamente, pero que ya han

sido comparadas con el experimento. Este es el caso de la formulación de las ecuaciones nematodinámicas realizado por San Miguel y Ságués [19, 37, 38]. Si comparamos las ecuaciones (2.39) y (2.40) con las ecuaciones que se obtienen de esta formulación para el mismo caso, los coeficientes fenomenológicos hasta ahora arbitrarios, se identifican exigiendo que

$$M_1 + M_3 = \frac{K}{\gamma_1}, \quad (2.41a)$$

$$M_5 = \frac{(\lambda + 1)}{2}, \quad (2.41b)$$

$$M_6 = \frac{c_a}{8\pi \gamma_1}, \quad (2.41c)$$

$$-d_1 = \frac{\nu_3}{\rho}, \quad (2.41d)$$

$$-d_5 = \frac{(\lambda + 1)}{2\rho} K, \quad (2.41e)$$

en donde ν_3 , γ_1 , $\lambda = -\gamma_2/\gamma_1$, son viscosidades del cristal líquido, K es la constante elástica, c_a es la constante dieléctrica y ρ la densidad.

Esto demuestra que la TIE genera las mismas ecuaciones obtenidas por otros métodos en la literatura. Más aún, esta equivalencia también muestra que la aproximación que se ha utilizado de suponer que los coeficientes fenomenológicos son constantes, es equivalente a la hipótesis de acoplamiento mínimo usada ampliamente en las refs. [19, 20, 37-39]. Obsérvese que de hecho la hipótesis que supone a \underline{j} como una variable más rápida que \vec{n} , es una hipótesis del tipo de la hipótesis de inercia despreciable [19].

2.5. DISCUSION.

En éste capítulo se ha mostrado, por un lado, cómo a través de una teoría como la termodinámica irreversible extendida, se puede obtener un sistema de ecuaciones dinámicas para describir CLN. Esta formulación corresponde a las ecuaciones de la nematodinámica obtenidas vía TIL, en el límite de acoplamiento mínimo, la cual corresponde a la suposición de coeficientes fenomenológicos constantes en TIE. Con esto se prueba la equivalencia de TIE para reproducir resultados conocidos, pero además es una formulación consistente.

Por otra parte, el uso de TIE para la nematodinámica nos abre un nuevo panorama en la inclusión de efectos físicos que dentro de la formulación de TIL es muy difícil considerar, como por ejemplo, los efectos térmicos, lo cual puede llevarse a cabo dentro de TIE. Más aún, este formalismo permite describir sistemas más complejos, como son los cristales líquidos poliméricos de una manera relativamente sencilla, puesto que como se mencionó al incluir una ecuación de relajación para el tensor viscoelástico, las ecuaciones son aplicables a sistemas como los de cristales líquidos poliméricos, y puede generalizarse aún más si se toman en consideración otras variables que pudieran ser relevantes para ellos.

Además de las ventajas que se tienen al emplear el formalismo de TIE para nemáticos, en el sentido de que pueden incluirse nuevos efectos que no se han analizado, el hecho de mostrar la conexión con resultados conocidos, ref. [19], permite saber cómo incluir fluctuaciones dentro de nuestro sistema. Esto abre también nuevas opciones para el análisis al convertir el sistema determinista en un sistema estocástico. La aplicación de este tipo de ideas se mostrará en los capítulos siguientes.

Por otra parte, es importante resaltar que este formalismo puede usarse para analizar, los efectos hidrodinámicos sobre propiedades ópticas no lineales, lo que es de gran interés tanto desde el punto de vista teórico como experimental, y que ha sido poco estudiado.

CAPITULO 3.

EFFECTOS HIDRODINAMICOS EN LA REORIENTACION OPTICA DE CRISTALES LIQUIDOS NEMATICOS.

3.1. INTRODUCCION.

En este capítulo se usarán los resultados del capítulo 2, para estudiar un aspecto de la reorientación de nemáticos que no se ha considerado en la literatura, a saber, cómo afectan los flujos hidrodinámicos las propiedades ópticas del cristal líquido. En particular la diferencia de fase, la distancia focal y la constante no lineal.

La orientación preferencial en una muestra de nemático puede cambiarse fácilmente por la presencia de campos externos, que pueden ser campos estáticos eléctricos y magnéticos [35], electromagnéticos [36], o campos de flujo [4]. Recientemente los cambios de orientación producidos por campos electromagnéticos han dado origen a efectos magneto-ópticos no lineales [40, 41], que se han producido con láseres de baja potencia [34, 42]. Sin embargo, los efectos hidrodinámicos asociados al proceso de reorientación usualmente se desprecian. Experimentos recientes en donde se utilizan láseres pulsados, con intervalos de picosegundos, muestran que se pueden obtener tiempos de respuesta del proceso de reorientación, en el cristal líquido, del orden de milisegundos [43, 44]. La parte importante de estos experimentos es que muestran que dicha respuesta se encuentra acompañada de flujos hidrodinámicos, que se acoplan con el proceso de reorientación y que no pueden despreciarse en la descripción dinámica.

Por estas razones experimentales y por que el cristal líquidos es un fluido, la descripción del proceso de reorientación debe hacerse con un formalismo que incluya, tanto la dinámica del ángulo de reorientación, como la hidrodinámica del fluido anisotrópico. Es bien conocido que la presencia de flujos hidrodinámicos origina una respuesta anisotrópica en propiedades de transporte de los cristales líquidos, la cual se manifiesta en la dependencia de la viscosidad efectiva con el número de onda [20, 30, 39, 45, 46]. Sin embargo, el efecto del flujo sobre las propiedades

ópticas de un nemático no se ha estudiado en la literatura. Esta es la motivación principal de este capítulo en donde se describe cómo afecta el movimiento hidrodinámico inducido en el cristal líquido al proceso de reorientación, que a su vez produce un efecto de autoenfocamiento de la onda que incide en la muestra de nemático.

Con este fin se usarán los resultados obtenidos en el capítulo 2, para describir el ángulo de reorientación de una muestra de nemático. Se escribirán estos resultados para dos geometrías Planar y Bend y se considerará un campo óptico (láser) que incide oblicuamente sobre la muestra. Como se mostrará en este capítulo, el considerar de manera explícita la presencia del flujo hidrodinámico puede producir cambios significativos en la viscosidad orientacional, en la distancia focal de la lente no-lineal equivalente y en el cambio de fase no-lineal a través de la celda. En este sentido los resultados reportados en este capítulo sugieren nuevos experimentos sobre propiedades ópticas medibles que podrían realizarse de manera relativamente sencilla.

Es importante puntualizar que el efecto del campo externo es sacar al sistema de su estado de equilibrio estable, llevarlo a un estado fuera de equilibrio que es inestable y finalmente por efecto de las fluctuaciones térmicas relajar a un nuevo estado de equilibrio estable. Desde esta perspectiva el análisis restringido a ángulos pequeños, sólo es válido para describir las primeras etapas del proceso, en donde el valor del campo es un poco mayor que su valor umbral. Este valor umbral es a partir del cual, el proceso de reorientación se inicia. Sin embargo, es posible estudiar lo que sucede cuando el cristal líquido se encuentra prácticamente alineado con el campo y que corresponde a encontrarse cerca del estado final estable. Para esto se hace un desarrollo alrededor del ángulo final, de forma tal, que es equivalente a hacer una linealización y que permite obtener resultados que son válidos para tiempos en donde el proceso se encuentra cerca del estado final estable. Este análisis de las etapas finales se realizará en la última sección del capítulo.

3.2. MODELO Y ECUACIONES BASICAS.

Se considera una muestra de cristal liquido nemático de longitud d a lo largo del eje z y contenida entre dos placas paralelas (Fig. 3). La celda es tal que las dimensiones transversales a lo largo de los ejes x y y son muy grandes comparadas con d , pero la celda tiene un volumen finito $V = L^2 d$. Se considerarán dos orientaciones iniciales diferentes del campo director, una orientación planar donde el director es paralelo a las placas, $\vec{n}^0 = (1, 0, 0)$, y una geometría homeotrópica donde el director permanece paralelo al eje z , $\vec{n}^0 = (0, 0, 1)$ y condiciones de frontera de anclaje fuerte para el director.

En ausencia de radiación el nemático conserva su orientación inicial \vec{n}^0 , pero si se aplica un campo electromagnético oblicuo con polarización en el plano x - z , la orientación del nemático se describe entonces a través del campo director $\vec{n}(\vec{r}, t)$. Si la polarización del rayo permanece en el plano de incidencia podemos suponer que la reorientación se efectuará en este mismo plano y entonces el director sólo tendrá componentes en él

$$\vec{n}(z, t) = [\sin \theta(z, t), 0, \cos \theta(z, t)], \quad (3.1)$$

donde θ denota el ángulo de reorientación entre el director y la orientación inicial \vec{n}^0 . De igual manera se considerará que el campo de velocidades es de la forma

$$\vec{u}(z, t) = [u_x(z, t), 0, 0] \quad (3.2)$$

que satisface condiciones de adhesión en las fronteras, esto es, $u_x(z = \mp d/2) = 0$.

Usando los resultados del capítulo 2, ecs. (2.26-28), en la aproximación de ángulos pequeños y para la configuración planar las ecuaciones para el ángulo de reorientación y el campo de velocidades son:

$$\gamma_1 \partial_t \theta(z, t) = K \partial_z^2 \theta + \frac{e}{8\pi} |\mathbf{E}|^2 \sin \beta \cos \beta + \gamma_1 \frac{\lambda - 1}{2} \partial_z u_x, \quad (3.3a)$$

$$\rho \partial_t u_x(z, t) = \nu_3 \partial_z^2 u_x - K \frac{\lambda - 1}{2} \partial_z^2 \theta, \quad (3.3b)$$

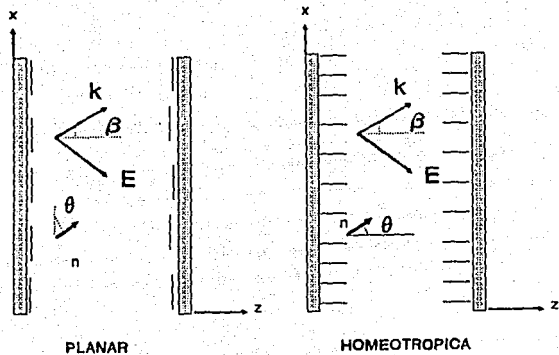


Fig. 3. Propagación de un laser linealmente polarizado a través de una celda de cristal líquido en dos geometrías diferentes, planar (Splay) y homeotrópica (Bend).

mientras que para el arreglo homeotrópico se obtiene

$$\gamma_1 \partial_z \theta(z, t) = K \partial_z^2 \theta + \frac{c_a}{8\pi} |E|^2 \sin \beta \cos \beta + \gamma_1 \frac{\lambda + 1}{2} \partial_x u_x, \quad (3.4a)$$

$$\rho \partial_x u_x(z, t) = \nu_j \partial_x^2 u_x - K \frac{\lambda + 1}{2} \partial_z^2 \theta. \quad (3.4b)$$

donde $|E|^2$ es proporcional a la intensidad del campo óptico y β es el ángulo de propagación. Nótese que en estas ecuaciones se supone homogeneidad espacial en la dirección x , de forma tal que la componente relevante del flujo hidrodinámico es $u_x(z, t)$.

Al considerar la aproximación de inercia despreciable, comunmente usada en la literatura [46], se considera al campo de velocidades como una variable rápida que sigue instantáneamente la dinámica del director. Esta aproximación se implementa haciendo $\partial_x u_x(z, t) = 0$ y permite eliminar a la velocidad y obtener una ecuación cerrada para el ángulo de reorientación.

Para implementar esta hipótesis de inercia despreciable, es conveniente definir transformadas de Fourier que sean compatibles con las condiciones de frontera impuestas y que permiten pasar de un sistema de ecuaciones diferenciales parciales para las variables, a un sistema de ecuaciones diferenciales totales para la amplitud de las mismas. Estas transformadas son de la forma:

$$\theta(z, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \theta_m(t) \sin\left[(2m+1) \frac{\pi z}{d}\right], \quad (3.5a)$$

$$u_x(z, t) = \sum_{m=0}^{\infty} v_m(t) \cos\left[(2m+1) \frac{\pi z}{d}\right], \quad (3.5b)$$

en donde el índice m identifica los modos discretos en la dirección z y hay que tener en cuenta que el ángulo θ es el ángulo de reorientación medido con respecto a la orientación inicial del director, y dicha dirección inicial es diferente para cada una de las geometrías que se están considerando.

En la aproximación de distorsiones pequeñas, se considera que la intensidad del campo externo es un poco mayor que la umbral, por lo que el

proceso de reorientación se encuentra en su etapa inicial, de tal forma que sólo se excita el modo dominante $m = 0$. Con estas aproximaciones, la ecuación resultante para la amplitud $\theta(t) \equiv \theta_{m=0}(t)$ resulta ser

$$d_t \theta(t) = \frac{\Gamma}{\bar{\gamma}_1} \theta(t) + \frac{c_a}{16\gamma_1} |E|^2 \text{sen}\beta \text{cos}\beta. \quad (3.6)$$

para $\theta(t=0) \equiv \theta_0$, dado se obtiene

$$\theta(t) = \theta_0 \exp[-t/t_r] + \frac{c_a}{16\gamma_1} |E|^2 \text{sen}\beta \text{cos}\beta (\bar{\gamma}_1/\gamma_1) (1 - \exp[-t/t_r]), \quad (3.7)$$

donde $\bar{\gamma}_1$ es un coeficiente de viscosidad efectiva que contiene el efecto debido al acoplamiento hidrodinámico con la dinámica de reorientación y está dado por

$$\bar{\gamma}_1 = \gamma_1 \frac{\nu_3}{\nu_3 + \gamma_1 \alpha_1^2}. \quad (3.8a)$$

donde $\alpha_1 = \frac{\lambda-1}{2}$ para la geometría planar y $\alpha_1 = \frac{\lambda+1}{2}$ para la homeotrópica. El factor Γ está dado en la aproximación de constantes elásticas iguales por

$$\Gamma = K \frac{\pi^2}{d^2}. \quad (3.8b)$$

Es importante resaltar que la ec. (3.7) describe la dinámica reorientacional para tiempos comparables al tiempo de relajación t_r que está dado por

$$t_r = \bar{\gamma}_1/\Gamma. \quad (3.9)$$

El valor de la viscosidad efectiva puede estimarse de las ec. (3.8a) para la fase nemática de CBOOA (p-clanobenzilina-p-n-octiloxoanilina) a 90°C con $\gamma_1 = 9.5$ cp, $\nu_3 = 5.5$ cp y $\lambda = 1.4$ [30]. Para la geometría planar

se tiene que $(\bar{\gamma}_1/\gamma_1) = 0.9372$, lo cual implica una disminución de la viscosidad del 6.28%. En contraste, para la geometría homeotrópica $(\bar{\gamma}_1/\gamma_1) = 0.2875$ lo cual corresponde a una disminución de la viscosidad del 71% debido a la presencia de los flujos hidrodinámicos. Con el propósito de comparar, se evaluará esta razón para SCB, en donde $\gamma_1 = 0.01 \text{ Kg/ms}$, $\gamma_2 = -1.09 \gamma_1$, $\nu_3 = 0.02 \text{ Kg/ms}$ y $\lambda = 1.09$ [47], la reducción correspondiente en la viscosidad es pequeña. En este caso $(\bar{\gamma}_1/\gamma_1)_{\text{homeotrópica}} = 0.9482$, lo que implica una reducción del 5.18%, mientras que para la geometría planar $(\bar{\gamma}_1/\gamma_1)_{\text{planar}} = 0.999$ y prácticamente no existe cambio en la viscosidad.

Los valores para el tiempo de relajación que se obtienen de la ec. (3.9) para CBOA en la geometría planar y homeotrópica, respectivamente, son $t_r(\text{planar}) = 3.25 \text{ seg.}$, $t_r(\text{homeotrópica}) = 0.99725 \text{ seg.}$

3.3. CAMBIO DE FASE Y DISTANCIA FOCAL.

Cuando un haz láser de densidad de potencia moderada ($\approx 50 \text{ W/cm}^2$) incide en una celda delgada de cristal líquido nemático ($\approx 60 \mu\text{m}$), el campo eléctrico de la onda origina un proceso de reorientación en el nemático. A, éste proceso a su vez produce cambios en el índice de refracción alterando la fase de la onda que emerge de la celda.

La diferencia de fase, $\Delta\phi$, entre la onda transmitida cuando ocurre la reorientación y cuando la onda se propaga sin reorientación es,

$$\Delta\phi = \phi_{r_0} - \phi_0 \quad (3.10)$$

y es proporcional a la diferencia de caminos ópticos de la siguiente manera

$$\Delta\phi = k_0 \int_{z=0}^{z=d} \Delta N \, ds. \quad (3.11)$$

Aquí $k_0 = \omega/c$ es el número de onda en el vacío y $\Delta N = N(\beta - \theta) - N(\beta)$ es el cambio correspondiente en el índice de refracción cuando ocurre el proceso de reorientación $N(\beta - \theta)$ y sin proceso de reorientación $N(\beta)$, en donde β es el ángulo de propagación del rayo dentro de la celda y θ es

el ángulo del director. Como el cristal líquido se comporta como un cristal uniaxial, el índice de refracción, N , para el rayo extraordinario, que es el caso que debe considerarse, depende de la orientación relativa, $\beta - \theta$, entre la dirección de propagación del rayo y el eje óptico del cristal líquido. Como se sabe [48, 49], $N(\beta)$ puede escribirse como

$$N(\beta) = \frac{N_e N_o}{\sqrt{N_o^2 \cos^2 \beta + N_e^2 \sin^2 \beta}} \quad (3.12)$$

en donde N_o and N_e denotan, respectivamente, los índices de refracción ordinario y extraordinarios. En forma similar puede escribirse la expresión para $N(\beta - \theta)$ y calcular ΔN .

Desarrollando en serie y manteniendo sólo términos a primer orden en la reorientación, $\beta - \theta$, ΔN puede aproximarse por

$$\Delta N(z, t) = \frac{N^3(\beta)(N_o^2 - N_e^2) \cos \beta \sin \beta}{N_e^2 N_o^2} \theta(z, t) \quad (3.13)$$

Sustituyendo la ec. (3.7) en la ec. (3.13), y usando la expresión resultante en la ec. (3.11) para evaluar la integral sobre s , se obtiene

$$\Delta \phi = \frac{2k_o d}{\pi} \sin \beta \frac{N^3(\alpha_o)(N_o^2 - N_e^2)}{N_e^2 N_o^2} \theta(t), \quad (3.14)$$

en donde se ha usado $dz = ds \cos \beta$. Con el objeto de escribir esta ecuación de una forma mas conveniente, es importante notar que, por un lado, $N^2 = c$, y por otro, si ΔN es pequeño, se sigue que $N_o^2 \approx N_e^2 \approx N^2(\beta)$. Por consiguiente,

$$\frac{N^3(\beta)}{N_e^2 N_o^2} \approx \frac{1}{\sqrt{c}} \quad (3.15)$$

Substituyendo esta expresión en la ec. (3.14) se obtiene finalmente que

$$\Delta\phi = 2k_0 \frac{d}{\pi} \frac{c_a}{c} \sin \beta \theta(t). \quad (3.16)$$

Aquí c es la velocidad de la luz en el vacío, $c = (c_{\parallel} + c_{\perp})/2$ y ω es la frecuencia óptica de la onda incidente. La amplitud $\theta(t)$ del ángulo de reorientación $\theta(z,t)$ se obtiene de la ec. (3.7) y, por lo tanto, resulta ser proporcional a $|E|^2$, esto es, a la intensidad del rayo incidente. Este resultado sugiere que si la intensidad de la onda incidente, varía suavemente con las coordenadas transversales al rayo, la configuración orientacional depende de la posición y el cristal líquido se comporta como un medio anisotrópico, como cabía esperar. Si r denota la distancia del centro del rayo en este plano transversal y si la distribución de la intensidad a lo largo de la sección transversal es Gaussiana,

$$I(x, z) = I_0 \exp[-2r^2/r_0^2], \quad (3.17)$$

donde r_0 es el radio de la onda incidente. Entonces la diferencia de fase, $\Delta\phi$ será un máximo en el centro y disminuirá a un valor $1/e^2$ veces su valor máximo en el radio r_0 . Esto significa que cuando la onda incidente cuasiplana se propaga a través del cristal líquido desarrolla una curvatura que no es uniforme. Como se sigue de la ecuación (3.16), esta curvatura puede ser cóncava cuando $c_a < 0$ y convexa para $c_a > 0$. En el presente caso la onda es convergente y produce autoenfocamiento, mientras que para el caso contrario diverge y genera autodesenfocamiento de la onda.

Nótese que si el frente de onda de la onda transmitida es aproximadamente una esfera, entonces su centro está en el punto de convergencia del rayo, esto es, en el foco. Por consiguiente, su intersección con el plano x - z esta dada por

$$\left\{ r - \frac{1}{k_0} [\Delta\phi(r=0) - \Delta\phi(r=r_0)] \right\}^2 + r_0^2 = f^2. \quad (3.18)$$

Aquí f es el radio de la esfera y es igual a la distancia focal de la lente equivalente. Es precisamente esta cantidad la que se desea calcular. Desarrollando la ec. (3.18) a primer orden en los términos $[\Delta\phi(r=0) - \Delta\phi(r=r_0)]$ se obtiene

$$f = \frac{k_0^{-2}}{2} \frac{1}{[\Delta\phi(r=0) - \Delta\phi(r=r_0)]} \quad (3.19)$$

Ahora, si como se mencionó, $\Delta\phi$ depende de la intensidad dada por la ec. (3.17), $I(r=r_0)$ puede expresarse en términos de $I(r=0)$ y la ec. (3.17) puede aproximarse por

$$I(r) = I_0 [1 - 2(r/r_0)^2 + \dots] \quad (3.20)$$

Consistentemente, $\Delta\phi(r=r_0)$ en la ec. (3.19) puede expresarse en términos de $\Delta\phi(r=0)$ y entonces se obtiene

$$f^{-1} = \frac{4c}{wr_0^2} \Delta\phi(r=0) \quad (3.21)$$

donde $r=0$ indica que la diferencia de fase debe evaluarse en el centro.

En el caso general en donde $\Delta\phi$ se produce por un medio no lineal, el cambio en su constante dieléctrica puede expresarse como

$$c = c_0 + 0.5 c_2 |E|^2 \quad (3.22)$$

en donde c_2 es una medida del efecto no lineal producido por la reorientación. Por otra parte, si se substituye esta ecuación en la ec. (3.11) y recordando que $N^2 = c$, el resultado de la integral sobre la coordenada transversal a la celda conduce a que

$$f^{-1} = \frac{c_2 d}{r_0^2 \sqrt{c_0}} \frac{|E_0^2|}{\cos \beta} \quad (3.23)$$

donde $|E_0^2|$ es proporcional a la intensidad en el centro del rayo. Esta cantidad está relacionada con la potencia, W , a través de [50]

$$|E_0^2| = \frac{8W}{c n r_0^2} \quad (3.24)$$

bajo la aproximación de que la irradiancia es uniforme a través del rayo. Por lo tanto de las ecs. (3.21) y (3.23) se sigue que la constante no lineal ϵ_2 es

$$\epsilon_2 = \frac{4}{\pi^2} \frac{1}{r_1^h \gamma_1} \epsilon_0^2 \cos^2 \beta \sin^2 \beta, \quad (3.25)$$

con

$$r_1^h \equiv \frac{K}{\gamma_1} \left(\frac{\pi}{d} \right)^2, \quad l = p, h, \quad (3.26)$$

donde la viscosidad efectiva $\bar{\gamma}_1^h$ para cada geometría bajo consideración está dada por la ec. (3.8). En ausencia de flujo hidrodinámico el factor Γ se obtiene de la ec. (3.8) reemplazando $\bar{\gamma}_1^h$ por γ_1 .

3.4. RESULTADOS Y DISCUSION.

Partiendo de las relaciones anteriores es posible evaluar explícitamente $\Delta\phi$ y f^{-1} para la fase nemática del CBOOA. En las Figs. 4 y 5 se muestra $\Delta\phi(r_1 = 0)$ y $f^{-1}(r_1 = 0)$ como funciones de la potencia W . Esto se calcula de las ecs. (3.7) y (3.16) cuando $t \rightarrow \infty$, y de la ec. (3.21) para $\beta = 40^\circ$. De las Fig. 4 y 5 se puede observar que $\Delta\phi$ y f^{-1} son iguales para ambas geometrías, cuando los efectos hidrodinámicos no se toman en cuenta. Este resultado era de esperarse puesto que en ausencia de flujo la ec. (3.8) es idéntica para las dos geometrías.

Por otra parte, ambas figuras muestran también que cuando los flujos hidrodinámicos asociados con el proceso de reorientación se toman en cuenta explícitamente, hay una diferencia significativa en el valor de $\Delta\phi$ y f^{-1} para el caso homotrópico y una pequeña, pero notable diferencia para el caso planar. Más explícitamente, si se toma como referencia la pendiente, m^o , de la línea correspondiente al caso sin efectos hidrodinámicos, podemos evaluar los cambios relativos en la pendiente asociada con el caso de efectos hidrodinámicos. Este cambio relativo se define como $\frac{\Delta m^i}{m^o} \equiv \frac{m^i - m^o}{m^o}$, donde el superíndice $i = p, h$ identifica,

respectivamente, la geometría planar o la homeotrópica.

Evaluando esta razón para los dos casos, de la Fig.4 se sigue que $\frac{\Delta m^p}{m^o} = -9\%$, mientras que $\frac{\Delta m^h}{m^o} = -75.8\%$. Esto muestra que para la geometría homeotrópica los flujos hidrodinámicos producen una disminución significativa en la diferencia de fase $\Delta\phi(r_{\perp} = 0)$. De acuerdo al análisis en [S1], el cambio de fase, $\Delta\phi_{\max} = \Delta\phi(r = 0)$, esta relacionada con el número, N , de anillos que se forman en el patrón de difracción a través de

$$\Delta\phi_{\max} \approx 2\pi N. \quad (3.27)$$

De la fig. 4 para $W \approx 27$ mW y para el caso donde el flujo se desprecia así como para la geometría planar, la diferencia de fase es alrededor de 4π . De acuerdo a la expresión anterior, el patrón de difracción mostrará dos anillos. En contraste, para el caso homeotrópico $\Delta\phi \approx \pi$, originando la mitad de un anillo de difracción, la verificación de esta predicción podría hacerse experimentalmente de manera sencilla, ya que el número de anillos puede ajustarse variando el ángulo de propagación de la onda, β , y la potencia del laser [43].

Si ahora se examinan los cambios relativos en el inverso de la distancia focal, $f^{-1}(r_{\perp} = 0)$, de la Fig. 5 se encuentra que para $\beta = 40^\circ$, $\frac{\Delta m^p}{m^o} = -15.8\%$ y $\frac{\Delta m^h}{m^o} = -76\%$. Entonces, el efecto del flujo hidrodinámico se manifiesta claramente como una disminución de f^{-1} que es muy significativa para el arreglo homeotrópico. Esto hace evidente que este cambio tan grande puede ser detectado también en forma experimental relativamente simple.

Considérese ahora la constante no lineal c_2 . Si c_2^0 denota la constante no lineal cuando se desprecia el flujo hidrodinámico, de la ec. (3.25) y los valores de la viscosidad efectiva para CBOOA obtenidos en la sección 3.2, se encuentra que $c_2^p / c_2^0 = 0.9372$ para la geometría planar y $c_2^h / c_2^0 = 0.2875$ para la homeotrópica. Esto implica que los flujos hidrodinámicos inducen una disminución en la constante no lineal del 7% y 72%, respectivamente.

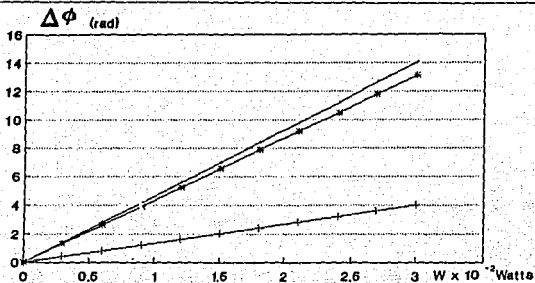


Fig. 4a. Gráfica de Diferencia de fase ($\Delta\phi$) en el proceso de reorientación para CBOQA ($T = 90^{\circ}\text{C}$, $\gamma_1 = 9.5\text{cp}$, $\nu_3 = 5.5\text{cp}$ y $\lambda = 1.4$) inducido por un láser (He-Ne, $k = 9924 \times 10^{-3}\text{m}^{-1}$, $r_0 = 0.1\text{mm}$) como función de la potencia (W). Angulo de incidencia $\beta = 40^{\circ}$, $d = 6 \times 10^{-5}\text{m}$. (·) sin efectos hidrodinámicos; (*) geometría planar con flujo; (+) arreglo homeotrópico con flujo.

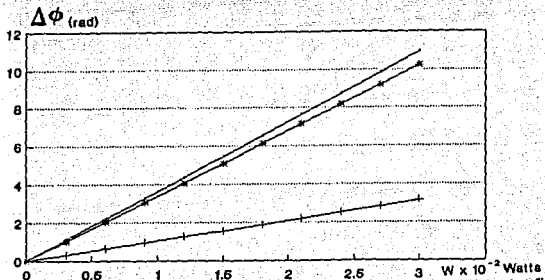


Fig. 4b. Gráfica de Diferencia de fase ($\Delta\phi$) como función de la potencia (W). Con los mismos parámetros de la fig. 4a y ángulo de incidencia $\beta = 20^{\circ}$. (·) sin efectos hidrodinámicos; (*) geometría planar con flujo; (+) arreglo homeotrópico con flujo.

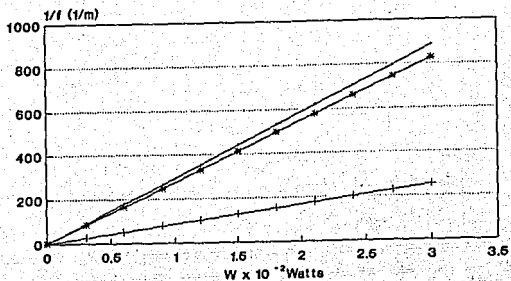


Fig. 5a. Gráfica del inverso de la distancia focal (f^{-1}) como función de la potencia (W). Con los mismos parámetros de la fig. 4a y ángulo de incidencia $\beta = 40^\circ$. (•) sin efectos hidrodinámicos; (*) geometría planar con flujo; (+) arreglo homotrópico con flujo.

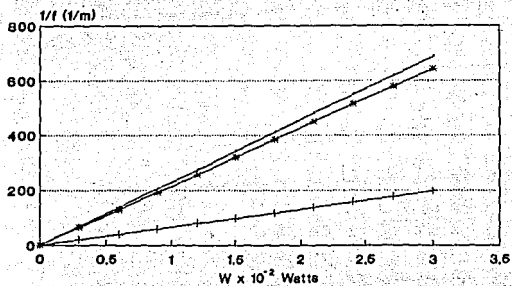


Fig. 5b. Gráfica del inverso de la distancia focal (f^{-1}) como función de la potencia (W). Con los mismos parámetros de la fig. 4a y ángulo de incidencia $\beta = 20^\circ$. (•) sin efectos hidrodinámicos; (*) geometría planar con flujo; (+) arreglo homotrópico con flujo.

En conclusión, se ha calculado el efecto producido por los flujos hidrodinámicos en propiedades ópticas de un cristal líquidos nemático durante el proceso de reorientación inducido por un campo óptico. Para aclarar estos resultados, se discutirán algunos aspectos específicos.

Se ha supuesto que el ángulo de reorientación θ y el campo de velocidades u_x sólo dependen de z y t . Pero al evaluar $\Delta\phi$ y Γ^{-1} en las eqs. (3.17) y (3.21) se considera una distribución de la intensidad dependiente de la sección transversal del rayo incidente, y entonces, dependiente de x y z . Esta dependencia transversal es esencial para que ocurra el autoenfocamiento o el autodesenfocamiento del laser. Entonces, estrictamente hablando θ y u_x deben depender de x , y , z y t . Sin embargo, la simplificación que se hace es conveniente y ampliamente usada en la literatura [36] y lleva a resultados que coinciden con los experimentos [50]. Se ha usado la misma aproximación en presencia de flujos hidrodinámicos y su validez debe mostrarse al comparar con el experimento.

Debe enfatizarse que esta descripción dinámica sólo es válida para los estados iniciales del proceso de reorientación inducido por un campo electromagnético, lo que también se conoce como la transición óptica de Freedericksz ($t_c = 3.2$ seg). Como se discutió, esta restricción a una ecuación lineal de amplitud permite realizar un análisis analítico y sencillo. Sin embargo, un modelo más general permitiría describir el proceso de reorientación no-lineal completo. Además, la dinámica del campo electromagnético y su acoplamiento con el proceso de reorientación también debería ser considerado. Pero realizar el cálculo analítico incluyendo los efectos hidrodinámicos es muy complicado y es necesario realizar cálculos numéricos [52]. Como no existen resultados experimentales con los cuales validar este tipo de cálculos es más conveniente en una primera etapa obtener resultados analíticos.

Es necesario enfatizar que el carácter lineal del modelo que se ha utilizado permite hacer comparaciones directas con experimentos conocidos [35, 36, 41] en donde se mide $\Delta\phi$. Aun cuando en estos experimentos no es claro si el efecto de los contraflujo está presente o si simplemente se ignora su efecto. Además, en muchos de los procesos de reorientación las mediciones experimentales se llevan a cabo cuando el sistema se encuentra ya en un estado final estacionario.

3.5. ESTADO FINAL.

Es conveniente recordar que el efecto del campo externo es sacar al sistema de su estado de equilibrio estable, llevarlo a un estado fuera de equilibrio que es inestable y finalmente por efecto de las fluctuaciones térmicas el sistema relaja nuevamente a un estado de equilibrio estable, en donde el director se encuentra casi paralelo a la dirección del campo externo. En esta sección se analizará el proceso de reorientación cuando se encuentra cerca de este estado final estable para la geometría homeotrópica (B). Para esto considérese la Fig. 6, en donde se muestra la celda de cristal líquido sometida a un campo óptico, en este caso, el ángulo relevante para la descripción de este estado es el ángulo $\alpha = \beta - \theta$, que es el ángulo entre la polarización que se mantiene constante y el director. Cerca del estado final este ángulo, α , es muy pequeño y se linearizará la ecuación de orientación alrededor de él.

Para implementar este análisis se usará la formulación de San Miguel y Sagués [46] de las ecuaciones nematodinámicas. Como ya se ha mostrado la equivalencia de esta formulación con la que se obtiene de TIE, los resultados son válidos para ambas.

En el límite de constantes elásticas iguales y haciendo la aproximación de acoplamiento mínimo, el sistema de ecuaciones que se obtiene a partir de (1.13) es:

$$d_t n_x(z, t) = -\frac{1}{\gamma_1} \frac{\delta F}{\delta n_x} + \Gamma_{xx}(n^0) \frac{\delta F}{\delta u_x}, \quad (3.28a)$$

$$d_t n_z(z, t) = -\frac{1}{\gamma_1} \frac{\delta F}{\delta n_z} + \Gamma_{zx}(n^0) \frac{\delta F}{\delta u_x}, \quad (3.28b)$$

$$d_t u_x(z, t) = L_{xx}(n^0) \frac{\delta F}{\delta u_x} - \Gamma_{xx}^T(n^0) \frac{\delta F}{\delta n_x} - \Gamma_{xz}^T(n^0) \frac{\delta F}{\delta n_z}, \quad (3.28c)$$

en donde la forma general de los operadores $L_{ij}(\vec{n})$, $\Gamma_{ij}(\vec{n})$ y $\Gamma_{ij}^T(\vec{n})$ están dados en las ecs. (1.17-19). Escribiendo la energía libre de Helmholtz apropiada para el modelo, en función del ángulo de reorientación θ , tenemos

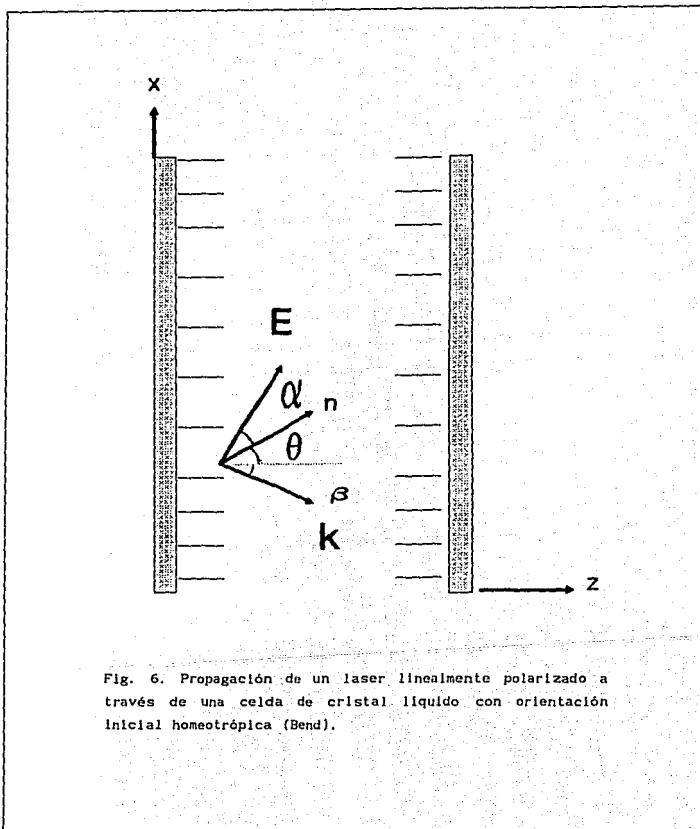


Fig. 6. Propagación de un laser linealmente polarizado a través de una celda de cristal líquido con orientación inicial homeotrópica (Bend).

$$F = \frac{K}{2} \int_V d\vec{r} (\partial_z \theta)^2 - \frac{c_a}{16\pi} \int_V d\vec{r} E^2 \cos^2(\beta - \theta) + \frac{1}{2} \int_V d\vec{r} \rho u^2. \quad (3.29)$$

Considerando ahora que el estado final implica $(\beta - \theta) \rightarrow 0$, hacemos un desarrollo del término que involucra $\cos^2(\beta - \theta)$ y escribiendo el resultado, hasta segundo orden, en α se obtiene

$$F = \frac{K}{2} \int d\vec{r} (\partial_z \alpha)^2 - \frac{c_a}{16\pi} \int d\vec{r} E^2 \left(1 + \frac{5}{4} \beta^2 + \frac{1}{2} \beta^4 - 2 \beta^3 \alpha + \left(\frac{3}{2} \beta^2 - 1\right) \alpha^2\right) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \rho u^2. \quad (3.30)$$

En el límite $\alpha = (\beta - \theta) \rightarrow 0$, se cumplen las siguientes relaciones entre las derivadas funcionales con respecto a las componentes del director y el ángulo α

$$\frac{\delta F}{\delta n_x} = -\frac{1}{\cos \beta} \frac{\partial F}{\partial \alpha} + \frac{1}{\cos \beta} \partial_z \frac{\partial F}{\partial (\partial_z \alpha)}. \quad (3.31a)$$

$$\frac{\delta F}{\delta n_z} = \frac{1}{\sin \beta} \frac{\partial F}{\partial \alpha} - \frac{1}{\sin \beta} \partial_z \frac{\partial F}{\partial (\partial_z \alpha)}. \quad (3.31b)$$

Usando estas relaciones, la ec. (3.30) y calculando explícitamente los operadores en las ecs. (3.28), se obtiene las siguientes ecuaciones para α y v_x :

$$\partial_t \alpha(z, t) = \frac{2}{\gamma_1} \left(K \partial_z^2 \alpha + \frac{c_a E^2}{16\pi} (2 \beta^3 + (2 - 3 \beta^2) \alpha) \right) - \frac{(\lambda + 1)}{2} \cos \beta \partial_z v_x, \quad (3.32a)$$

$$\partial_t v_x(z, t) = \nu_3 \partial_z^2 v_x + \frac{(\lambda + 1)}{2} \frac{1}{\cos \beta} \left(K \partial_z^3 \alpha + \frac{c_a E^2}{16\pi} (2 - 3 \beta^2) \partial_z \alpha \right). \quad (3.32b)$$

Puesto que el sistema se encuentra cerca del estado final, se puede considerar el estado estacionario en donde $\partial_t \alpha(z, t) = 0$ y $\partial_t u_x(z, t) = 0$, entonces integrando una vez respecto a z la ecuación (3.32b) se obtiene

$$\partial_z u_x = - \frac{(\lambda + 1)}{2 \nu_3} \frac{1}{\cos \beta} \left[K \partial_z^2 \alpha + \frac{c_a E^2}{16\pi} (2 - 3 \beta^2) \alpha \right]. \quad (3.33)$$

Si ahora se substituye esta ecuación en la ec. (3.32a) considerando también el estado estacionario, se obtiene

$$A \partial_z^2 \alpha_x(z) + B \alpha_x(z) = C. \quad (3.34)$$

en donde los coeficientes A, B y C están dados por

$$A = 1, \quad (3.35a)$$

$$B = (2 - 3 \beta^2) \frac{c_a E^2}{16\pi K}, \quad (3.35b)$$

$$C = \frac{c_a E^2 \beta^3}{4\pi \gamma_1 K \left[\frac{2}{\gamma_1} + \frac{(\lambda + 1)^2}{4\nu_3} \right]}. \quad (3.35c)$$

Si se define la variable adimensional $\xi = z/d$ la ec. (3.34) se reescribe como

$$a \partial_\xi^2 \alpha_x(\xi) + b \alpha_x(\xi) = c, \quad (3.36)$$

con $a = 1$, $b = B d^2$ y $c = C d^2$.

Las condiciones de frontera de anclaje fuerte se escriben como

$$\alpha_x(\xi = 0, 1) = \beta, \quad (3.37)$$

y, entonces, la solución de la ec. (3.36) es

$$\alpha_x(\xi) = M_1 \exp \left(1 \sqrt{\frac{b}{a}} \xi \right) + M_2 \exp \left(-1 \sqrt{\frac{b}{a}} \xi \right) + c, \quad (3.38)$$

con

$$M_1 = \left[\frac{\beta - c}{2} \right] \left[\frac{\operatorname{sen} \tau + 1 - 1 \cos \tau}{\operatorname{sen} \tau} \right], \quad (3.39a)$$

$$M_2 = \left[\frac{\beta - c}{2} \right] \left[\frac{\operatorname{sen} \tau - 1 + 1 \cos \tau}{\operatorname{sen} \tau} \right], \quad (3.39a)$$

$$\tau = \sqrt{\frac{b}{a}}. \quad (3.39c)$$

Si se usa este resultado en la ec. (3.11) y se integra sobre ξ desde $\xi = 0$ a $\xi = 1$ se obtiene la siguiente expresión para la diferencia de fase

$$\Delta\phi = \frac{k_0}{c^{1/2}} \operatorname{sen} \beta \left\{ \frac{\sqrt{A}}{B} \frac{2(\beta - c)(\operatorname{sen}^2 \tau - \cos \tau)}{\operatorname{sen} \tau} + cd \right\}, \quad (3.40)$$

con los coeficientes definidos en las ecs. (3.35) y (3.39).

Con éste resultado se calcula el inverso de la distancia focal usando la ec. (3.21) y se obtiene

$$f^{-1} = \frac{4c}{W_0^2} \frac{k_0}{c^{1/2}} \operatorname{sen} \beta \left\{ \frac{\sqrt{A}}{B} \frac{2(\beta - c)(\operatorname{sen}^2 \tau - \cos \tau)}{\operatorname{sen} \tau} + cd \right\}. \quad (3.41)$$

Partiendo de las relaciones anteriores, ecs. (3.40-41) es posible evaluar explícitamente $\Delta\phi$ y f^{-1} para la fase nemática de CBOOA. En las Figs. 7, 8, 9, 10, 11 y 12 se muestra $\Delta\phi(r_{\perp} = 0)$ y $f^{-1}(r_{\perp} = 0)$ como funciones de la potencia W , para los ángulos de incidencia $\beta = 20^\circ, 40^\circ$.

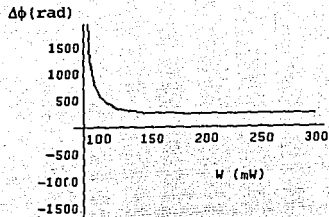


Fig. 7. Diferencia de fase ($\Delta\phi$) como función de la potencia (W). Con los mismos parámetros de la fig. 4a y ángulo de incidencia $\beta = 40^\circ$. Sin efectos hidrodinámicos.

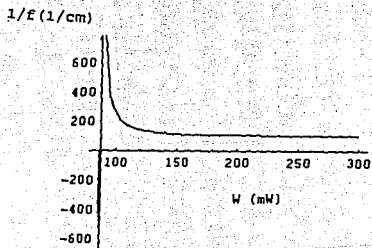


Fig. 8. Inverso de distancia focal (f^{-1}) como función de la potencia (W). Con los mismos parámetros de la fig. 4a y ángulo de incidencia $\beta = 40^\circ$. Sin efectos hidrodinámicos.

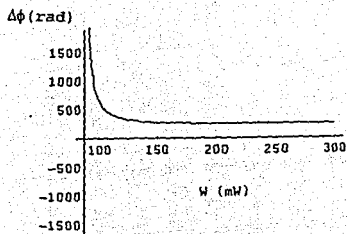


Fig. 9. Diferencia de fase ($\Delta\phi$) como función de la potencia (W). Con los mismos parámetros de la fig. 4a y ángulo de incidencia $\beta = 40^\circ$. Con efectos hidrodinámicos.

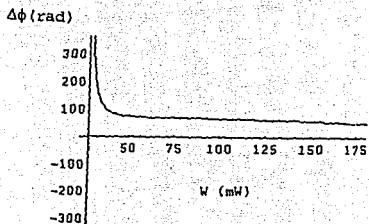


Fig. 10. Diferencia de fase ($\Delta\phi$) como función de la potencia (W). Con los mismos parámetros de la fig. 4a y ángulo de incidencia $\beta = 20^\circ$. Con efectos hidrodinámicos.

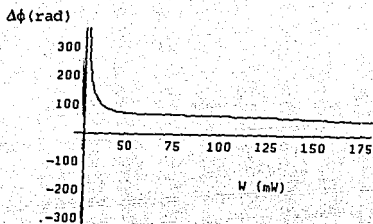


Fig. 11. Diferencia de fase ($\Delta\phi$) como función de la potencia (W). Con los mismos parámetros de la fig. 4a y ángulo de incidencia $\beta = 20^\circ$. Sin efectos hidrodinámicos.

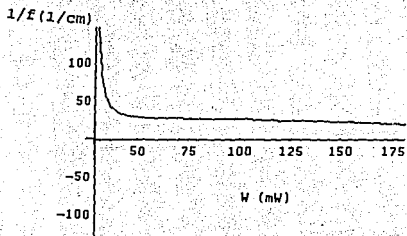


Fig. 12. Inverso de distancia focal (f^{-1}) como función de la potencia (W). Con los mismos parámetros de la fig. 4a y ángulo de incidencia $\beta = 20^\circ$. Sin efectos hidrodinámicos.

De las figuras anteriores, se puede observar que, para éste estado final los efectos hidrodinámicos son despreciables, lo cual era de esperarse puesto que cuando el proceso se encuentra cerca de finalizar, el movimiento de las moléculas prácticamente ha desaparecido y por consiguiente el flujo que puede estar presente ya no es relevante para los resultados.

Por otra parte, ahora se tiene que el proceso se estabiliza para valores mayores del campo, sin embargo este valor es menor para $\beta = 20^\circ$, que para $\beta = 40^\circ$. Esto también era de esperarse puesto que para llegar al estado final el valor de la potencia, y por consiguiente del campo debe ser mayor que el valor umbral.

Es importante hacer notar, que aún cuando los valores tanto de la diferencia de fase como del inverso de la distancia focal, en la parte estable final disminuyen hasta llegar a un valor asintótico, éste valor es mayor que los que se obtienen para las etapas iniciales hasta en un orden de magnitud.

En esta sección no se incluye explícitamente la geometría planar porque, como ya se mostró en la sección anterior los efectos hidrodinámicos para ella son menores, y en este caso el resultado es prácticamente el mismo para las dos geometrías.

CAPITULO 4

FORMULACION ESTOCASTICA DE LA TRANSICION DE FREDERICKSZ MAGNETICA.

4.1. INTRODUCCION.

Los cristales líquidos exhiben una amplia gama de mecanismos de respuesta cuando se les somete a la acción de agentes externos diversos, entre los que pueden mencionarse, por ejemplo, campos eléctricos y magnéticos estáticos [53], distorsiones elásticas [54], gradientes térmicos [55], efectos flexoelectricos [56], o distorsiones producidas por radiación laser [57]. El efecto principal producido por estas perturbaciones es sacar al cristal líquido de su estado de equilibrio inicial y llevarlo a estados fuera de equilibrio que, por lo general, son inestables. Entonces, por efecto de las fluctuaciones, térmicas o de otro origen, que siempre están presentes en el sistema, se inducen procesos dinámicos de relajación que llevan a los cristales líquidos a estados finales de equilibrio estable.

El decaimiento de estados inestables es uno de los problemas fundamentales de la Mecánica Estadística fuera de equilibrio para el cual la interrelación entre no linealidades y fluctuaciones es crucial. Para los cristales líquidos el análisis de estos procesos es un problema importante, tanto desde el punto de vista fundamental como del de las aplicaciones, porque precisamente durante los procesos de relajación cambian muchas propiedades del sistema y, a su vez, estos cambios se manifiestan en fenómenos característicos de los cristales líquidos los cuales dan lugar a muchas aplicaciones tecnológicas importantes como son, por ejemplo, los dispositivos electro ó magneto ópticos modernos [58, 59], las cavidades de onda no-lineales o los interruptores ópticos bistables [60].

Dichas fluctuaciones pueden ser de dos tipos: internas y externas. Las fluctuaciones internas tienen su origen en la naturaleza molecular (discreta) de la materia. El efecto colectivo de éstas se considera en la dinámica del sistema a través de un término aleatorio que principalmente depende de la temperatura. Por otro lado, las fluctuaciones externas se originan fuera del sistema y pueden concebirse como un campo externo

actuando sobre él. Este tipo de ruido se impone al sistema a través de alguno de sus parámetros, controlándose de manera independiente a la evolución del mismo. La diferencia principal entre las fluctuaciones externas y las internas, es que las primeras no escalan con el tamaño del sistema. En este trabajo sólo se considerarán fluctuaciones internas.

Por otra parte, existe evidencia experimental de la formación de estructuras espaciales transitorias, durante el proceso de reorientación inducido por un campo magnético constante, lo que se conoce como la transición de Freedericksz magnética en cristales líquidos nemáticos [16, 30, 62]. Este fenómeno, es un caso interesante del problema más general de formación de patrones, que ocurren durante el decaimiento de estados inestables, en los cuales, la interacción entre no linealidades y fluctuaciones es crucial. Este problema aparece en una variedad de sistemas que se han estudiado extensivamente usando diferentes técnicas de Mecánica Estadística fuera de equilibrio [39, 46, 63, 64]. Dentro de este contexto general, el propósito de este capítulo es incluir las fluctuaciones dentro del sistema de ecuaciones que describe la dinámica de cristales líquidos. Puesto que se ha mostrado la equivalencia entre la formulación con TIE y con TIL, esta generalización es válida para cualquiera de las dos y permite estudiar propiedades dinámicas interesantes como es el factor de estructura dinámico y el tiempo medio de primer paso (TMPP).

Dada la comodidad que se tiene con el sistema de ecuaciones escrita en forma compacta por San Miguel y Sagués [39, 46], ecs. (1.13), se usará su formalismo para describir las etapas iniciales de la dinámica de la transición de Freedericksz magnética de un nemático contenido entre dos placas en $z = \pm d/2$ para tres geometrías diferentes (Fig. 13).

4.2. ECUACIONES BASICAS.

Las ecuaciones generales de partida para el campo director $n_\beta(r_\alpha, t)$ y el campo de velocidades $u_\beta(r_\alpha, t)$ son las ecs. (1.13-16) reescritas como

$$d_t n_\beta(r_\alpha, t) = (1/\gamma_\beta)(\delta F/\delta n_\beta) + \Gamma_{\beta\gamma}(n_\alpha)(\delta F/\delta u_\gamma) + \xi_\beta(r_\alpha, t), \quad (4.1)$$

$$d_t u_\beta(r_\alpha, t) = L_{\beta\gamma}(n_\alpha)(\delta F/\delta u_\gamma) - \Gamma_{\beta\gamma}^T(n_\alpha)(\delta F/\delta n_\gamma) + \partial_\alpha \Omega_{\alpha\beta}(r_\alpha, t), \quad (4.2)$$

donde los símbolos $\delta/\delta n_{\beta}$, $\delta/\delta u_{\gamma}$ denotan las derivadas funcionales de la funcional de energía libre de Helmholtz F , el superíndice τ denota la transpuesta conjugada, el símbolo $d_{\perp} = \frac{d}{dt}$ es la derivada material, y la energía libre apropiada para la transición de Freedericksz magnética es

$$F = \frac{1}{2} \int d\tau^2 K_{\alpha\beta\gamma\delta} \partial_{\beta} n_{\alpha} \partial_{\delta} n_{\gamma} - \frac{1}{2} \int d\tau^2 \chi_{\alpha} (n_{\alpha} H_{\alpha})^2 + \frac{1}{2} \int d\tau^2 \rho (u_{\alpha})^2 \quad (4.3)$$

El primer término expresa la energía libre de distorsión de Oseen-Frank en términos de las constantes elásticas K_1 , K_2 y K_3 asociadas respectivamente con las deformaciones elásticas splay, twist y bend (Fig. 1). Nuevamente

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta} = K_1 (\delta_{\alpha\delta} - n_{\alpha} n_{\delta}) (\delta_{\beta\gamma} - n_{\beta} n_{\gamma}) + K_2 \epsilon_{\alpha\beta\mu} \epsilon_{\gamma\delta\nu} n_{\mu} n_{\nu} + K_3 (\delta_{\alpha\gamma} - n_{\alpha} n_{\gamma}) n_{\beta} n_{\delta} \quad (4.4)$$

y $\epsilon_{\alpha\beta\mu}$ es el tensor totalmente antisimétrico de Levi-Civita. El segundo término de la ec. (4.3) es la energía libre magnética, dada en términos de la anisotropía magnética χ_{α} y el campo magnético H_{α} . La contribución hidrodinámica está presente en el tercer término, donde ρ es la densidad de masa.

Las ecuaciones (4.1) y (4.2) describen la dinámica acoplada del director y el campo de velocidades en términos de la energía libre (4.3) y de los operadores cinéticos $L_{\beta\gamma}(n_{\alpha})$ y $\Gamma_{\beta\gamma}(n_{\alpha})$, los cuales están dados en términos de los coeficientes de viscosidad γ_1 , γ_2 , ν_1 , ν_2 , ν_3 , $\lambda = -\gamma_2/\gamma_1$ como:

$$\Gamma_{\beta\gamma}(n_{\alpha}) = (1/2\rho) [(\lambda + 1)n_{\alpha} \partial_{\alpha} \delta_{\beta\gamma} + (\lambda - 1)n_{\alpha} \partial_{\beta} \delta_{\alpha\gamma}] \quad (4.5)$$

$$L_{\beta\gamma}(n_{\alpha}) = \partial_{\alpha} M_{\alpha\beta\gamma\delta}(n_{\alpha}) \partial_{\delta} \quad (4.6)$$

$$M_{\alpha\beta\gamma\delta}(n_{\alpha}) = (1/\rho^2) [2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3)n_{\alpha} n_{\beta} n_{\gamma} n_{\delta} + \nu_2 (\delta_{\beta\delta} \delta_{\alpha\gamma} + \delta_{\beta\gamma} \delta_{\alpha\delta}) + (\nu_3 - \nu_2) (n_{\alpha} n_{\gamma} \delta_{\beta\delta} + n_{\alpha} n_{\delta} \delta_{\gamma\beta} + n_{\beta} n_{\gamma} \delta_{\delta\alpha} + n_{\beta} n_{\delta} \delta_{\gamma\alpha})] \quad (4.7)$$

En el presente caso se consideran fluctuaciones térmicas y se introducen en las ecuaciones dinámicas a través de un modelo de Ginzburg-Landau generalizado dependiente del tiempo. El modelo proporciona una ecuación dinámica de Langevin, que incorpora términos reversibles y disipativos. Las fuentes de ruido $\xi_\beta(r_\alpha, t)$ y $\partial_{\alpha\beta} \Omega(r_\alpha, t)$, son fuentes de ruido blanco gaussiano que satisfacen el siguiente teorema de fluctuación-disipación

$$\langle \xi_\beta(r_\alpha, t) \xi_\gamma(r'_\alpha, t') \rangle = (2K_B T / \gamma_\beta) \delta(r_\alpha - r'_\alpha) \delta_{\beta\gamma} \delta(t - t'), \quad (4.8)$$

$$\langle \partial_{\alpha\beta} \Omega(r_\alpha, t) [\partial_{\delta\gamma} \Omega(r'_\alpha, t')]^T \rangle = -2K_B T L_{\beta\gamma} \delta(r_\alpha - r'_\alpha) \delta(t - t'), \quad (4.9)$$

los cuales garantizan que la distribución de equilibrio asociada con las ecs. (4.1) y (4.2) tiene la forma canónica

$$P_{eq}[\vec{n}(\vec{r}), \vec{u}(\vec{r})] \approx \exp [F/K_B T].$$

El sistema de ecs. (4.1-2) representa un conjunto cerrado de ecuaciones no lineales, donde las fluctuaciones se han incluido en forma sistemática. Ahora bien, ya que las ecuaciones (4.1-2) son bastante complicadas, para poder manipularlas es necesario hacer diversas aproximaciones. Primero, como ya se hizo, se usa la aproximación llamada de acoplamiento mínimo (MA), en la cual la dependencia de los operadores ecs. (4.5-7), con el director se aproxima sustituyendo \vec{n} por \vec{n}^0 . También la aproximación de ángulos pequeños, lo cual nos restringe a las primeras etapas del proceso. De hecho este procedimiento lineariza las ecuaciones (4.1-2), manteniendo el acoplamiento inicial entre \vec{n} y \vec{u} , durante todas las etapas de la evolución de la reorientación de \vec{n} .

Este sistema de ecuaciones puede simplificarse aún más, tomando en cuenta el siguiente hecho experimental: la reorientación del director ocurre, fundamentalmente, en el plano formado por el campo externo y la orientación inicial. Finalmente, si en vez de las componentes del director se elige como variable dinámica el ángulo de reorientación el sistema que se obtiene es más sencillo como se verá en la siguiente sección.

4.3. ECUACION DE AMPLITUD.

La dinámica reorientacional del director, puede describirse, por la evolución temporal de las amplitudes de los modos discretos de Fourier, del ángulo apropiado a partir del eje z.

La idea clave del desarrollo es, reducir las ecuaciones dinámicas a una forma normal de ecuación de amplitud de los modos inestables. En esta forma el problema se reduce, del problema planteado por el sistema de ecuaciones diferenciales parciales (4.1-2), a una ecuación diferencial ordinaria estocástica para una variable escalar.

Para este fin se generalizan las ecs. (4.1-2) a las geometrías B, S y T. Para la geometría T, el director inicialmente está alineado a lo largo del eje x, $\vec{n}^0 = (1, 0, 0)$, y el campo magnético se aplica a lo largo del eje y. El ángulo entre \vec{n}^0 y \vec{n} a cualquier tiempo se denota por ϕ . En la geometría B, $\vec{n}^0 = (0, 0, 1)$ y el campo magnético se aplica a lo largo del eje x, mientras para la geometría S, $\vec{n}^0 = (1, 0, 0)$ y el campo magnético es a lo largo del eje z. Para S y B, el ángulo entre \vec{n}^0 y \vec{n} es θ .

En todos los casos se suponen condiciones de anclaje fuerte en las placas para el director y condiciones de adhesión para el campo de velocidades, lo cual implica que la velocidad es cero en las placas, pero no su primera derivada. Estas condiciones en \vec{u} no son muy realistas, pero como sólo se considerará el modo $m = 0$, esta aproximación es suficiente para estos propósitos. Como se mencionó antes, se mantendrá la dependencia de \vec{n} y \vec{u} en (x, y, z, t) y la dirección de \vec{u} es arbitraria (Fig. 51).

Siguiendo el método de la ref. [65], se hacen dos aproximaciones. Primero, como ya se mencionó se usa el esquema de acoplamiento mínimo de las ecuaciones dinámicas obtenido en la aproximación de ángulos pequeños

$$\partial_t \phi_i = A_{ij}^\alpha \phi_j + B_i^\alpha, \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (4.10)$$

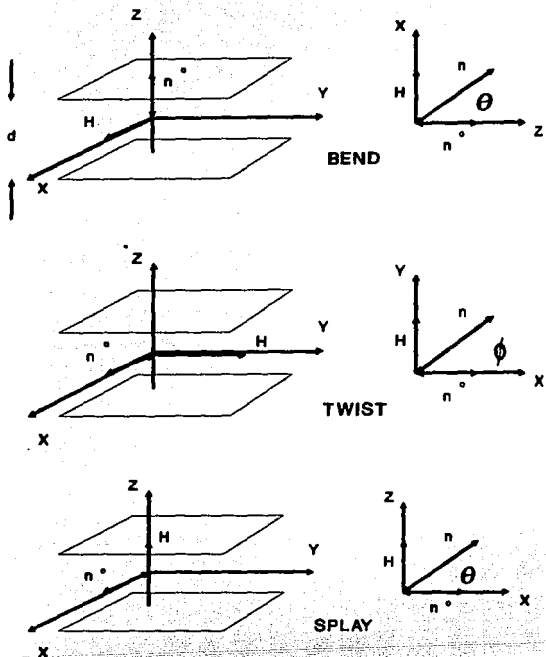


Fig. 13. Transición de Fredericksz inducida por un campo magnético H , n^0 es la orientación inicial del director, \vec{n} es la orientación para cualquier tiempo distinto del inicial, θ es el ángulo entre la orientación inicial y \vec{n} .

con el campo $\phi_1 = (\theta(\vec{r}, t), \vec{u}(\vec{r}, t))$, $\delta_i = \frac{\partial}{\partial t}$, los elementos de la matriz A_{ij}^α y el vector B_i^α , en donde $\alpha = S, T, B$, son diferentes para cada geometría y se dan explícitamente en el apéndice B.

Segundo, se hace la aproximación de inercia despreciable en \vec{u} , en la cual el campo de velocidades sigue instantáneamente la dinámica del director, i. e., $\delta_i u_i = 0$ ($i = x, y, z$). Con estas aproximaciones las ecs. (4.10) se transforman en ecuaciones cerradas para θ . Las ecuaciones resultantes se expresan en forma más conveniente introduciendo transformadas de Fourier del tipo

$$u_\alpha(x, y, z, t) = \sum_q \sum_m v_{q,m}^\alpha(t) e^{iq \cdot \rho} \text{sen.}(2m+1)(\pi z/d), \quad (4.11a)$$

$$\theta(x, y, z, t) = \sum_q \sum_m \theta_{q,m}^\alpha(t) e^{iq \cdot \rho} \text{cos.}(2m+1)(\pi z/d), \quad (4.11b)$$

para ϕ, θ, \vec{u} y las fuentes de ruido, las cuales son compatibles con las condiciones a la frontera. Aquí $\rho = (x, y)$, el índice m numera los modos discretos en la dirección z y q es el número de onda continuo en el plano transversal. Para ángulos pequeños la ecuación de amplitud resultante es

$$\dot{\theta}_{q,m}^\alpha(t) = \Gamma_m^\alpha(q) \theta_{q,m}^\alpha(t) + \eta_{q,m}^\alpha(t), \quad \alpha = S, T, B, \quad (4.12)$$

con el factor de amplificación $\Gamma^\alpha(q) \equiv W^\alpha(q)/\gamma^\alpha(q)$ en donde

$$W_{q,m}^B = \chi_0 H^2 - K_1 q_x^2 - K_2 q_y^2 - K_3 (2m+1)^2 \frac{\pi^2}{d^2}, \quad (4.13a)$$

$$W_{q,m}^T = \chi_a H^2 - K_3 q_x^2 - K_1 q_y^2 - K_2 (2m+1)^2 \frac{\pi^2}{d^2}, \quad (4.13b)$$

$$W_{q,m}^S = \chi_a H^2 - K_3 q_x^2 - K_2 q_y^2 - K_1 (2m+1)^2 \frac{\pi^2}{d^2}. \quad (4.13c)$$

Hay algunas características de la ec. (4.12) que es importante resaltar. Primero, la cantidad $1/\gamma^\alpha \equiv 1/\gamma_1 + f^\alpha(q, m)$, es un coeficiente de viscosidad efectiva dependiente del número de onda, que contiene el efecto del acoplamiento hidrodinámico en la dinámica. Tiene una dependencia asimétrica en q_x y q_y , dado que el término de corrección $f^\alpha(q,$

m) tiene la forma general

$$f^\alpha(q, m) = \frac{g_1^\alpha q_x^2 + g_2^\alpha q_y^2 + g_3^\alpha}{h_1^\alpha q_x^2 + h_2^\alpha q_y^2 + h_3^\alpha}, \quad \alpha = S, T, B. \quad (4.14)$$

Los coeficientes g_i^α, h_i^α ($i = 1, 2, 3$), sólo dependen de los coeficientes de viscosidad y son diferentes para cada geometría, su forma explícita se da también en el apéndice B. Usando los valores de las viscosidades para MBBA a 25°C (Tablas I y II), en las Figs. 14 y 15 se grafica $\bar{\gamma}^\alpha$ como función del número de onda adimensional $Q_\beta = q_\beta / (2m + 1)(\pi/d)$, ($\beta = x, y$) para las tres geometrías. Si se escoge el valor $Q_j = 2$ el factor de corrección f^α es significativo. Esto es, $f^\alpha(q, m)$ puede ser hasta de un 50-60% para la geometría B y de un 14% y 26% para S y T, respectivamente. Esto sugiere que la anisotropía en la viscosidad efectiva puede ser medible. Debe puntualizarse que estas viscosidades efectivas asimétricas se han obtenido de un tratamiento puramente determinista [16, 47], a este respecto los resultados aquí presentados reflejan simplemente que esta descripción estocástica es consistente con las deterministas.

TABLA I

Viscosidades características $\times 10^{-3} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para MBBA (25°C) [66]

α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
6.5 ± 4	-96 ± 3	-1.1 ± 0.2	83.2 ± 1.5	63 ± 12	-34 ± 2

$\nu_1 = (\alpha_1 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6)$	$\nu_2 = \alpha_4/2$	$\nu_3 = (\alpha_4 + \beta)/2$	$\beta = \alpha_6 + \lambda \alpha_3$
53.35 ± 9.75	41.6 ± 0.75	24.03 ± 2.575	-35.12 ± 3.65

$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$	$\gamma_2 = \alpha_3 + \alpha_2$	$\lambda = -\gamma_2/\gamma_1$
94.9 ± 3.3	-97 ± 3	1.02212860 ± 3.1

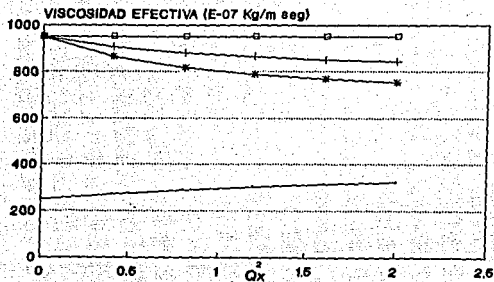


Fig. 14. Gráfica de Viscosidad Efectiva vs. Q_x^2 , con $Q_y^2 = 2$,
 (○) Bend, (*) Twist, (+) Splay, (□) γ_1 .

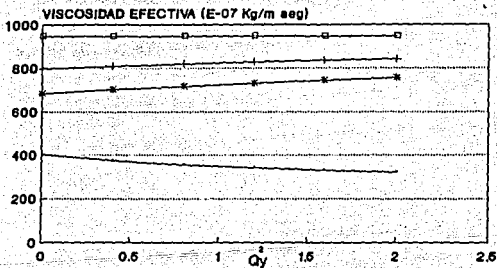


Fig. 15. Gráfica de Viscosidad Efectiva vs. Q_y^2 , con $Q_x^2 = 2$,
 (○) Bend, (*) Twist, (+) Splay, (□) γ_1 .

TABLA II

Las constantes elásticas en unidades 10^{-12} N [67]:

t_{NI} °C	$t_{NI} - t$ °C	K_1	K_2	K_3	K_3/K_2	K_3/K_1	K_1/K_2
47	23	7.1	4	9.2	2.3	1.295	1.445
	18	6.4	3.6	8.2	2.777	1.279	1.777

Segundo, puede mostrarse que las fuentes de ruido $\eta_{qm}^\alpha(t)$ en la ec. (4.12), es una combinación lineal de las amplitudes de Fourier de ξ_β y $\delta_{\alpha\beta}^{\eta_{qm}}$ y entonces, satisfacen una relación de fluctuación-disipación que tiene la misma forma que la ec. (4.8), pero con la viscosidad efectiva $\bar{\gamma}^\alpha$. Este resultado muestra la consistencia de la descripción en términos de una viscosidad efectiva.

Tercero, exigiendo que el factor de amplificación $\Gamma_m^\alpha(q)$, sea positivo se determina la estabilidad de un modo dado. Existe un rango de modos q asociados con el modo $m = 0$, los cuales son inestables cuando H es mayor que un valor crítico H_c , que se obtiene cuando el factor de amplificación $\Gamma_m^\alpha(q)$ es igual a cero, con el resultado $H_c = K_1 n^2 / \lambda_0 d^2$, $l = 1(B)$, $2(T)$, $3(S)$. Un patrón espacial transitorio asociado con el modo $m = 0$, con periodicidad característica q^0 existe cuando $\Gamma_m^\alpha(q)$ tiene un máximo en $q = q^0 \neq 0$, dentro del rango de modos inestables. Este criterio define la existencia de una estructura espacial.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

4.4. FACTOR DINAMICO DE ESTRUCTURA.

Las fluctuaciones espaciales transversas se describen por el factor de estructura dependiente del tiempo $S_{q,m}^{\alpha}(t) \equiv \langle \theta_{q,m}^{\alpha}(t) \theta_{-q,m}^{\alpha}(t) \rangle$, el cual de acuerdo a la ec. (4.12) obedece la ecuación

$$\partial_t S_{q,m}^{\alpha}(t) = 2\Gamma_m^{\alpha}(q)S_{q,m}^{\alpha}(t) + (2/\gamma^{\alpha})(2K_B T/V), \quad \alpha = S, T, B. \quad (4.15)$$

Esta ecuación muestra que $\Gamma_m^{\alpha}(q)$ verdaderamente determina la razón de amplificación inicial de las fluctuaciones. La condición inicial $S_{q,m}^{\alpha}(0)$ es independiente de $\Gamma_m^{\alpha}(q)$ y corresponde a las fluctuaciones de equilibrio al tiempo $t = 0$, con un campo aplicado $H < H_c$ y pueden obtenerse como la solución estacionaria de la ec. (4.15), con el resultado $S_{q,m}^{\alpha}(0) = -c^{\alpha}/W_1^{\alpha}(q)$. Aquí las cantidades $W_1^{\alpha}(q)$ se obtienen reemplazando en las ec. (4.13a-c), el valor inicial del campo magnético H y $c^{\alpha} = 2K_B T V^{-1} [\chi_a H_c^{2\alpha} (2m + 1)^2]^{-1}$, denota la intensidad del ruido térmico. Resolviendo la ec. (4.15) para las condiciones iniciales $S_{q,m}^{\alpha}(0)$ y usando las cantidades adimensionales ($\alpha = S, T, B$)

$$\tau_0^{\alpha} \equiv \frac{\gamma_1}{\chi_a H_c^{2\alpha} (2m + 1)^2}, \quad (4.16a)$$

$$h^{2\alpha}(m) = H^{2\alpha} / [(2m + 1)H_c]^2, \quad s^{\alpha} \equiv t/\tau_0^{\alpha}, \quad (4.16b)$$

la solución de la ec. (4.15) es:

$$S_{q,m}^{\alpha}(s) = S_{q,m}^{\alpha}(0) \exp \left\{ \left[2 \Gamma_m^{\alpha}(Q) / \gamma_1 \right] s \right\} + c^{\alpha} / W_{m0}^{\alpha} \left\{ \exp \left\{ \left[2 \Gamma_m^{\alpha}(Q) / \gamma_1 \right] s \right\} - 1 \right\}. \quad (4.17)$$

Aquí $\Gamma_m^{\alpha}(Q)$ y W_{m0}^{α} denotan las cantidades $\Gamma_m^{\alpha}(Q)$ y W_{m0}^{α} , escritas en términos de las variables adimensionales mencionadas antes, esta expresión describe el crecimiento de los modos inestables, que surgen en la transición de Freedericksz magnética.

Si se grafica la ec. (4.17) se obtienen las curvas mostradas en las Figs. 16, 17 y 18, para las configuraciones S, T y B, donde nuevamente se han usado las viscosidades de MBBA a 25°C.

De estas gráficas puede concluirse que el máximo del factor de estructura para la configuración B está en el origen, mientras que para S y T está localizado en un valor finito a lo largo del eje Q_x : $Q_{\max}^2(S) = 0.2$ y $Q_{\max}^2(T) = 0.18$, respectivamente. Esto predice que para la geometría B no se formán estructuras transitorias, mientras que para S y T si se predice formación de dichas estructuras, lo que coincide con las observaciones experimentales.

Este resultado no cambia aún cuando se varíe el valor de los parámetros h_1^2 y h^2 , lo cual implica considerar cambios en el campo aplicado y el tiempo escalado s . En la Fig. 19 se muestra la evolución del máximo del factor de estructura para S, con $s = 0.7, 0.8$, los cuales en tiempo real corresponde a 9.3 y 10.7 segundos, respectivamente, en presencia y ausencia de efectos hidrodinámicos. Estos valores se escogen tal que, sean comparables con los tiempos correspondientes al Tiempo Medio de Primer Paso (TMPP), como puede verse de la tabla III.

Estas curvas muestran, que la amplitud del factor de estructura se incrementa con el tiempo (s). El efecto de los flujos hidrodinámicos, es mover el máximo hacia valores mayores de Q e incrementar su amplitud. Cuando no se consideran los efectos de flujo el máximo permanece en el origen. Esto muestra que si no se consideran los efectos hidrodinámicos, no podría predecirse la formación de estructuras.

Los efectos hidrodinámicos se manifiestan también en los valores del TMPP, los cuales se pueden interpretar como una medida del tiempo necesario para alcanzar el punto inestable por primera vez. Para calcular esta cantidad se usa una expresión asintótica para la distribución de tiempos de primer paso que derivó Haake [68] para los casos donde las fuerzas aleatorias que inician el decaimiento son débiles y el umbral está lo suficientemente lejos del punto de equilibrio inestable. Usando esta aproximación en la ecuación de Langevin (4.12), se llega a la siguiente expresión para el tiempo medio de primer paso:

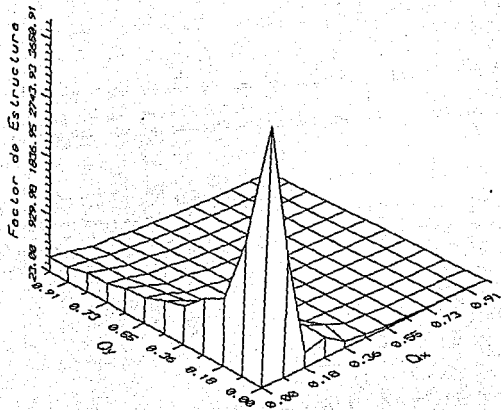


Fig. 16. Gráfica de $S_{Q_x=0}^B / C_B$, ec. (4.17) con $h_1^2 = 0$, $h^2 = 5$
 y $s = 0.2$.

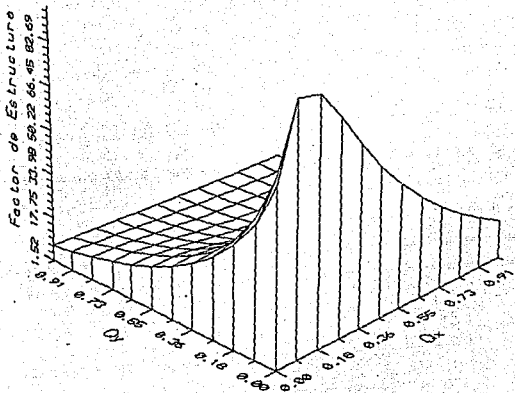


Fig. 17. Gráfica de $S_{0,n=0}^T / c_T$, ec. 4.17, con $h_1^2 = 0$, $h^2 = 5$ y $\varepsilon = 0.4$.

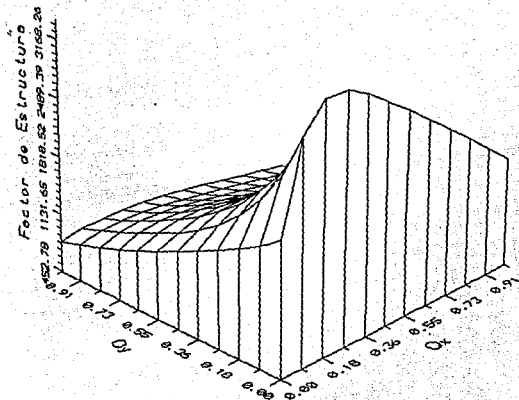


Fig. 18. Gráfica de $S_{Q_1=0}^S / \epsilon_S$, ec. 4.17, con $h_1^2 = 0$, $h^2 = 5$ y $s = 0.5$

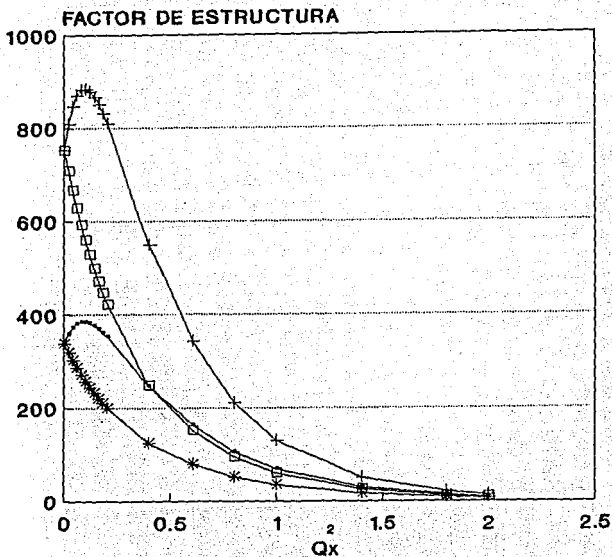


Fig. 19. Proyección de la evolución del máximo del factor de estructura de la geometría Splay, en el plano Q_x^2 ($Q_y^2 = 0$), con $h_1^2 = 0$ y $h^2 = 5$. Para $s = 0.7$ (---) sin efectos hidrodinámicos y (-*-) con efectos hidrodinámicos. Para $s = 0.8$ (-+-) sin efectos hidrodinámicos y (-o-) con efectos hidrodinámicos.

$$\tau^\alpha \approx (4W_{qm}^\alpha / \gamma^\alpha)^{-1} \ln(1/2c) \quad \alpha = S, T, B. \quad (4.18)$$

En la tabla III se dan los valores numéricos del TMPP que se obtienen de la ec. (4.18) para MBBA con y sin efectos hidrodinámicos.

TABLA III

Tiempo medio de primer paso (seg):

	T ₁ (CON EFECTOS HIDRODINAMICOS)	T ₂ (SIN EFECTOS HIDRODINAMICOS)	τ_{on}	τ_o
SPLAY	18.0991	20.066884	1.8057	13.5428
TWIST	29.897616	36.19504	3.2051	24.0384
BEND	3.4390	17.321673	1.3935	10.4515

Note que el acoplamiento hidrodinámico está presente a través de la viscosidad efectiva $\bar{\gamma}^\alpha(q)$. Si se estima numéricamente esta cantidad para MBBA se tienen los valores de la columna T₁. Reemplazando la viscosidad efectiva por γ_1 , se calculan los valores del TMPP sin efectos hidrodinámicos, que se dan en la columna T₂. Por comparación se han incluido en esta tabla los valores del tiempo hidrodinámico, τ_o , de las inestabilidades, $\tau_{on}^\alpha = \tau_o^\alpha \{1/(h^2 - 1)\}$ con $\alpha = S, T, B$, obtenidos de las ecuaciones dinámicas (4.1) ignorando la parte fluctuante.

De este resultado numérico se confirma que los acoplamientos hidrodinámicos hacen que la inestabilidad se inicie más rápido. No se tienen medidas experimentales de TMPP para la transición de Fredericksz magnética con quien comparar, pero es interesante notar que estas estimaciones numéricas son al menos, comparables con las medidas experimentales de Buka [69], para estructuras transitorias en una muestra de nemático entre dos electrodos, es decir tiempos entre 0.7 segundos y un minuto.

Aunque para el propósito de determinar la existencia y los ingredientes físicos básicos, en el surgimiento de las estructuras periódicas observadas, la aproximación determinista usual basada en el

análisis de eigenvalores es suficiente, la aproximación estocástica introducida en las refs. [39, 46, 65], es más conveniente para describir la dependencia temporal de la periodicidad característica, partiendo de una muestra homogénea en el tiempo inicial.

4.5. DISCUSION.

En éste capítulo se consideró, un campo de velocidades arbitrario con dependencia en todas las coordenadas espaciales y se calculó analíticamente el comportamiento del factor de estructuras transitorias, en tres configuraciones.

Se encuentra que para B no puede existir la formación de estructuras, puesto que el máximo permanece en el origen. Pero para T y S surge un patron de estructuras transitorias, para números de onda finitos, asociados con el máximo del correspondiente factor de estructura dinámico. También, se muestra que los acoplamientos dinámicos mueven la posición de este máximo hacia valores menores del número de onda.

Se encuentra una expresión para la respuesta dinámica de las fluctuaciones orientacionales. Esta expresión muestra la dependencia con la viscosidad efectiva, tanto como con las coordenadas transversales y la geometría.

Se calcula el tiempo medio de primer paso (TMPP) para las tres geometrías, con y sin acoplamientos hidrodinámicos y se muestra que este acoplamiento disminuye el valor del TMPP. El hecho de que la disminución en el TMPP es máxima en la geometría B, podría explicar que no se detecte la formación de estructuras.

CAPITULO 5.

EFFECTO ELECTORREOLOGICO.

5.1. INTRODUCCION.

A pesar de que en los cristales líquidos ocurren una gran variedad de procesos irreversibles, casi la totalidad de los análisis existentes en la literatura, se hacen bajo la suposición de condiciones isotérmicas. De esta manera se desprecian todos los efectos térmicos, en las propiedades de transporte dinámicas de los nemáticos. Sin embargo, hay situaciones físicas en donde, por ejemplo, la conducción de calor es importante y puede afectar significativamente las propiedades de transporte de los cristales líquidos termotrópicos, arriba de la temperatura crítica T_c . Los intentos para incorporar efectos térmicos en la nematodinámica son escasos. Las primeras investigaciones de propiedades térmicas en cristales líquidos, fueron principalmente mediciones de conductividad térmica [70, 71]. Pero estos resultados empíricos son cuestionables, dado que se usaron muestras muy grandes, en las que la orientación inicial no estaba bien determinada y sin corroborar visualmente el comportamiento subsecuente. Tampoco se tomó en cuenta la presencia de flujo. En consecuencia, no es claro si los cambios reportados en el alineamiento, pueden describirse directamente en términos de gradientes térmicos o pueden deberse a la convección producida por los flujos [72].

Para los sistemas poliméricos, recientemente se ha descubierto un fenómeno, que presenta un alto potencial tecnológico y que ha sido poco estudiado desde el punto de vista teórico, es el efecto electrorreológico, que consiste en un incremento en la resistencia a fluir cuando se aplica un campo eléctrico.

Los cristales líquidos poliméricos tienen anisotropías en la viscosidad que son usualmente mayores [17, 73] que las de nemáticos termotrópicos. En ausencia de campos externos su comportamiento reológico es muy complicado y no está totalmente entendido desde el punto de vista teórico. Sin embargo, como las moléculas de cristal líquido polimérico pueden alinearse por la acción de un campo eléctrico, se posibilita

inducir un efecto electrorreológico en estos materiales.

El propósito básico de este capítulo es doble. Primero, se usarán los resultados del capítulo 2 para mostrar que se produce un efecto electrorreológico en un nemático polimérico, por el proceso de reorientación inducido por la aplicación de un campo eléctrico externo. En segundo lugar, este análisis se realizará para dos situaciones físicas diferentes, a saber, sin considerar flujos de calor y tomando en cuenta su presencia en el sistema. Para este fin, de las ecuaciones dinámicas para el ángulo de reorientación con presencia de flujos hidrodinámicos, cap. 2, se calculará la viscosidad aparente como función de la intensidad del campo eléctrico externo para valores diferentes de la razón de corte del contraflujo inducido. Se evaluará esta cantidad para la fase nemática del PHIC (poly n-hexyl iso-cyanate) y se mostrará que existe un efecto electrorreológico que se manifiesta como un incremento de la viscosidad aparente para un rango bien definido de la intensidad del campo aplicado. Se comparan estos resultados con medidas experimentales recientes del mismo efecto en PHIC [74], mostrándose que la predicción teórica coincide con el comportamiento encontrado experimentalmente.

El mismo efecto también se presenta cuando además del campo eléctrico, se impone un gradiente constante de flujo de calor en el cristal líquido. Se mostrará que el efecto de este gradiente es disminuir el valor crítico de la intensidad del campo eléctrico que se necesita para producir el efecto electrorreológico.

Para éste propósito en la sección 5.2 se define el modelo y se formulan las ecuaciones básicas, usando los resultados del capítulo 2. Linearizando estas ecuaciones y restringiendo el análisis al caso isotérmico, se obtiene una ecuación de orientación no-lineal. Se identifican los coeficientes fenomenológicos que se introducen en la aproximación de TIE, con coeficientes de transporte (viscosidades) bien definidos para cristales líquidos. De esta forma se comprueba nuevamente, que de este formalismo se tiene un marco adecuado para las ecuaciones dinámicas usadas comúnmente en la literatura. En la sección 5.3, se muestra cómo puede calcularse la viscosidad aparente de la ecuación de reorientación y la existencia del efecto electrorreológico para PHIC. Después, en la sección 5.4, se generaliza esta descripción al caso no

isotérmico en donde existe flujo de calor en el sistema. Se muestra que, para ciertos valores del gradiente de flujo de calor, el efecto electrorreológico existe. Finalmente, el capítulo se concluye con una discusión crítica de los resultados obtenidos.

5.2. MODELO Y ECUACIONES BASICAS.

Considérese una muestra de cristal líquido polimérico de ancho d a lo largo del eje z y contenido entre dos placas paralelas, como se muestra en la Fig. 20. La celda tiene una razón de aspecto tal que las dimensiones transversales a lo largo de las direcciones x y y son grandes comparadas con d , pero la celda tiene un volumen finito $V = L^2 d$. La orientación inicial del director es planar, de tal forma que el director es siempre paralelo a las placas, $\vec{n}^0 = (1, 0, 0)$.

En ausencia de perturbaciones, el nemático mantiene su orientación inicial \vec{n}^0 . Pero si se excita por un campo eléctrico externo con polarización en el plano x - z , la orientación del nemático dentro de la celda cambiará lo cual puede describirse mediante el campo director $\vec{n}(\vec{r}, t)$. Si la polarización del campo permanece siempre en el plano de incidencia, plano x - z , es razonable suponer que la reorientación de \vec{n} también se lleva a cabo en este mismo plano. Como las dimensiones en x y y de la celda son mucho mayores que d , puede suponerse homogeneidad espacial en la dirección x , de tal modo que

$$\vec{n}(z, t) = [\sin \theta(z, t), 0, \cos \theta(z, t)], \quad (5.1)$$

donde θ denota al ángulo de reorientación entre el director y el eje z . Consistentemente con esta suposición, la componente relevante del campo de velocidades es el flujo de corte

$$\vec{u} = [u_x(z, t), 0, 0]. \quad (5.2)$$

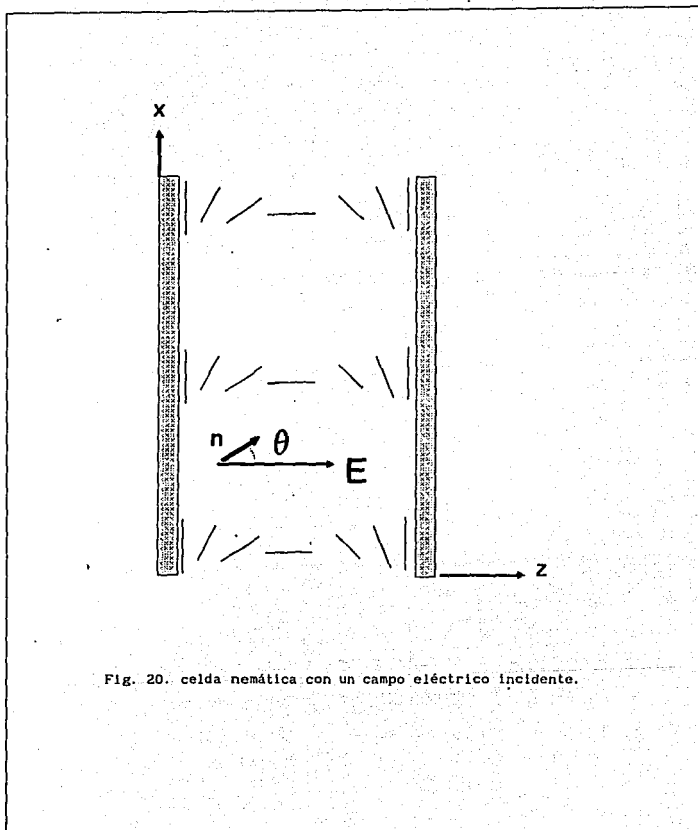


Fig. 20. celda nemática con un campo eléctrico incidente.

En este capítulo se considerará el caso donde la respuesta del nemático al campo externo se describe acoplando los flujos hidrodinámicos al proceso de reorientación. Consistentemente con la geometría del modelo, suponemos condiciones de frontera de anclaje fuerte para $\vec{n}(\vec{r}, t)$ y condiciones de adhesión sobre las placas para el campo de velocidades, esto es,

$$u_x(z=0, d) = 0.$$

De los resultados del capítulo 2, ecs. (2.24-25), se pueden escribir, las ecuaciones de relajación para el director y el tensor de esfuerzos como

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = a_2 \text{div grad } \vec{n} + a_5 \vec{n} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + a_7 \vec{n} \cdot \underline{\underline{a}} + a_8 \vec{n} \cdot \underline{\underline{E}} \underline{\underline{E}}^* + a_9 \vec{n} \cdot \underline{\underline{a}}^T, \quad (5.3)$$

$$\frac{d}{dt} \underline{\underline{\sigma}} = b_2 \underline{\underline{\sigma}} + b_3 \underline{\underline{a}} + b_4 \underline{\underline{a}}^T + b_5 \underline{\underline{E}} \underline{\underline{E}}^*. \quad (5.4)$$

Si ahora nos restringimos a considerar estados en donde el tensor de esfuerzos ya relajó, en esta aproximación y para la geometría bajo consideración la ecuación para el ángulo de reorientación, θ , se escribe como

$$\partial\theta(z, t)/\partial t = a_2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \left[\frac{a_5 b_3}{b_2} \sin^2 \theta - a_7 \cos^2 \theta \right] a_{xz} - \left[a_8 + \frac{a_5 b_5}{b_2} \right] E_z^2 \sin \theta \cos \theta, \quad (5.5)$$

En donde se ha identificado la razón de corte como $a_{xz} \equiv du_x/dz$. Para este caso los coeficientes fenomenológicos pueden identificarse de la siguiente forma

$$a_2 = \frac{2K}{\gamma_1}, \quad (5.6a)$$

$$a_7 = - \frac{(\lambda + 1)}{2}, \quad (5.6b)$$

$$\frac{a_5 b_3}{b_2} = - \frac{(\lambda - 1)}{2}, \quad (5.6c)$$

$$a_8 + \frac{a_5 b_5}{b_2} = - \frac{c_0}{4\pi\gamma_1}. \quad (5.6d)$$

Aquí γ_1 denota la viscosidad orientacional del nemático y ρ su densidad de masa, ν_1 , ν_2 , ν_3 y γ_2 con $\lambda = - \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$, son coeficientes de viscosidad adicionales y $c_0 = c_{\parallel} - c_{\perp}$ es la anisotropía dieléctrica, en donde c_{\parallel} y c_{\perp} denotan, respectivamente, las constantes dieléctricas paralela y perpendicular al director.

Es conveniente aclarar que en muchas de las aplicaciones del formalismo de San Miguel y Sagués [46], se hace la hipótesis de acoplamiento mínimo. En esta aproximación sólo se considera el acoplamiento inicial entre el director y el campo de velocidades que existe en las primeras etapas del proceso de reorientación. En el presente caso la ecuación de reorientación se obtiene sin hacer esta hipótesis

$$\begin{aligned} \partial\theta(z,t)/\partial t = & \frac{2K}{\gamma_1} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} - \frac{c_0}{4\pi\gamma_1} E_z^2 \sin\theta \cos\theta + \\ & \left[\frac{(\lambda + 1)}{2} \cos^2\theta - \frac{(\lambda - 1)}{2} \sin^2\theta \right] \frac{\partial u_x}{\partial z}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

en donde se suponen constantes elásticas iguales para las deformaciones splay, bend y twist.

Por otra parte, la ecuación de movimiento para $u_x(z,t)$ en este modelo puede escribirse usando la ecuación de movimiento

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = -\text{grad } p - \text{div } \underline{\underline{\sigma}}, \quad (5.8)$$

y la expresión para el tensor viscoelástico ec.(5.4). Sin embargo, debido a los aspectos de radio de la celda, podemos suponer que el flujo que se

induce es flujo de corte uniforme con una razón de corte constante $a_{xz} = \frac{du_x}{dz} = \text{constante}$.

En la siguiente sección se mostrará como se produce el efecto electrorreológico al inducir un proceso de reorientación en el cristal líquido polimérico por la acción de un campo eléctrico externo.

5.3. EFECTO ELECTORREOLOGICO.

En esta sección se usará la reorientación ec. (5.7) para mostrar que hay un efecto electrorreológico asociado con el proceso de reorientación discutido en la sección previa. Para este fin primero se reescribe la ec. (5.7) en términos de los coeficientes de Leslie, α_1 , α_2 y α_3 , los cuales son relativos a los coeficientes de viscosidad γ_1 y γ_2 por las bien conocidas relaciones $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ y $\gamma_2 = \alpha_3 + \alpha_2$ [4]. De donde se sigue

$$\alpha_3 = -\frac{\lambda - 1}{2} \gamma_1, \quad (5.9a)$$

$$\alpha_2 = -\frac{\lambda + 1}{2} \gamma_1, \quad (5.9b)$$

y la ecuación de reorientación ec. (5.7) es

$$\gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} = 2K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \left[\alpha_3 \sin^2 \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta \right] a - \frac{c}{4\pi} E_z^2 \sin \theta \cos \theta \quad (5.10)$$

Esta ecuación describe el proceso de reorientación inducido por un campo eléctrico externo cuya intensidad E_z^2 aparece en forma explícita. El estado de equilibrio final estable del nemático está dado por la solución estacionaria de la ecuación que se obtiene de la ec. (5.10) considerando $\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$. En términos de la variable adimensional $\zeta \equiv \frac{z}{d}$ esta ecuación es

$$A \frac{d^2 \theta}{d\zeta^2} = B \sin^2 \theta - C \cos^2 \theta - D \sin \theta \cos \theta, \quad (5.11)$$

con $A = \frac{2K}{d^2}$, $B = \alpha_3 a$, $C = \alpha_2 a$ y $D = \frac{c}{4\pi} E_z^2$. Para mostrar la existencia de un efecto electrorreológico, primero es conveniente recordar que para un nemático en flujo de corte simple hay diferentes viscosidades, esto es, los coeficientes de Miesowicz [18], los cuales describen los casos límites donde el director es paralelo al gradiente de velocidad (η_1), o cuando es paralelo a la dirección del flujo (η_2) y cuando el director es normal al plano de flujo (η_3). Cuando el director está alineado a lo largo de la dirección del gradiente de velocidades, que es el caso que se considera en este modelo, se espera que η_1 sea mayor que las viscosidades en las otras orientaciones. Ahora bien, para cristales líquidos de bajo peso molecular los cuales tienen aspectos de radio (<10), se sabe que los mayores valores de η_1 son sólo algunas veces menores que η_2 [75]. Entonces, la anisotropía viscosa η_1/η_2 es pequeña. En contraste, debido al gran peso molecular de los cristales líquidos poliméricos, los aspectos de radio son extremadamente grandes (>100) y esto hace que puedan tener una gran anisotropía viscosa.

Por otra parte, puede mostrarse que para una orientación dada del nemático, la llamada viscosidad aparente η [76], está dada en términos de la viscosidad transversa de Miesowicz η_1 , los coeficientes de Leslie α_i ($i = 1, 2, 3$) y la solución estacionaria θ_s de la ec. (5.11) por la siguiente expresión

$$\eta = \alpha_1 \cos^2 \theta_s \sin^2 \theta_s + \eta_1 + (\alpha_2 + \alpha_3) \sin^2 \theta_s. \quad (5.12)$$

Para comparar esta predicción teórica para la viscosidad aparente η con medidas experimentales, se restringirá el análisis a un cristal líquido polimérico nemático, a saber, Poly(n-hexyl isocyanate) (PHIC) para el cual los parámetros materiales son bien conocidos y hay evidencia experimental de la existencia de un efecto electrorreológico [74].

Note primero que para PHIC las constantes elásticas son del mismo orden de magnitud, tomando $K = 10^{-12}$ N. Segundo, para la distancia de separación entre las placas, d , se tomará un valor comparable con la distancia entre las placas de un reómetro rotacional como el usado en la referencia [74], i. e., $d = 4 \times 10^{-4}$ m. Ahora, como para PHIC $\alpha_1 = -1100$ Pa s, $\alpha_2 = -1370$ Pa s, $\alpha_3 = 320$ Pa s, $\eta_1 = 2100$ Pa s y $c_s = 2.46 \times 10^{-7}$ N

V^{-2} [74], si se eligen valores para la razón de corte y la potencia del campo entre los rangos usados en los experimentos de la ref. 6, ésto es, $0.05 \text{ s}^{-1} < \alpha_a < 1.25 \text{ s}^{-1}$ y $0.5 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1} < E < 3 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$, respectivamente, se tiene entonces que $A \approx 10^{-4} \text{ N m}^{-2}$, $B \approx 10^{-2} \text{ N m}^{-2}$, $C \approx 10^4 \text{ N m}^{-2}$, $D \approx 10^5 \text{ N m}^{-2}$. De estos valores se sigue que puede desprejarse el término asociado a la parte elástica dado por la segunda derivada en la ec. (5.11), lo cual implica que θ_a no depende de ζ . Por consiguiente, la ec. (5.11) se reduce a la ecuación algebraica

$$\tan^2 \theta_a - \frac{c_a E_z^2}{4\pi\alpha_3 a} \tan \theta_a - \frac{\alpha_2}{\alpha_3} = 0. \quad (5.13)$$

Como discuten Okogawa y Mason [77] existe una solución de la ec. (5.13) cuando α_2 y α_3 tienen signos opuestos y $c_a > 0$, como es el caso de PHIC. Esta solución corresponde al alineamiento por arriba de alguna potencia de campo crítica E_c y está dada por

$$\tan \theta_a = \frac{c_a E_z^2}{2a\alpha_3} - \sqrt{\left(\frac{c_a E_z^2}{2a\alpha_3}\right)^2 + \frac{\alpha_2}{\alpha_3}}, \quad (5.14)$$

en donde se requiere que

$$\left(\frac{c_a E_z^2}{2a\alpha_3}\right)^2 + \frac{\alpha_2}{\alpha_3} > 0 \quad (5.15)$$

para un campo eléctrico lo suficientemente grande. La igualdad define el campo crítico

$$E_c^2 = 2a(-\alpha_2\alpha_3)^{1/2}/c_a. \quad (5.16)$$

De la ec. (5.14), se obtiene θ_a como una función de la potencia del campo para diferentes valores de la razón de corte, la Fig. 21 muestra cómo disminuye el ángulo de reorientación, lo cual significa que se alinea con el campo conforme aumenta la intensidad y para diferentes valores de la razón de corte. Substituyendo estos valores de θ_a en la ec. (5.12) se obtiene η como función de $E > E_c$ para diferentes razones de corte. Las gráficas correspondientes se muestran en la Fig. 22 en donde las curvas muestran que la viscosidad aparente (η) se incrementa cuando se aplica un campo eléctrico. Para razones de corte en el rango $0.05 - 1.25 \text{ s}^{-1}$, se

obtiene un valor máximo, η_p , de aproximadamente 2100 Pa s. Si se compara este valor con el valor $\eta = \eta_c$ en el caso para $E = E_c$, se obtiene que el ratio η_p/η_c varía desde 3 para $a = 0.1 \text{ s}^{-1}$, a 21 para $a = 0.05 \text{ s}^{-1}$. Esto corresponde a un incremento entre el 300% y 2000%, aproximadamente. Este comportamiento muestra claramente la existencia de un efecto electrorreológico inducido por un campo eléctrico externo asociado con el proceso de reorientación del nemático. En la Fig. 23 se muestran las curvas teóricas comparadas con resultados experimentales.

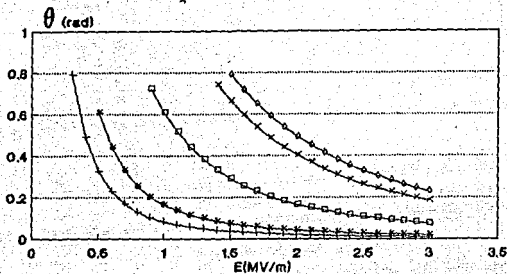


Fig. 21. Gráfica del ángulo de orientación (θ) vs. Campo eléctrico. (-) $a = 0.05 \text{ seg}^{-1}$, (*) $a = 0.1 \text{ seg}^{-1}$, (\square) $a = 0.4 \text{ seg}^{-1}$ (x) $a = 1 \text{ seg}^{-1}$, (·) $a = 1.25 \text{ seg}^{-1}$.

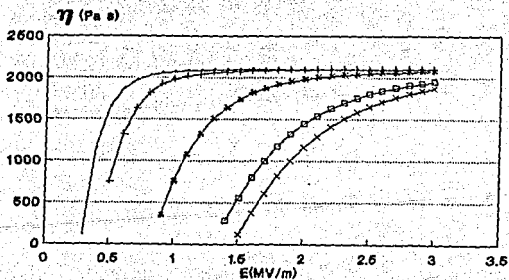


Fig. 22. Gráfica de viscosidad aparente (η) vs. Campo eléctrico. (-) $a = 0.05 \text{ seg}^{-1}$, (*) $a = 0.1 \text{ seg}^{-1}$, (\square) $a = 0.4 \text{ seg}^{-1}$ (x) $a = 1 \text{ seg}^{-1}$, (·) $a = 1.25 \text{ seg}^{-1}$.

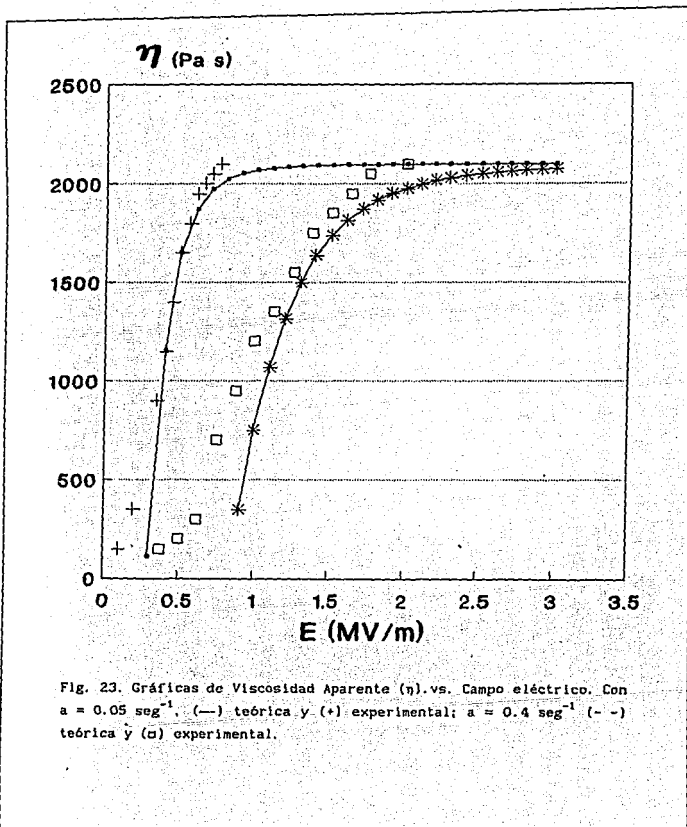


Fig. 23. Gráficas de Viscosidad Aparente (η) vs. Campo eléctrico. Con $a = 0.05 \text{ seg}^{-1}$. (—) teórica y (+) experimental; $a = 0.4 \text{ seg}^{-1}$ (- -) teórica y (□) experimental.

5.4. FLUJO DE CALOR.

Consistentemente con la aproximación fenomenológica que se ha desarrollado en el capítulo 2 y la sección anterior, aquí se introduce una descripción basada en la TIE para la conducción de calor en cristales líquidos. Esto puede realizarse fácilmente agrandando el espacio de variables de estado, G , para incluir el flujo de calor $\vec{q}(\vec{r}, t)$ como una variable rápida adicional. Esto introduce un término adicional $T^{-1} \alpha_4 \cdot \frac{d}{dt} \vec{q}$ en la ecuación de Gibbs generalizada (2.6) la cual ahora se escribe como

$$\frac{d\eta}{dt} = T^{-1} \left(\frac{de}{dt} + p \frac{dv}{dt} + v_1^2 \cdot \frac{dn}{dt} + v_2^2 \cdot \frac{dJ}{dt} + v_3^2 \cdot \frac{d\sigma}{dt} + v_4^2 \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} \right). \quad (5.17)$$

De igual forma, la ecuación para la energía se modifica como

$$\rho \frac{de}{dt} = - \operatorname{div} \vec{q} - \underline{\underline{a}} : \underline{\underline{a}} - p \operatorname{div} \vec{u}. \quad (5.18)$$

Realizando un proceso similar al descrito en el capítulo 2 se construye una expresión para σ_η de manera similar que en la ec. (2.14)

$$\sigma_\eta = \vec{n} \cdot \vec{\chi}_1 + \underline{\underline{J}} : \underline{\underline{\chi}}_2 + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\chi}}_3 + \vec{q} \cdot \vec{\chi}_4, \quad (5.19)$$

la cual incluye el término adicional $\vec{q} \cdot \vec{\chi}_4$, donde $\vec{\chi}_4$ debe construirse como el vector más general en G al orden elegido para las variables (2do orden). Comparando ambas expresiones para σ_η , ecs. (5.17) y (5.19), llegamos al siguiente sistema de ecuaciones de relajación para las variables no conservadas

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{n}}{dt} = & A_1 \operatorname{div} \underline{\underline{J}} + A_2 \operatorname{div} \underline{\underline{\sigma}} + A_3 \vec{n} \cdot \underline{\underline{J}} + A_4 \vec{n} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + A_5 \vec{n} \cdot \underline{\underline{a}} + A_6 \vec{n} \cdot \underline{\underline{E}} \underline{\underline{E}} \\ & + A_7 \vec{n} + A_8 \vec{q} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + A_9 \vec{q} + A_{10} \operatorname{grad}(1/T), \end{aligned} \quad (5.20a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\underline{\underline{J}}}{dt} = & D_1 \operatorname{div} \underline{\underline{J}} + D_2 \operatorname{div} \underline{\underline{\sigma}} + D_3 \vec{n} + D_4 \vec{n} \cdot \underline{\underline{a}} + D_5 \vec{n} \cdot \underline{\underline{E}} \underline{\underline{E}} + D_6 \vec{n} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + D_7 \vec{n} \cdot \underline{\underline{J}} \\ & + D_8 \vec{q} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + D_9 \vec{q} + D_{10} \operatorname{grad}(1/T), \end{aligned} \quad (5.20b)$$

$$\frac{d\underline{\underline{\sigma}}}{dt} = B_1 \operatorname{grad} \vec{n} + B_2 \vec{n} \cdot \vec{n} + B_3 \underline{\underline{J}} + B_4 \underline{\underline{\sigma}} + B_5 \underline{\underline{a}} + B_6 \underline{\underline{E}} \underline{\underline{E}} + B_7 \underline{\underline{J}} \cdot \underline{\underline{\sigma}}$$

$$+ B_6 \text{ grad } \vec{q} + B_7 \vec{q} \quad (5.20c)$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = C_1 \text{ grad } \vec{n} + C_2 \vec{n} \cdot \vec{n} + C_3 \underline{\underline{J}} + C_4 \underline{\underline{\sigma}} + C_5 \underline{\underline{a}} + C_6 \underline{\underline{E}} \underline{\underline{E}} + C_7 \underline{\underline{J}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \\ + C_8 \text{ grad } \vec{q} + C_9 \vec{q} \quad (5.20d)$$

Las ecuaciones de conservación (2.2), (2.4) y (5.18) y las ecuaciones constitutivas generalizadas (5.20), representan un sistema cerrado de ecuaciones de evolución temporal, para todas las variables de estado elegidas para describir el sistema de cristales líquidos. En particular, note por un lado, que en las ecs. (5.20b y d) el flujo de calor \vec{q} se acopla al tensor viscoso y al flujo a través del gradiente de velocidades $\underline{\underline{a}}$. Este acoplamiento puede considerar esfuerzos térmicos en el cristal líquido, los cuales surgen de las inhomogeneidades espaciales en la temperatura. Por otra parte, la orientación del nemático también está acoplada con \vec{q} , como se ve de la ec. (5.20a). Esto sugiere que el fenómeno de orientación, así como el efecto electroreolológico, pueden verse afectados por la presencia de flujo de calor en el sistema. Con el propósito de exhibir este hecho en forma más detallada, primero se describe el sistema de ecuaciones para el modelo en consideración, en el estado estacionario, esto es con la condición $d\vec{q}/dt = d\underline{\underline{J}}/dt = d\underline{\underline{\sigma}}/dt = 0$ y linearizando las ecuaciones resultantes. Esto permite considerar la dinámica en escalas de tiempo donde todas las variables rápidas han relajado excepto \vec{n} . En este caso se llega al siguiente sistema de ecuaciones constitutivas generalizadas

$$\vec{q} = M_1 \nabla^2 \vec{q} + M_2 \text{ div } \underline{\underline{a}} - \frac{D_{10}}{T^2} \text{ grad } T, \quad (5.21a)$$

$$\underline{\underline{J}} = N_1 \text{ grad } \vec{n} + N_2 \text{ grad } \vec{q} + N_3 \underline{\underline{J}} + N_4 \underline{\underline{\sigma}} + N_5 \underline{\underline{a}} + N_6 \underline{\underline{E}} \underline{\underline{E}}, \quad (5.21b)$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = P_1 \text{ grad } \vec{n} + P_2 \text{ grad } \vec{q} + P_3 \underline{\underline{J}} + P_4 \underline{\underline{\sigma}} + P_5 \underline{\underline{a}} + P_6 \underline{\underline{E}} \underline{\underline{E}}. \quad (5.21c)$$

Note que en ausencia de flujo hidrodinámico y de inhomogeneidades espaciales en el flujo de calor, esto es, en equilibrio local, la ec. (5.21a) se reduce a la ley de Fourier de conducción de calor con $\Lambda = D_{10}/T^2$ como la conductividad térmica. Nuevamente, M_1 , M_2 , N_1 y P_1 con $l =$

1, ..., 6, son combinaciones de los coeficientes fenomenológicos que aparecen en la ec. (5.18). Ahora, por simplicidad y con el propósito de hacer una estimación numérica, se supondrá que \vec{q} y sus gradientes están en la dirección z. Para la geometría planar que se ha considerado en la sección previa, esta suposición lleva al siguiente sistema de ecuaciones hidrodinámicas:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_x = A_7 n_x + A_1 \frac{\partial^2}{\partial z^2} n_x + A_3 a_{xz} n_x \quad (5.22a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_z = & A_7 n_z + A_1 \frac{\partial^2}{\partial z^2} n_z + \frac{A_2 C_2}{C_1} a_{xz} n_x \\ & + \left[A_4 + \frac{A_2 C_3}{C_1} \right] n_z E_z^2 + A_6 n_z \frac{\partial}{\partial z} q_z \end{aligned} \quad (5.22b)$$

$$q_z = M_1 \frac{\partial^2}{\partial z^2} q_z - \Lambda \frac{\partial}{\partial z} T, \quad (5.22c)$$

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} u_x = 0, \quad (5.22d)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} q_z \quad (5.22e)$$

Si siguiendo un método similar al de la sección 5.4, de las ecuaciones (5.22) se derivan expresiones para la viscosidad aparente η , para ver la influencia producida por el flujo de calor en el efecto electrorreológico. Para este fin, se hace la suposición de que el módulo del gradiente del flujo de calor es constante y se escribe el director \vec{n} , en términos del ángulo de reorientación θ . Esto conduce a la siguiente ecuación de reorientación

$$\begin{aligned} \partial\theta(z,t)/\partial z = & A_1 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \left[\frac{A_2 C_2}{C_1} \sin^2 \theta - A_3 \cos^2 \theta \right] a_{xz} - \\ & \left\{ \left[A_4 + \frac{A_2 C_3}{C_1} \right] E_z^2 - A_6 \frac{\partial}{\partial z} q_z \right\} \sin \theta \cos \theta. \end{aligned} \quad (5.23)$$

La combinación de coeficientes fenomenológicos denotado por $A_1, \frac{A_2 C_2}{C_1}, A_3,$

$A_4 + \frac{A_2 C_3}{C_1}$, se han identificado anteriormente en términos de K , c_a , γ_1 y λ por las ecs. (5.6). Sin embargo, en la última ecuación aparece un nuevo coeficiente fenomenológico desconocido, A_6 , que representa el acoplamiento entre el director y el flujo de calor. La forma dimensional de la ecuación para la configuración orientacional estacionaria θ_a que se sigue de la ec. (5.23) es

$$A \frac{d^2 \theta_a(\zeta)}{d\zeta^2} = B \sin^2 \theta_a - C \cos^2 \theta_a - D' \sin \theta_a \cos \theta_a, \quad (5.24)$$

donde $D' = D + \gamma_1 A_6 \frac{\partial}{\partial z} q_z = \frac{c_a}{4\pi} E_z^2 + \gamma_1 A_6 \frac{\partial}{\partial z} q_z$. Ahora, dado que para PHIC, $D \gg A$, se puede suponer que esta misma desigualdad se cumple en presencia de flujo de calor. Entonces, se pueden despreciar las inhomogeneidades espaciales en θ_a y la ec. (5.24) se reduce a la ecuación algebraica

$$\tan^2 \theta_a - \left(\frac{c_a E_z^2}{\alpha_a} + \frac{\gamma_1 A_6}{\alpha_a} \frac{\partial}{\partial z} q_z \right) \tan \theta_a - \frac{\alpha_2}{\alpha_3} = 0. \quad (5.25)$$

Así como en la sección previa, el campo crítico E_c se determina ahora por la condición [77]

$$\left(\frac{c_a E_z^2}{2\alpha_a} + \frac{\gamma_1 A_6}{2\alpha_a} \frac{\partial}{\partial z} q_z \right)^2 + \frac{\alpha_2}{\alpha_3} = 0, \quad (5.26)$$

la cual implica que

$$E_c^2 = \frac{2a(-\alpha_2 \alpha_3)^{1/2}}{c_a} - \frac{\gamma_1 A_6}{c_a} \frac{\partial}{\partial z} q_z. \quad (5.27)$$

Es importante señalar que esta última expresión para E_c lleva a un valor crítico de $\frac{\partial}{\partial z} q_z$ para el cual la reorientación del nemático ocurre. De la ec. (5.27) se sigue que

$$\frac{2a(-\alpha_2 \alpha_3)^{1/2}}{\gamma_1 A_6} \geq \frac{\partial}{\partial z} q_z. \quad (5.28)$$

El coeficiente fenomenológico A_6 es desconocido y sólo puede determinarse del experimento o de una teoría microscópica. Sin embargo, de la ecuación de reorientación (5.24), se sigue que las dimensiones de este coeficiente deben ser $A_6 \approx l^2/K$, donde l es una longitud típica del sistema y K denota la constante elástica. Para propósitos de ilustrar el efecto del gradiente de flujo de calor en el sistema, se estima A_6 en términos de la única longitud característica en el sistema, esta es, la separación entre las placas d . Si se toma $d \approx 4 \times 10^{-4}$ m, para los valores de los parámetros considerados en la sección 5.3, se encuentra que de la ec. (5.28) $\left| \frac{\partial}{\partial z} q_z \right| \approx 1.35 \times 10^{-6} \text{ J/m}^2 \text{ s}$, lo cual lleva a $\frac{\gamma_1 A_6}{\alpha_3 a} = 5.02 \times 10^6$. Este resultado implica que hay un valor máximo de $\left| \frac{\partial}{\partial z} q_z \right|$ para el cual puede esperarse observar el efecto electrorreológico en presencia de flujo de calor. Este resultado es consistente con la interpretación cualitativa del proceso dado que si $\left| \frac{\partial}{\partial z} q_z \right|$ es muy grande, el movimiento térmico que se produce, no permite que las moléculas de nemático permanezcan alineadas a lo largo de la dirección del campo eléctrico, por consiguiente el efecto electrorreológico se destruye.

Substituyendo el valor estimado arriba, $\frac{\gamma_1 A_6}{\alpha_3 a} = 5.02 \times 10^6$, en la ec. (5.25), se encuentra la solución para θ como función de la intensidad del campo \vec{E} para diferentes valores de la razón de corte, a , y $\left| \frac{\partial}{\partial z} q_z \right|$; y de ella se puede obtener nuevamente la viscosidad aparente, estas curvas se muestran en la Fig. 24 y de ellas se sigue que para el valor límite $\left| \frac{\partial}{\partial z} q_z \right|_L \approx 10^{-6}$, el efecto electrorreológico aún existe, pero el valor crítico E_c disminuye por la presencia del flujo de calor. Por otra parte, si $\left| \frac{\partial}{\partial z} q_z \right| < \left| \frac{\partial}{\partial z} q_z \right|_L$, el efecto del flujo de calor puede desprejarse; pero si $\left| \frac{\partial}{\partial z} q_z \right| > \left| \frac{\partial}{\partial z} q_z \right|_L$, entonces el efecto electrorreológico se pierde, como se esperaba.

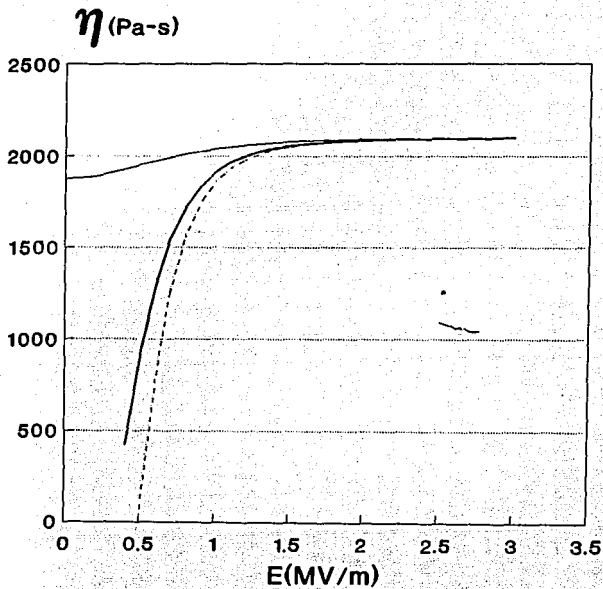


Fig. 24. Gráfica de viscosidad aparente (η) vs. Campo eléctrico. Para $a = 0.4$ (1/s). (—) $|\frac{\partial}{\partial z} q_z| < |\frac{\partial}{\partial z} q_z|_L$, (···) $|\frac{\partial}{\partial z} q_z| = 0$, (-·-) $|\frac{\partial}{\partial z} q_z| = |\frac{\partial}{\partial z} q_z|_L$, (- -) $|\frac{\partial}{\partial z} q_z| > |\frac{\partial}{\partial z} q_z|_L$.

5.5. DISCUSION.

Es importante resaltar que la ec. (5.10), que se usa como primer paso para describir el efecto electrorreológico, es una ecuación no lineal en el ángulo de reorientación, desde este punto de vista el efecto electrorreológico es un efecto no-lineal. En la literatura, todas las aplicaciones de la teoría de San Miguel y Sagués se hacen linearizando las ecuaciones a través de la aproximación de acoplamiento mínimo, la presente aplicación no incluye dicha aproximación, ni la de ángulos pequeños, lo que presenta una ventaja sobre los resultados previos.

Es importante notar, que el formalismo empleado en la deducción de las ecuaciones que describen el efecto electrorreológico, no presentan restricciones en cuanto a que dicho efecto pueda producirse por un campo eléctrico o uno electromagnético con polarización constante. Sin embargo, dado que los parámetros involucrados (viscosidades y anisotropía dieléctrica) dependen de la frecuencia del campo incidente, para hacer un análisis considerando un campo óptico es necesario conocer la dependencia de dichas cantidades con la frecuencia. Hasta donde se sabe, esta dependencia no se ha medido para cristales líquidos poliméricos, lo que limita la aplicación teórica a campos eléctricos constantes, pero no elimina la posibilidad de obtener resultados experimentales con campos ópticos, al respecto tampoco se encontró información en la literatura.

Finalmente, como se ha visto de los resultados anteriores, el efecto del flujo de calor es por un lado disminuir la intensidad del campo eléctrico crítico y por otro el de destruir el efecto electrorreológico cuando los gradientes de flujo de calor aumentan.

CAPITULO 6.

HIRODINAMICA DE CRISTALES LIQUIDOS POLIMERICOS.

6.1. INTRODUCCION.

Al considerar la estructura geométrica de las moléculas de los cristales líquidos, puede decirse que se forman, básicamente a partir de moléculas alargadas en forma de barra o listón, o aplanadas en forma de disco. Esta asimetría estructural da como resultado que los átomos dentro de la molécula se sitúen preferentemente sobre el eje largo de la molécula o en el plano de la misma, dando lugar a arreglos moleculares complicados (78), que van desde las unidades monoméricas líquido cristalinas, hasta la formación de cristales líquidos poliméricos.

Los Cristales Líquidos Poliméricos (CLP), pueden formarse con la combinación de cualquiera de las unidades monoméricas mencionadas antes (79, 80). De acuerdo a la estructura química a que den lugar al combinarse, se forman fundamentalmente dos tipos de CLP: Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Principal (CLPCP), o bien Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Lateral (CLPCL) (Fig. 25). La síntesis de polímeros con cadena lateral mesogénica ha dado origen a la aparición de varias fases líquido cristalinas nuevas.

Tradicionalmente los materiales poliméricos se usan en aplicaciones que requieren propiedades mecánicas específicas, o en menor grado, propiedades térmicas o eléctricas particulares. El uso de los polímeros en aplicaciones ópticas ofrece muchas ventajas, entre las que destacan, que las componentes ópticas fabricadas con estos materiales son ligeras, el buen comportamiento de sus propiedades mecánicas y, principalmente, la facilidad de emplear técnicas sencillas en la manufactura de partes con geometrías complejas para aplicaciones específicas. Un ejemplo de este tipo de materiales son los Cristales Líquidos Poliméricos, los cuales muestran propiedades ópticas favorables para estos dispositivos, y que son el resultado de una combinación de propiedades específicamente poliméricas y el comportamiento anisotrópico de cristales líquidos (18, 32). Esto ha dado lugar, por una parte, al desarrollo de materiales cuyas propiedades








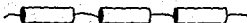
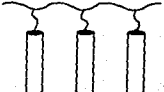
MONO MERO	CLPCP	CLPCL
		
		
		

Figura 25. Diagrama de Cristales Líquidos Poliméricos.

ópticas pueden variarse localmente de forma reversible, lo que origina una gama muy amplia de aplicaciones tecnológicas, entre las que pueden mencionarse el almacenar y procesar información óptica [81, 82], la fabricación de moduladores ópticos [83, 84], como lentos diversas, etc. Pero, además, se ha convertido en una fuente importante de problemas fundamentales.

Pueden producirse tres fases de cristales líquidos poliméricos [85, 86], los nemáticos, esmécticos y colestéricos, cada una está caracterizada por el grado de orden en la orientación de sus moléculas. Los nemáticos, muestran un orden orientacional promedio, los smécticos muestran este orden orientacional por capas y los colestéricos tienen un orden orientacional, por capas, que cambia de capa a capa en el sentido de una hélice.

En el caso de polímeros, el comportamiento de estas fases está determinado por el grado de polimerización, el cual determina el promedio de unidades repetitivas que forman el polímero; así, por ejemplo, la temperatura de transición de nemático a isotrópico y esméctico a isotrópico aumenta con el grado de polimerización. Esto es, empezando con una unidad monomérica de cristal líquido, se observa que la temperatura de transición aumenta conforme se incrementa el número de unidades repetitivas que forman el polímero.

El principal objetivo de este capítulo es construir a través de los principios de TIE, un sistema de ecuaciones para el sistema de cristales líquidos poliméricos de cadena lateral, a través del cual pueda explicarse la dinámica de las variables involucradas en el sistema. El desarrollo basado en este formalismo no existe en la literatura.

Como se ha mencionado, la formulación de ecuaciones hidrodinámicas para un sistema macroscópico, requiere de la elección de las variables hidrodinámicas adecuadas. Para un CLPCL, un subconjunto de éstas variables son las densidades locales de masa, energía y momento. Dado que los cristales líquidos poliméricos se encuentran generalmente en solución, es conveniente elegir una variable más que es la concentración, $c(\vec{r}, t)$. La

evolución temporal de éstas variables está dada por las bien conocidas ecuaciones hidrodinámicas de conservación [9]. Para sistemas complejos como los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral (CLPCL), existe otra clase de variables hidrodinámicas no conservadas asociadas con otras de sus características.

Dadas las propiedades estructurales de los CLPCL se debe tomar en cuenta el carácter nemático de las unidades mesogénicas, el cual se describe fundamentalmente por el campo director $\vec{n}(\vec{r}, t)$, las propiedades viscoelásticas de la cadena polimérica se describirán en términos del tensor de esfuerzos $\sigma_{ij}(\vec{r}, t)$. Una motivación para escoger a σ_{ij} como variable de estado adicional, es consecuencia de que una gran cantidad de información experimental, sobre las propiedades reológicas de sistemas poliméricos, se expresa a través de funciones reológicas de estado, las cuales se dan en términos de σ_{ij} . Ahora bien, la interacción dinámica entre viscoelasticidad y orden nemático se toma en cuenta mediante el módulo del parámetro de orden nemático $S(\vec{r}, t)$, que puede interpretarse, como el grado de acoplamiento entre la cadena principal y las cadenas laterales. Finalmente, se introduce el flujo de masa a través de una variable vectorial, el flujo de masa, denotado por $\vec{j}^c(\vec{r}, t)$.

Debe mencionarse que existe en la literatura una formulación de ecuaciones hidrodinámicas para cristales líquidos de cadena lateral [11, 87]; sin embargo, la deducción de éstas ecuaciones se hace a partir de la Termodinámica Irreversible Lineal [9], y por consiguiente se limita a los rangos de validez dados por ésta teoría.

6.2. DESCRIPCIÓN TERMOHIDRODINÁMICA.

En TIE, el espacio de las variables de estado, denotado por G , consiste de la unión de dos subconjuntos, el subconjunto θ formado por las densidades locales conservadas (ρ , \vec{u} , e , c), y el subconjunto R de los flujos disipativos, o variables no conservadas.

En éste trabajo sólo se formulará la hidrodinámica de aquella clase

de CLPCL para los que el acoplamiento entre las características poliméricas y nemáticas es débil [79, 85, 88]. Esto lleva a elegir como subconjunto $R = (S, \vec{j}^c, \vec{n}, \underline{J}, \underline{\sigma})$, en donde S es el parámetro de orden, \vec{n} es el campo director, \vec{j}^c es el flujo de masa, $\underline{\sigma}$ es el tensor viscoelástico y con la finalidad de generar inhomogeneidades espaciales se introduce una variable vectorial, \underline{J} , en el mismo sentido que en el capítulo 2.

Las densidades locales conservadas obedecen las siguientes ecuaciones de conservación:

$$\rho \frac{dV}{dt} = V \operatorname{div} \vec{u}, \quad (6.1a)$$

$$\rho \frac{de}{dt} = - \underline{\sigma} : \operatorname{grad} \vec{u}, \quad (6.1b)$$

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = - \operatorname{div} \underline{\sigma}, \quad (6.1c)$$

$$\rho \frac{dc}{dt} = - \operatorname{div} \vec{j}^c. \quad (6.1d)$$

Aquí, $V = \rho^{-1}$ es el volumen específico y \vec{u} es la velocidad hidrodinámica.

La segunda suposición de TIE es que existe una función generalizada, η , del sistema que es función de todas las variables de $G = \phi U R$, i.e.,

$$\eta = \eta(e, V, c; S, \vec{j}^c, \vec{n}, \underline{J}, \underline{\sigma}). \quad (6.4)$$

La evolución temporal de la función η está gobernada por una ecuación de Gibbs generalizada de la forma:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{T} \left(\rho \frac{de}{dt} + \rho P \frac{dV}{dt} - \rho \mu \frac{dc}{dt} + \alpha_1 \frac{dS}{dt} + \alpha_2 \cdot \frac{d\vec{j}^c}{dt} + \alpha_3 \cdot \frac{d\vec{n}}{dt} + \alpha_4 \frac{d\underline{J}}{dt} + \alpha_5 : \frac{d\underline{\sigma}}{dt} \right), \quad (6.5)$$

en donde las cantidades T , P , α_1 , α_2 , α_3 , α_4 y α_5 se han definido como las derivadas parciales de η correspondientes. Sustituyendo las ecuaciones (6.3.a-c) en (6.5) obtenemos

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{T} \left(-\sigma : \underline{a} + \mu \operatorname{div} \underline{j}^c + \alpha_1 \frac{dS}{dt} + \underline{\alpha}_2 \cdot \frac{d\underline{j}^c}{dt} + \underline{\alpha}_3 \cdot \frac{d\underline{n}}{dt} + \alpha_4 \frac{d\underline{J}}{dt} + \alpha_5 \frac{d\underline{\sigma}}{dt} \right), \quad (6.6)$$

Las cantidades α_1 , $\underline{\alpha}_2$, $\underline{\alpha}_3$, α_4 y α_5 se obtienen formalmente como los tensores isotrópicos más generales de rango uno y dos respectivamente, que pueden construirse con e , V , c y las variables no-conservadas. Aquí, para ser consistente con el criterio de orden en las variables, debería hacerse un desarrollo, al menos a segundo orden, por las razones mencionadas en el capítulo 2, se restringirá a primer orden en las variables, tal que

$$\alpha_1 = \alpha_{10} S, \quad (6.7a)$$

$$\underline{\alpha}_i = \alpha_{i0} \underline{j}^c + \alpha_{i1} \underline{n}, \quad i = 2, 3, \quad (6.7b)$$

$$\alpha_j = \alpha_{j0} \underline{J} + \alpha_{j1} \underline{\sigma}, \quad j = 4, 5. \quad (6.7c)$$

donde α_{10} , α_{i0} , α_{i1} , α_{j0} y α_{j1} dependen sólo de e , c y V ; usando (6.7.a-c) en (6.6) se obtiene

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{T} & \left\{ \mu \operatorname{div} \underline{j}^c + \alpha_1 \frac{dS}{dt} + \underline{j}^c \cdot \left[\alpha_{20} \frac{d\underline{j}^c}{dt} + \alpha_{30} \frac{d\underline{n}}{dt} \right] \right. \\ & + \underline{n} \cdot \left[\alpha_{21} \frac{d\underline{j}^c}{dt} + \alpha_{31} \frac{d\underline{n}}{dt} \right] + \underline{J} : \left[\alpha_{40} \frac{d\underline{J}}{dt} + \alpha_{50} \frac{d\underline{\sigma}}{dt} \right] \\ & \left. + \underline{\sigma} : \left[\alpha_{41} \frac{d\underline{J}}{dt} + \alpha_{51} \frac{d\underline{\sigma}}{dt} - \underline{a} \right] \right\}, \quad (6.6) \end{aligned}$$

El segundo postulado de la TIE también supone que η satisface una ecuación de balance

$$\rho \frac{d\eta}{dt} + \operatorname{div} \underline{j}_\eta = \sigma_\eta, \quad (6.9)$$

en donde \underline{j}_η es el flujo de η y σ_η es el término fuente o de producción de η . Al igual que los coeficientes fenomenológicos anteriores, tanto \underline{j}_η como σ_η deben construirse, respectivamente, como el vector y el escalar más generales que pueden construirse a partir de las variables de estado.

Entonces se obtiene desarrollando J_η a tercer orden

$$\begin{aligned}
 J_\eta = & \beta_1 J^c + \beta_2 \vec{n} + \beta_3 S J^c + \beta_4 S \vec{n} + \beta_5 J^c \cdot \underline{J} + \beta_6 J^c \cdot \underline{\sigma} \\
 & + \beta_7 \vec{n} \cdot \underline{J} + \beta_8 \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + \beta_9 \vec{n} \cdot \underline{J} \cdot \underline{\sigma} + \beta_{10} S J^c \cdot \underline{J} \\
 & + \beta_{11} S J^c \cdot \underline{\sigma} + \beta_{12} S \vec{n} \cdot \underline{J} + \beta_{13} S \vec{n} \cdot \underline{\sigma}, \quad (6.10)
 \end{aligned}$$

en donde β_i , ($i = 1, \dots, 13$) son coeficientes fenomenológicos que dependen sólo de las variables lentas e , c y V . Usando las ecs. (6.8) y (6.10) en ec. (6.9) se obtiene

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{dn}{dt} + \text{div } J_\eta = & \frac{\mu}{T} \text{div } J^c + \beta_1 \text{div } J^c + \beta_2 \text{div } \vec{n} + \\
 & + S \left\{ \frac{\alpha_{10}}{T} \frac{dS}{dt} + \beta_3 \text{div } J^c + \beta_4 \text{div } \vec{n} + \beta_{10} J^c \cdot \text{div } \underline{J} \right. \\
 & \left. + \beta_{11} J^c \cdot \text{div } \underline{\sigma} + \beta_{12} \vec{n} \cdot \text{div } \underline{J} + \beta_{13} \vec{n} \cdot \text{div } \underline{\sigma} \right\} \\
 & + J^c \cdot \left\{ \frac{\alpha_{20}}{T} \frac{dJ^c}{dt} + \frac{\alpha_{30}}{T} \frac{d\vec{n}}{dt} + \beta_3 \text{grad } S + \beta_5 \text{div } \underline{J} + \beta_6 \text{div } \underline{\sigma} \right\} \\
 & + \vec{n} \cdot \left\{ \frac{\alpha_{21}}{T} \frac{dJ^c}{dt} + \frac{\alpha_{31}}{T} \frac{d\vec{n}}{dt} + \beta_4 \text{grad } S + \beta_7 \text{div } \underline{J} + \beta_8 \text{div } \underline{\sigma} \right\} \\
 & + \underline{J} \cdot \left\{ \frac{\alpha_{40}}{T} \frac{d\underline{J}}{dt} + \frac{\alpha_{50}}{T} \frac{d\underline{\sigma}}{dt} + \beta_5 \text{grad } J^c + \beta_7 \text{grad } \vec{n} \right. \\
 & \left. + \beta_9 \vec{n} \text{div } \underline{\sigma} + \beta_{10} (\text{grad } S) J^c + \beta_{10} S \text{grad } J^c \right. \\
 & \left. + \beta_{12} (\text{grad } S) \vec{n} + \beta_{12} S \text{grad } \vec{n} \right\} \\
 & + \underline{\sigma} \cdot \left\{ \frac{\alpha_{41}}{T} \frac{d\underline{J}}{dt} + \frac{\alpha_{51}}{T} \frac{d\underline{\sigma}}{dt} - \frac{1}{T} \underline{a} + \beta_6 \text{grad } J^c + \beta_8 \text{grad } \vec{n} \right. \\
 & \left. + \beta_9 \vec{n} \text{grad } \underline{J} + \beta_9 (\text{grad } \vec{n}) \cdot \underline{J} + \beta_{11} (\text{grad } S) J^c \right.
 \end{aligned}$$

$$+ \beta_{11} S \text{ grad } \vec{j}^c + \beta_{13} (\text{grad } S) \vec{n} + \beta_{13} S \text{ grad } \vec{n} \left. \right\}, \quad (6.11)$$

donde se ha supuesto, por simplicidad, que los coeficientes β_i son constantes. La extensión a coeficientes no constantes es directa. Esta ecuación tiene la estructura de una suma de productos de las variables no conservadas y es una expresión a tercer orden. Nótese que en el estado de flujo cero podemos identificar

$$\beta_1 = -\frac{\mu}{T}. \quad (6.12)$$

El siguiente paso es obtener ecuaciones de evolución para las derivadas temporales de los flujos en términos de las variables de G y sus derivadas espaciales. De la misma manera que la ecuación de balance de η , σ_η debe expresarse como el escalar más general, es decir,

$$\sigma_\eta = \chi_1 S + \vec{\chi}_2 \cdot \vec{j}^c + \vec{\chi}_3 \cdot \vec{n} + \chi_4 : \underline{j} + \chi_5 : \underline{\sigma}. \quad (6.13)$$

donde las cantidades χ_1 , $\vec{\chi}_2$, $\vec{\chi}_3$, χ_4 y χ_5 son, respectivamente, el escalar, los vectores y los tensores más generales en G , y para preservar el orden deben escribirse a segundo orden. Aunque no puede llamarse a χ_1 , $\vec{\chi}_2$, $\vec{\chi}_3$, χ_4 y χ_5 fuerzas termodinámicas generalizadas, la noción de flujos y fuerzas es muy clara puesto que ambas, variables conservadas y no conservadas, tienen el mismo estatus de variables independientes.

En este punto es importante resaltar que σ_η , como ya se mencionó, también puede depender de parámetros que no necesariamente forman parte del espacio de variables de estado, pero que son esenciales para determinar el estado fuera de equilibrio de nuestro sistema. En forma similar al desarrollo realizado en el capítulo 2 se usarán el gradiente de velocidades \underline{a} y el campo eléctrico \underline{E} , como parámetros para aplicar la hipótesis de cerradura [22]. Este procedimiento conduce a construir las cantidades χ_1 , $\vec{\chi}_2$, $\vec{\chi}_3$, χ_4 y χ_5 en términos de las variables de estado y los parámetros involucrados, tomando en cuenta el carácter tensorial de las χ 's y las simetrías propias del nemático, a saber,

$$\vec{n}^2 = 1, \quad (6.14)$$

e invariancia frente a la transformación

$$\vec{n} \rightarrow -\vec{n}, \quad (6.15)$$

las cantidades χ_1 , $\vec{\chi}_2$, $\vec{\chi}_3$, χ_4 y χ_5 se escriben en la forma más general como:

$$\chi_1 = \mu_{01} S, \quad (6.16a)$$

$$\begin{aligned} \vec{\chi}_1 = & \mu_{10} \vec{j}^c + \mu_{11} \vec{n} + \mu_{12} S \vec{j}^c + \mu_{13} S \vec{n} + \mu_{14} \vec{n} \cdot \underline{j} + \mu_{15} \vec{n} \cdot \underline{\sigma} \\ & + \mu_{16} \vec{j}^c \cdot \underline{j} + \mu_{17} \vec{j}^c \cdot \underline{\sigma} + \mu_{18} \vec{n} \cdot \underline{a} + \mu_{19} \vec{n} \cdot \underline{a}^T \\ & + \mu_{1,10} \vec{E} + \mu_{1,11} \vec{E}^* + \mu_{1,12} \vec{n} \cdot \vec{E} \vec{E}^*, \quad (i = 2, 3), \quad (6.16b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_j = & \mu_{j0} \underline{j} + \mu_{j1} \underline{\sigma} + \mu_{j2} \underline{a} + \mu_{j3} \underline{a}^T + \mu_{j4} \vec{E} \vec{E}^* \\ & + \mu_{j5} \vec{n} \vec{n} + \mu_{j6} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} + \mu_{j7} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T \\ & + \mu_{j8} \vec{n} \vec{n} \cdot \vec{E} \vec{E}^* + \mu_{j9} \vec{j}^c \vec{j}^c, \quad (j = 4, 5) \quad (6.16c) \end{aligned}$$

Nótese que en la expresión para $\vec{\chi}_1$, ec.(6.16b), aparece un término lineal en \vec{n} ; por la simetría dada en la ec.(6.14), este término sólo contribuye a σ_η como una constante para el término $\vec{\chi}_3 \cdot \vec{n}$, sin embargo permanece dentro del término $\vec{\chi}_2 \cdot \vec{j}^c$, lo cual genera un término lineal en la ecuación para el director por el acoplamiento entre las ecuaciones de \vec{j}^c y \vec{n} ec. (6.11). Es importante además hacer notar que para los acoplamientos de las variables y los parámetros sólo se considerarán los acoplamientos con la variable \vec{n} , explícitamente, por consiguiente a pesar de que los términos de la forma $\underline{j} \cdot \underline{\sigma}$, $\underline{j} \cdot \underline{j}$ y $\underline{\sigma} \cdot \underline{\sigma}$, son perfectamente válidos, no se considerarán en la construcción de χ_j .

Tomando en cuenta la expresión de las χ 's y usando la ec. (6.13) se puede construir el miembro derecho de la ec. (6.9)

$$\sigma_\eta = \mu_{21} + S (\mu_{01} S) + \vec{j}^c \cdot \left[\mu_{20} \vec{j}^c + \mu_{21} \vec{n} + \mu_{22} S \vec{j}^c + \mu_{23} S \vec{n} \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \mu_{24} \vec{n} \cdot \underline{j} + \mu_{25} \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + \mu_{26} \underline{j}^c \cdot \underline{j} + \mu_{27} \underline{j}^c \cdot \underline{\sigma} + \mu_{28} \vec{n} \cdot \underline{a} \\
& + \mu_{29} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + \mu_{2,10} \underline{\dot{E}} + \mu_{2,11} \underline{\dot{E}}^* + \mu_{2,12} \vec{n} \cdot \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* \Big] \\
& + \vec{n} \cdot \left[\mu_{30} \underline{j}^c + \mu_{32} S \underline{j}^c + \mu_{33} S \vec{n} + \mu_{34} \vec{n} \cdot \underline{j} + \mu_{35} \vec{n} \cdot \underline{\sigma} \right. \\
& + \mu_{36} \underline{j}^c \cdot \underline{j} + \mu_{37} \underline{j}^c \cdot \underline{\sigma} + \mu_{38} \vec{n} \cdot \underline{a} + \mu_{39} \vec{n} \cdot \underline{a}^T \\
& \left. + \mu_{3,10} \underline{\dot{E}} + \mu_{3,11} \underline{\dot{E}}^* + \mu_{3,12} \vec{n} \cdot \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* \right] \\
& + \underline{j} : \left[\mu_{40} \underline{j} + \mu_{41} \underline{\sigma} + \mu_{42} \underline{a} + \mu_{43} \underline{a}^T + \mu_{44} \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* + \mu_{45} \vec{n} \vec{n} \right. \\
& \left. + \mu_{46} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} + \mu_{47} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + \mu_{48} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* + \mu_{49} \underline{j}^c \underline{j}^c \right] \\
& + \underline{\sigma} : \left[\mu_{50} \underline{j} + \mu_{51} \underline{\sigma} + \mu_{52} \underline{a} + \mu_{53} \underline{a}^T + \mu_{54} \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* + \mu_{55} \vec{n} \vec{n} \right. \\
& \left. + \mu_{56} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} + \mu_{57} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + \mu_{58} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^* + \mu_{59} \underline{j}^c \underline{j}^c \right].
\end{aligned}$$

(6.17)

Comparando la ec. (6.11) y la ec. (6.17) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
\frac{dS}{dt} &= A_1 S + A_2 \operatorname{div} \underline{j}^c + A_3 \operatorname{div} \vec{n} + A_4 \underline{j}^c \cdot \operatorname{div} \underline{j} + A_5 \underline{j}^c \cdot \operatorname{div} \underline{\sigma} \\
&+ A_6 \vec{n} \cdot \operatorname{div} \underline{j} + A_7 \vec{n} \cdot \operatorname{div} \underline{\sigma}, \quad (6.18a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\underline{j}^c}{dt} &= B_1 \underline{j}^c + B_2 \vec{n} + B_3 S \underline{j}^c + B_4 S \vec{n} + B_5 \operatorname{grad} S + B_6 \operatorname{div} \underline{j} \\
&+ B_7 \operatorname{div} \underline{\sigma} + B_8 \vec{n} \cdot \underline{j} + B_9 \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + B_{10} \underline{j}^c \cdot \underline{j} \\
&+ B_{11} \underline{j}^c \cdot \underline{\sigma} + B_{12} \vec{n} \cdot \underline{a} + B_{13} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + B_{14} \underline{\dot{E}} + B_{15} \underline{\dot{E}}^* \\
&+ B_{16} \vec{n} \cdot \underline{\dot{E}} \underline{\dot{E}}^*, \quad (6.18b)
\end{aligned}$$

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = C_1 \underline{j}^c + C_2 \vec{n} + C_3 S \underline{j}^c + C_4 S \vec{n} + C_5 \operatorname{grad} S + C_6 \operatorname{div} \underline{j}$$

$$\begin{aligned}
& + C_7 \operatorname{div} \underline{\sigma} + C_8 \underline{n} \cdot \underline{j} + C_9 \underline{n} \cdot \underline{\sigma} + C_{10} j^c \cdot \underline{j} \\
& + C_{11} j^c \cdot \underline{\sigma} + C_{12} \underline{n} \cdot \underline{a} + C_{13} \underline{n} \cdot \underline{a}^T + C_{14} \underline{E} \cdot \underline{E}^* \\
& + C_{15} \underline{n} \cdot \underline{E} \underline{E}^*, \tag{6.18c}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\underline{\sigma}}{dt} = & D_1 \underline{j} + D_2 \underline{\sigma} + D_3 \underline{a} + D_4 \underline{a}^T + D_5 \underline{E} \underline{E}^* + D_6 \underline{n} \underline{n} + D_7 \underline{n} \underline{n} \cdot \underline{a} \\
& + D_8 \underline{n} \underline{n} \cdot \underline{a}^T + D_9 \underline{n} \underline{n} \cdot \underline{E} \underline{E}^* + D_{10} j^c j^c + D_{11} \underline{n} \operatorname{div} \underline{\sigma} \\
& + D_{12} (\operatorname{grad} S) j^c + D_{13} S \operatorname{grad} j^c + D_{14} (\operatorname{grad} S) \underline{n} \\
& + D_{15} S \operatorname{grad} \underline{n} + D_{16} \operatorname{grad} j^c + D_{17} \operatorname{grad} \underline{n} \\
& + D_{18} \underline{n} \cdot \operatorname{grad} \underline{j} + D_{19} (\operatorname{grad} \underline{n}) \cdot \underline{j}, \tag{6.18d}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\underline{j}}{dt} = & E_1 \underline{j} + E_2 \underline{\sigma} + E_3 \underline{a} + E_4 \underline{a}^T + E_5 \underline{E} \underline{E}^* + E_6 \underline{n} \underline{n} + E_7 \underline{n} \underline{n} \cdot \underline{a} \\
& + E_8 \underline{n} \underline{n} \cdot \underline{a}^T + E_9 \underline{n} \underline{n} \cdot \underline{E} \underline{E}^* + E_{10} j^c j^c + E_{11} \underline{n} \operatorname{div} \underline{\sigma} \\
& + E_{12} (\operatorname{grad} S) j^c + E_{13} S \operatorname{grad} j^c + E_{14} (\operatorname{grad} S) \underline{n} \\
& + E_{15} S \operatorname{grad} \underline{n} + E_{16} \operatorname{grad} j^c + E_{17} \operatorname{grad} \underline{n} \\
& + E_{18} \underline{n} \cdot \operatorname{grad} \underline{j} + E_{19} (\operatorname{grad} \underline{n}) \cdot \underline{j}, \tag{6.18e}
\end{aligned}$$

Los símbolos A_i , B_i , C_i , D_i y E_i denotan combinaciones de los coeficientes fenomenológicos ya introducidos y de la temperatura T . Con el objeto de no introducir expresiones matemáticas demasiado largas en el texto principal y dado que su forma explícita no es relevante, no se da en este trabajo, sin embargo, puede encontrarse en la ref. [89]. Lo que sí es esencial señalar es que estas ecuaciones juegan el papel de relaciones constitutivas generalizadas como se verá a continuación.

6.3. ECUACIONES CONSTITUTIVAS GENERALIZADAS.

Ahora restringiéndose al caso particular en que la variable \underline{J} ya ha relajado, lo cual se implementará primero tomando la ecuación (6.18e) a orden lineal en las variables y los parámetros y haciendo $\frac{d}{dt} \underline{J} = 0$, lo que conduce a la siguiente relación constitutiva:

$$\underline{J} = F_1 \underline{\sigma} + F_2 \underline{a} + F_3 \underline{a}^T + F_4 \text{grad } \vec{n} + F_5 \text{grad } \underline{J}^c, \quad (6.19)$$

en donde

$$F_1 = -E_2/E_1; \quad F_2 = -E_3/E_1; \quad F_3 = -E_4/E_1; \quad (6.20a)$$

$$F_4 = -E_{17}/E_1; \quad F_5 = -E_{16}/E_1. \quad (6.20b)$$

Nótese que esta hipótesis puede interpretarse en el sentido que la variable \underline{J} es más rápida que el director. Esto es equivalente a hacer una hipótesis de inercia despreciable de \underline{J} con respecto a \vec{n} , en el sentido usado en la ref. [46].

Ahora bien, si se reescriben las ecs. (6.18) sustituyendo la relación (6.19), esto conduce a

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = & A_1 S + A_2 \text{div } \underline{J}^c + A_3 \text{div } \vec{n} + (A_5 + A_4 F_1) \underline{J}^c \cdot \text{div } \underline{\sigma} \\ & + A_4 F_2 \underline{J}^c \cdot \text{div } \underline{a} + A_4 F_3 \underline{J}^c \cdot \text{div } \underline{a}^T + A_6 F_2 \vec{n} \cdot \text{div } \underline{a} \\ & + A_4 F_4 \underline{J}^c \cdot \text{div grad } \vec{n} + A_4 F_5 \underline{J}^c \cdot \text{div grad } \underline{J}^c \\ & + (A_7 + A_6 F_1) \vec{n} \cdot \text{div } \underline{\sigma} + A_6 F_3 \vec{n} \cdot \text{div } \underline{a}^T \\ & + A_6 F_4 \vec{n} \cdot \text{div grad } \vec{n} + A_6 F_5 \vec{n} \cdot \text{div grad } \underline{J}^c. \end{aligned} \quad (6.21a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\underline{J}^c}{dt} = & B_1 \underline{J}^c + B_2 \vec{n} + B_3 \underline{J}^c + B_4 S \vec{n} + B_5 \text{grad } S + B_6 F_5 \vec{n} \cdot \text{grad } \underline{J}^c \\ & + (B_7 + B_6 F_1) \text{div } \underline{\sigma} + B_6 F_2 \text{div } \underline{a} + B_6 F_3 \text{div } \underline{a}^T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + B_6 F_4 \operatorname{div} \operatorname{grad} \vec{n} + B_6 F_5 \operatorname{div} \operatorname{grad} \vec{j}^c + B_8 F_4 \vec{n} \cdot \operatorname{grad} \vec{n} \\
& + (B_9 + B_8 F_1) \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + (B_{12} + B_8 F_2) \vec{n} \cdot \underline{a} + B_{14} \vec{E} + B_{15} \vec{E}^* \\
& + (B_{13} + B_8 F_3) \vec{n} \cdot \underline{a}^T + (B_{11} + B_{10} F_1) \vec{j}^c \cdot \underline{\sigma} \\
& + B_{16} \vec{n} \cdot \vec{E} \vec{E}^* + B_{10} F_2 \vec{j}^c \cdot \underline{a} + B_{10} F_3 \vec{j}^c \cdot \underline{a}^T \\
& + B_{10} F_4 \vec{j}^c \cdot \operatorname{grad} \vec{n} + B_{10} F_5 \vec{j}^c \cdot \operatorname{grad} \vec{j}^c, \quad (6.21b)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\vec{n}}{dt} = & C_1 \vec{j}^c + C_2 \vec{n} + C_3 S \vec{j}^c + C_4 S \vec{n} + C_5 \operatorname{grad} S + C_8 F_5 \vec{n} \cdot \operatorname{grad} \vec{j}^c \\
& + (C_7 + C_6 F_1) \operatorname{div} \underline{\sigma} + C_6 F_2 \operatorname{div} \underline{a} + C_6 F_3 \operatorname{div} \underline{a}^T \\
& + C_6 F_4 \operatorname{div} \operatorname{grad} \vec{n} + C_6 F_5 \operatorname{div} \operatorname{grad} \vec{j}^c + C_8 F_4 \vec{n} \cdot \operatorname{grad} \vec{n} \\
& + (C_9 + C_8 F_1) \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + (C_{12} + C_8 F_2) \vec{n} \cdot \underline{a} + C_{14} \vec{E} + C_{15} \vec{E}^* \\
& + (C_{13} + C_8 F_3) \vec{n} \cdot \underline{a}^T + (C_{11} + C_{10} F_1) \vec{j}^c \cdot \underline{\sigma} \\
& + C_{16} \vec{n} \cdot \vec{E} \vec{E}^* + C_{10} F_2 \vec{j}^c \cdot \underline{a} + C_{10} F_3 \vec{j}^c \cdot \underline{a}^T \\
& + C_{10} F_4 \vec{j}^c \cdot \operatorname{grad} \vec{n} + C_{10} F_5 \vec{j}^c \cdot \operatorname{grad} \vec{j}^c, \quad (6.21c)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\underline{\sigma}}{dt} = & (D_2 + D_1 F_1) \underline{\sigma} + (D_3 + D_1 F_2) \underline{a} + (D_4 + D_1 F_3) \underline{a}^T + D_5 \vec{E} \vec{E}^* \\
& + D_1 F_4 \operatorname{grad} \vec{n} + D_1 F_5 \operatorname{grad} \vec{j}^c + D_6 \vec{n} \vec{n} + D_7 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} \\
& + D_8 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + D_9 \vec{n} \vec{n} \cdot \vec{E} \vec{E}^* + D_{10} \vec{j}^c \vec{j}^c + D_{11} \vec{n} \operatorname{div} \underline{\sigma} \\
& + D_{12} (\operatorname{grad} S) \vec{j}^c + D_{13} S \operatorname{grad} \vec{j}^c + D_{14} (\operatorname{grad} S) \vec{n} \\
& + D_{15} S \operatorname{grad} \vec{n} + D_{16} \operatorname{grad} \vec{j}^c + D_{17} \operatorname{grad} \vec{n} + D_{18} F_1 \vec{n} \cdot \operatorname{grad} \underline{\sigma} \\
& + D_{18} F_2 \vec{n} \cdot \operatorname{grad} \underline{a} + D_{18} F_4 \vec{n} \cdot \operatorname{grad} \operatorname{grad} \vec{n}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + D_{18} F_3 \vec{n} \cdot \text{grad } \underline{a}^T + D_{18} F_5 \vec{n} \cdot \text{grad grad } \underline{j}^c \\
& + D_{19} F_1 (\text{grad } \vec{n}) \cdot \underline{\sigma} + D_{19} F_2 (\text{grad } \vec{n}) \cdot \underline{a} \\
& + D_{19} F_3 (\text{grad } \vec{n}) \cdot \underline{a}^T + D_{19} F_4 (\text{grad } \vec{n}) \cdot \text{grad } \vec{n} \\
& + D_{19} F_5 (\text{grad } \vec{n}) \cdot \text{grad } \underline{j}^c. \tag{6.21d}
\end{aligned}$$

Si ahora se aplica la simetría descrita por la ec. (6.15) a las ecs. (6.21) se obtiene

$$\begin{aligned}
\frac{dS}{dt} &= a_1 S + a_2 \text{div } \underline{j}^c + a_3 \underline{j}^c \cdot \text{div } \underline{\sigma} + a_4 \underline{j}^c \cdot \text{div } \underline{a} \\
& + a_5 \underline{j}^c \cdot \text{div } \underline{a}^T + a_6 \underline{j}^c \cdot \text{div grad } \underline{j}^c \\
& + a_7 \vec{n} \cdot \text{div grad } \vec{n}. \tag{6.22a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\underline{j}^c}{dt} &= b_1 \underline{j}^c + b_2 S \underline{j}^c + b_3 \text{grad } S + b_4 \text{div } \underline{\sigma} + b_5 \text{div } \underline{a} + b_6 \text{div } \underline{a}^T \\
& + b_7 \text{div grad } \underline{j}^c + b_8 \vec{n} \cdot \text{grad } \vec{n} + b_9 \underline{E} + b_{10} \underline{E}^* + b_{11} \underline{j}^c \cdot \underline{\sigma} \\
& + b_{12} \underline{j}^c \cdot \underline{a} + b_{13} \underline{j}^c \cdot \underline{a}^T + b_{14} \underline{j}^c \cdot \text{grad } \underline{j}^c, \tag{6.22b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\vec{n}}{dt} &= c_1 \vec{n} + c_2 S \vec{n} + c_3 \vec{n} \cdot \text{grad } \underline{j}^c + c_4 \text{div grad } \vec{n} + c_5 \vec{n} \cdot \underline{\sigma} \\
& + c_6 \vec{n} \cdot \underline{a} + c_7 \vec{n} \cdot \underline{a}^T + c_8 \vec{n} \cdot \underline{E} \underline{E}^* + c_9 \underline{j}^c \cdot \text{grad } \vec{n}, \tag{6.22c}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\underline{\sigma}}{dt} &= d_1 \underline{\sigma} + d_2 \underline{a} + d_3 \underline{a}^T + d_4 \underline{E} \underline{E}^* + d_5 \text{grad } \underline{j}^c + d_6 \vec{n} \vec{n} \\
& + d_7 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} + d_8 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T + d_9 \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{E} \underline{E}^* + d_{10} \underline{j}^c \underline{j}^c \\
& + d_{11} (\text{grad } S) \underline{j}^c + d_{12} S \text{grad } \underline{j}^c + d_{13} \text{grad } \underline{j}^c \\
& + d_{14} \vec{n} \cdot \text{grad grad } \vec{n} + d_{15} (\text{grad } \vec{n}) \cdot \text{grad } \vec{n}. \tag{6.22d}
\end{aligned}$$

En donde las a's, b's, c's y d's son, como antes, combinaciones de los

coeficientes anteriores. El sistema de ecs. (6.22a-d) con las ecuaciones de conservación y movimiento (6.1a-d), forman un conjunto completo y cerrado para las variables de estado. Toda la evolución dinámica del estado fuera de equilibrio de los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral está contenida en estas ecuaciones.

6.4. DISCUSION.

En este capítulo se ha mostrado, por un lado, como a través de una teoría como la termodinámica irreversible extendida es posible obtener un sistema de ecuaciones dinámicas para describir el sistema de CLPCL.

Por otra parte, el uso de TIE para la dinámica de CLPCL abre un nuevo panorama en la inclusión de efectos, que dentro de la formulación de TIL es muy difícil considerar. Como por ejemplo, tomar en cuenta los efectos térmicos, lo cual pudo llevarse a cabo dentro de este formalismo y se realizó en un capítulo anterior.

Además de las ventajas que se tienen al emplear el formalismo de TIE para CLPCL, en el sentido de que pueden incluirse nuevos efectos que no se han analizado. Al conocer el límite en el cual pueden reproducir los resultados de TIL nos permite saber cómo incluir fluctuaciones dentro del sistema, lo que abre también nuevas opciones para el análisis al convertir el sistema determinista en un sistema estocástico.

Por otra parte, el hecho de incluir el parámetro de orden permite describir situaciones cerca de un punto crítico, puesto que también puede interpretarse como una medida del orden orientacional, por consiguiente pueden incluirse fenómenos en donde suceden transiciones de fase, de nemático (fase ordenada) a isotrópico (fase desordenada).

Finalmente, al tener una ecuación para la concentración, es posible incluir información sobre cantidades importantes desde el punto de vista químico como es por ejemplo, el peso molecular del compuesto.

CONCLUSIONES.

Dentro de las aportaciones importantes del presente trabajo, se tiene en primer lugar, el utilizar un formalismo bien establecido como es el de de Groot y Mazur para hacer la deducción de la nematodinámica, lo que permite tener una visión más clara de todas las hipótesis y limitaciones del proceso. Esto no se había analizado con suficiente claridad en la literatura y pone de manifiesto que, como el director y sus gradientes no son variables conservadas, la dinámica de cristales líquidos no puede enmarcarse dentro de los postulados de TIL, todas las inconsistencias mencionadas a lo largo de este trabajo son una consecuencia de este hecho.

De igual forma, se ha mostrado cómo a través de una teoría como la termodinámica irreversible extendida, se puede obtener un sistema de ecuaciones dinámicas para describir CLN dentro de un marco más adecuado. También se mostró que esta formulación corresponde a las ecuaciones de la nematodinámica obtenidas vía TIL en el límite de acoplamiento mínimo. Esto en TIE corresponde a la suposición de coeficientes fenomenológicos constantes. Con esto, se prueba, para otro sistema más, que TIE es un buen marco teórico. Además es una formulación consistente y nueva, dentro de la nematodinámica, que permite incluir efectos físicos que dentro de TIL es difícil considerar, como se mostró al tomar en cuenta efectos de flujo de calor. Más aún, este formalismo permite describir sistemas más complejos, como son los cristales líquidos poliméricos de una manera relativamente sencilla, puesto que como se mencionó, al incluir una ecuación de relajación para el tensor viscoelástico, este formalismo es aplicable a sistemas como los de cristales líquidos poliméricos, y puede generalizarse aún más, si se toman en consideración otras variables que también son relevantes para ellos, como se discutió en el capítulo 6.

Además de las ventajas que se tienen al emplear el formalismo de TIE para nemáticos, en el sentido de que pueden incluirse nuevos efectos que no se han analizado, el hecho de mostrar la conexión con resultados conocidos, permite incluir fluctuaciones, una vez que se ha linealizado el sistema de ecuaciones que describe a los cristales líquidos, lo que abre nuevas opciones para el análisis al convertir el sistema determinista en

un sistema estocástico.

Es importante resaltar que este formalismo se usó para estudiar propiedades que son de interés tanto desde el punto de vista teórico como experimental, tales como algunas propiedades ópticas no lineales y su relación con los efectos hidrodinámicos. Como resultado importante de éste análisis, se mostró que el efecto producido por el acoplamiento entre el director y el campo de velocidades, en las primeras etapas del proceso de reorientación inducido por un campo electromagnético, es una disminución en la magnitud de algunas propiedades como: la diferencia de fase, el inverso de la distancia focal y la constante no lineal. Este efecto es importante, sobre todo para la geometría bend, lo que conduce a pensar en la posibilidad de cuantificarse experimentalmente, pero además muestra de forma clara la importancia y necesidad de incluir los efectos hidrodinámicos para la descripción de estos sistemas.

En cuanto a la inclusión de fluctuaciones en la dinámica de cristales líquidos, se calculó analíticamente el comportamiento del factor de estructuras transitorias en tres configuraciones. Se encontró que para bend, no se predice teóricamente la formación de estructuras, lo cual coincide con observaciones experimentales. Para twist y splay se predice el surgimiento de un patrón de estructuras transitorias, para números de onda finitos, asociado con el máximo del correspondiente factor de estructura dinámico, lo que se ha corroborado en forma experimental. También, se mostró que la respuesta dinámica anisotrópica para las fluctuaciones orientacionales transversales, se encuentra expresada en términos de una viscosidad efectiva, con dependencia en las coordenadas transversales y en la geometría. Esto pone de manifiesto que dicha respuesta anisotrópica es intrínseca del material, puesto que se esta considerando un flujo arbitrario con dependencia espacial completa.

Esta formulación permite calcular también cantidades como el tiempo medio de primer paso (TMPP) para las tres geometrías con y sin acoplamientos hidrodinámicos y se muestra que este acoplamiento disminuye el valor del TMPP. Esto podría explicar el hecho de que en la geometría bend no se presente la formación de estructuras puesto que la disminución en el TMPP es máxima en dicha geometría. Estos resultados muestran nuevamente la importancia de los efectos hidrodinámicos en la descripción

de sistemas como CL, y por otra parte, ésta formulación estocástica es un ejemplo claro y consistente de cómo incluir fluctuaciones dentro de la dinámica de cristales líquidos.

En cuanto a cristales líquidos poliméricos, la descripción teórica del efecto electrorreológico, permite hacer comparaciones con resultados experimentales, mostrando que en efecto el comportamiento predicho coincide con las medidas. Es conveniente resaltar que la formulación aquí propuesta permite no sólo describir este tipo de fenómenos, sino también hace evidente que es un fenómeno no lineal, en el sentido de que la ecuación de reorientación es no lineal en el ángulo. Por consiguiente el análisis que se realiza es una aplicación no lineal del formalismo, lo que tampoco es común en la literatura. Además de esto, se predice que el mismo efecto se produce cuando aunado al campo eléctrico se aplica un gradiente de flujo de calor, el cual origina una disminución en la intensidad del campo crítico, y finalmente la destrucción del efecto electrorreológico conforme dicho gradiente aumenta. Por último, se podría pensar que este fenómeno electrorreológico podría inducirse por un campo electromagnético, puesto que teóricamente no se encuentra restricción. Sin embargo para obtener resultados teóricos es necesario conocer la dependencia de los parámetros con la frecuencia del campo incidente, lo que hasta donde se sabe, no se ha medido.

Por otra parte el hecho de incluir el parámetro de orden permite describir situaciones cerca de un punto crítico, cuando se le considera como una medida del orden, por consiguiente pueden incluirse fenómenos en donde suceden transiciones de fase, de una fase más ordenada, como los nemáticos, a una fase desordenada como son los estados isotrópicos. Este tipo de análisis no es común y aún cuando no se realiza explícitamente en este trabajo, sí se muestra como incluirlo dentro de las variables de estado. De igual manera como los cristales líquidos poliméricos se encuentran generalmente en solución, es importante tener una ecuación para la concentración, lo que permitiría además, incluir información importante desde el punto de vista químico, como algunos efectos de reacciones químicas.

Del sistema obtenido en el capítulo 6, no se realiza alguna aplicación, porque se desconocen los valores de los coeficientes de acoplamiento que aparecen. Sin embargo, podrían obtenerse en un futuro y esto permitiría hacer el análisis de algunas propiedades como las mostradas a lo largo del presente trabajo.

Finalmente, es importante resaltar el hecho de que en este trabajo se han analizado diferentes fenómenos, en diferentes clases de cristales líquidos, lo cual permite vislumbrar el potencial de la termodinámica irreversible, tanto lineal como extendida en el estudio de este tipo de sistemas. Esto, sin perder de vista las limitaciones inherentes de cada una.

APENDICE A.

En éste apéndice, se da el desarrollo formal de los coeficientes que aparecen en la formulación con TIE. Partiendo de la relación de Gibbs generalizada, en donde $\eta = \eta(e, V; \vec{q}, \vec{n}, \underline{J}, \underline{\sigma})$ con e la densidad de energía, V el volumen específico, \vec{q} el flujo de calor, \vec{n} el director, \underline{J} el tensor viscoso, y la variable \underline{J} , ya mencionada, se tiene

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \alpha_4 \left(\frac{de}{dt} \right) + \alpha_5 \left(\frac{dV}{dt} \right) + \vec{\alpha}_6 \cdot \left(\frac{d\vec{q}}{dt} \right) + \vec{\alpha}_1 \cdot \left(\frac{d\vec{n}}{dt} \right) + \underline{\alpha}_2 : \left(\frac{d\underline{J}}{dt} \right) + \underline{\alpha}_3 : \left(\frac{d\underline{\sigma}}{dt} \right), \quad (A.1)$$

donde α_4 , α_5 , $\vec{\alpha}_6$, $\vec{\alpha}_1$, $\underline{\alpha}_2$ y $\underline{\alpha}_3$ denotan escalares, vectores y tensores de segundo rango respectivamente, en términos de las variables en G se tienen los siguientes teoremas de representación, a segundo orden en las variables [32]

$$\begin{aligned} \alpha_4 = & \alpha_{40} + \alpha_{41} \vec{n} \cdot \vec{n} + \alpha_{42} \vec{q} \cdot \vec{q} + \alpha_{43} \vec{n} \cdot \vec{q} + \alpha_{44} \underline{J} : \underline{J} \\ & + \alpha_{45} \underline{\sigma} : \underline{\sigma} + \alpha_{46} \underline{\sigma} : \underline{J} + O(3), \end{aligned} \quad (A.2a)$$

$$\begin{aligned} \alpha_5 = & \alpha_{50} + \alpha_{51} \vec{n} \cdot \vec{n} + \alpha_{52} \vec{q} \cdot \vec{q} + \alpha_{53} \vec{n} \cdot \vec{q} + \alpha_{54} \underline{J} : \underline{J} \\ & + \alpha_{55} \underline{\sigma} : \underline{\sigma} + \alpha_{56} \underline{\sigma} : \underline{J} + O(3), \end{aligned} \quad (A.2b)$$

$$\begin{aligned} \vec{\alpha}_1 = & \alpha_{10} \vec{n} + \alpha_{11} \vec{q} + \alpha_{12} \vec{n} \cdot \underline{J} + \alpha_{13} \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + \alpha_{14} \vec{q} \cdot \underline{J} \\ & + \alpha_{15} \vec{q} \cdot \underline{\sigma} + O(3), \end{aligned} \quad (A.2c)$$

$$\begin{aligned} \vec{\alpha}_6 = & \alpha_{60} \vec{n} + \alpha_{61} \vec{q} + \alpha_{62} \vec{n} \cdot \underline{J} + \alpha_{63} \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + \alpha_{64} \vec{q} \cdot \underline{J} \\ & + \alpha_{65} \vec{q} \cdot \underline{\sigma} + O(3), \end{aligned} \quad (A.2d)$$

$$\underline{\alpha}_2 = \alpha_{20} \underline{J} + \alpha_{21} \underline{\sigma} + \alpha_{22} \vec{n} \cdot \vec{n} + \alpha_{23} \vec{q} \cdot \vec{q} + \alpha_{24} \vec{n} \cdot \vec{q} + O(3), \quad (A.2e)$$

$$\underline{\alpha}_3 = \alpha_{30} \underline{J} + \alpha_{31} \underline{\sigma} + \alpha_{32} \vec{n} \cdot \vec{n} + \alpha_{33} \vec{q} \cdot \vec{q} + \alpha_{34} \vec{n} \cdot \vec{q} + O(3). \quad (A.2f)$$

Aquí I_i son los invariantes escalares del espacio apropiado para el problema en TIE.

Por otra parte, el flujo J_η y la producción σ_η deben construirse en forma similar

$$J_\eta = \beta_0 \vec{q} + \beta_1 \vec{n} + \beta_2 \vec{q} \cdot \underline{\sigma} + \beta_3 \vec{q} \cdot \underline{J} + \beta_4 \vec{n} \cdot \underline{\sigma} + \beta_5 \vec{n} \cdot \underline{J} + \beta_6 \vec{n} \cdot \underline{J} \cdot \underline{\sigma} + O(4). \quad (A.3)$$

Para σ_η se tiene

$$\begin{aligned} \sigma_\eta = & \chi_0 + \chi_1 \vec{n} \cdot \vec{n} + \chi_2 \vec{q} \cdot \vec{q} + \chi_3 \vec{n} \cdot \vec{q} + \chi_4 \underline{\sigma} : \underline{\sigma} + \chi_5 \underline{J} : \underline{J} \\ & + \chi_6 \underline{J} : \underline{\sigma} + \chi_7 \vec{q} \vec{q} : \underline{\sigma} + \chi_8 \vec{q} \vec{q} : \underline{J} + \chi_9 \vec{q} \vec{n} : \underline{\sigma} + \chi_{10} \vec{q} \vec{n} : \underline{J} \\ & + \chi_{11} \vec{n} \vec{n} : \underline{\sigma} + \chi_{12} \vec{n} \vec{n} : \underline{J} + \chi_{13} \underline{a} : \underline{\sigma} + \chi_{14} \underline{a}^T : \underline{\sigma} \\ & + \chi_{15} \underline{a} : \underline{J} + \chi_{16} \underline{a}^T : \underline{J} + \chi_{17} \underline{E} \underline{E}^* : \underline{\sigma} + \chi_{18} \underline{E} \underline{E}^* : \underline{J} \\ & + \chi_{19} \underline{E} \underline{E}^* : \underline{a} + \chi_{20} \underline{E} \underline{E}^* : \underline{a}^T + \chi_{21} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} : \underline{\sigma} \\ & + \chi_{22} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T : \underline{\sigma} + \chi_{23} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{E} \underline{E}^* : \underline{\sigma} + \chi_{24} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a} : \underline{J} \\ & + \chi_{25} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{a}^T : \underline{J} + \chi_{26} \vec{n} \vec{n} \cdot \underline{E} \underline{E}^* : \underline{J} + O(4). \quad (A.4) \end{aligned}$$

Ahora bien, a orden cero, (flujo cero) $\vec{n} = \vec{q} = \underline{\sigma} = \underline{J}$, se puede identificar

$$\alpha_{40} = T^{-1}, \quad (A.5a)$$

$$\alpha_{50} = -pT^{-1}, \quad (A.5b)$$

$$\chi_0 = \chi_{19} = \chi_{20} = 0, \quad (A.5c)$$

en donde T y p son la temperatura y la presión de equilibrio.

A orden uno en las variables, se tiene

$$\beta_0 = T^{-1}, \quad (\text{A. 6a})$$

$$\beta_1 = \chi_{13} = \chi_{14} = \chi_{15} = \chi_{16} = \chi_{17} = \chi_{18} = 0. \quad (\text{A. 6b})$$

las relaciones (A.5) siguen siendo válidas, pero ahora T y p se identifican con la temperatura y la presión de equilibrio local.

En este apéndice damos también, las expresiones explícitas para los coeficientes que aparecen en otras ecuaciones de las diferentes secciones del capítulo 2.

Para la ec. (2.18) los coeficientes, A_i , están dados por:

$$A_1 = -\frac{T}{\alpha_{10}} \beta_2, \quad (\text{A. 7a})$$

$$A_2 = -\frac{T}{\alpha_{10}} \beta_3, \quad (\text{A. 7b})$$

$$A_3 = \frac{T}{\alpha_{10}} \mu_{11}, \quad (\text{A. 7c})$$

$$A_4 = \frac{T}{\alpha_{10}} \mu_{12}, \quad (\text{A. 7d})$$

$$A_5 = \frac{T}{\alpha_{10}} \mu_{13}, \quad (\text{A. 7e})$$

$$A_6 = \frac{T}{\alpha_{10}} \mu_{14}, \quad (\text{A. 7f})$$

$$A_7 = \frac{T}{\alpha_{10}} \mu_{15}, \quad (\text{A. 7g})$$

$$A_8 = \frac{T}{\alpha_{10}} \mu_{16}, \quad (\text{A. 7h})$$

$$A_9 = \frac{T}{\alpha_{10}} \mu_{17}, \quad (\text{A. 7i})$$

Para la ec. (2.19) los coeficientes, B_i , están dados por:

$$B = \frac{T}{\alpha_{31} \alpha_{20} - \alpha_{30} \alpha_{21}}, \quad (\text{A. 8a})$$

$$B_1 = (\alpha_{20} \mu_{30} - \alpha_{21} \mu_{20}) B, \quad (\text{A. 8b})$$

$$B_2 = (\alpha_{20} \mu_{31} - \alpha_{21} \mu_{21}) B, \quad (\text{A. 8c})$$

$$B_3 = (\alpha_{20} \mu_{32} - \alpha_{21} \mu_{22} + \frac{\alpha_{20}}{T}) B, \quad (\text{A. 8d})$$

$$B_4 = (\alpha_{20} \mu_{33} - \alpha_{21} \mu_{23}) B, \quad (\text{A. 8e})$$

$$B_5 = (\alpha_{20} \mu_{35} - \alpha_{21} \mu_{25}) B, \quad (\text{A. 8f})$$

$$B_6 = (\alpha_{20} \mu_{34} - \alpha_{21} \mu_{24}) B, \quad (\text{A. 8g})$$

$$B_7 = (\alpha_{20} \mu_{36} - \alpha_{21} \mu_{26}) B, \quad (\text{A. 8h})$$

$$B_8 = (\alpha_{20} \mu_{37} - \alpha_{21} \mu_{27}) B, \quad (\text{A. 8i})$$

$$B_9 = (\alpha_{20} \mu_{38} - \alpha_{21} \mu_{28}) B, \quad (\text{A. 8j})$$

$$B_{10} = (\alpha_{20} \beta_2 - \alpha_{21} \beta_3) B, \quad (\text{A. 8k})$$

$$B_{11} = \alpha_{21} \beta_4 B, \quad (\text{A. 8l})$$

$$B_{12} = -\alpha_{20} \beta_4 B, \quad (\text{A. 8m})$$

$$B_{13} = -\alpha_{20} \beta_4 B, \quad (\text{A. 8n})$$

Para la ec. (2.20) los coeficientes, C_i , están dados por:

$$C = \frac{T}{\alpha_{30} \alpha_{21} - \alpha_{31} \alpha_{20}}, \quad (\text{A. 9a})$$

$$C_1 = (\alpha_{30} \mu_{30} - \alpha_{31} \mu_{20}) B, \quad (\text{A. 9b})$$

$$C_2 = (\alpha_{30} \mu_{31} - \alpha_{31} \mu_{21}) B, \quad (\text{A. 9c})$$

$$C_3 = (\alpha_{30} \mu_{32} - \alpha_{31} \mu_{22} + \frac{\alpha_{30}}{T}) B, \quad (\text{A. 9d})$$

$$C_4 = (\alpha_{30} \mu_{33} - \alpha_{31} \mu_{23}) B, \quad (\text{A. 9e})$$

$$C_5 = (\alpha_{30} \mu_{35} - \alpha_{31} \mu_{25}) B, \quad (\text{A. 9f})$$

$$C_6 = (\alpha_{30} \mu_{34} - \alpha_{31} \mu_{24}) B, \quad (\text{A. 9g})$$

$$C_7 = (\alpha_{30} \mu_{36} - \alpha_{31} \mu_{26}) B, \quad (\text{A. 9h})$$

$$C_8 = (\alpha_{30} \mu_{37} - \alpha_{31} \mu_{27}) B, \quad (\text{A. 9i})$$

$$C_9 = (\alpha_{30} \mu_{38} - \alpha_{31} \mu_{28}) B, \quad (\text{A. 9j})$$

$$C_{10} = (\alpha_{30} \beta_2 - \alpha_{31} \beta_3) B, \quad (\text{A. 9k})$$

$$C_{11} = \alpha_{31} \beta_4 B, \quad (\text{A. 9l})$$

$$C_{12} = -\alpha_{30} \beta_4 B, \quad (\text{A. 9m})$$

$$C_{13} = -\alpha_{30} \beta_4 B, \quad (\text{A. 9n})$$

Para la ec. (2.22) los coeficientes, a_i , están dados por:

$$a_1 = A_1 D_1 + A_2, \quad (\text{A. 10a})$$

$$a_2 = A_1 D_4, \quad (\text{A. 10b})$$

$$a_3 = A_1 D_2, \quad (\text{A. 10c})$$

$$a_4 = A_1 D_3, \quad (\text{A. 10d})$$

$$a_5 = A_3 D_1 + A_4, \quad (\text{A. 10e})$$

$$a_6 = A_3 D_4, \quad (\text{A. 10f})$$

$$a_7 = A_3 D_2 + A_5, \quad (\text{A. 10g})$$

$$a_8 = A_9, \quad (\text{A. 10h})$$

$$a_9 = A_3 D_3 + A_6, \quad (\text{A. 10i})$$

$$a_{10} = A_7, \quad (\text{A. 10j})$$

$$a_{11} = A_8, \quad (\text{A. 10k})$$

Para la ec. (2.23) los coeficientes, b_i , están dados por:

$$b_1 = B_1 D_4 + B_{10} \quad (\text{A. 11a})$$

$$b_2 = B_1 D_1 + B_2 \quad (\text{A. 11b})$$

$$b_3 = B_1 D_2 + B_3 \quad (\text{A. 11c})$$

$$b_4 = B_1 D_3 + B_4 \quad (\text{A. 11d})$$

$$b_5 = B_6 \quad (\text{A. 11e})$$

$$b_6 = B_{11} \quad (\text{A. 11f})$$

$$b_7 = B_{12} D_1 \quad (\text{A. 11g})$$

$$b_8 = B_{12} D_4 \quad (\text{A. 11h})$$

$$b_9 = B_{12} D_2 \quad (\text{A. 11i})$$

$$b_{10} = B_{12} D_3 \quad (\text{A. 11j})$$

$$b_{11} = B_{13} D_1 \quad (\text{A. 11k})$$

$$b_{12} = B_{13} D_4 \quad (\text{A. 11l})$$

$$b_{13} = B_{13} D_2 \quad (\text{A. 11m})$$

$$b_{14} = B_{13} D_3 \quad (\text{A. 11n})$$

$$b_{15} = B_5 \quad (\text{A. 11o})$$

$$b_{16} = B_7 \quad (\text{A. 11p})$$

$$b_{17} = B_9 \quad (\text{A. 11q})$$

$$b_{18} = B_9 \quad (\text{A. 11r})$$

Para la ec. (2.26) los coeficientes, d_1 , están dados por:

$$d_1 = -b_3/b_2, \quad (\text{A. 12a})$$

$$d_2 = -b_4/b_2, \quad (\text{A. 12b})$$

$$d_3 = -b_5/b_2, \quad (\text{A. 12c})$$

$$d_4 = -b_8/b_2, \quad (\text{A. 12d})$$

$$d_5 = -b_{12}/b_2, \quad (\text{A. 12e})$$

$$d_6 = -b_{15}/b_2, \quad (\text{A. 12f})$$

$$d_7 = -b_{16}/b_2, \quad (\text{A. 12g})$$

$$d_8 = -b_{17}/b_2, \quad (\text{A. 12h})$$

$$d_9 = -b_{18}/b_2, \quad (\text{A. 12i})$$

Para la ec. (2.28) los coeficientes, M_1 , están dados por:

$$M_1 = a_2, \quad (\text{A. 13a})$$

$$M_2 = a_5 d_4, \quad (\text{A. 13b})$$

$$M_3 = a_5 d_5, \quad (\text{A. 13c})$$

$$M_4 = a_5 (d_1 + d_7) + a_7, \quad (\text{A. 13d})$$

$$M_5 = a_5 (d_2 + d_8) + a_9, \quad (\text{A. 13e})$$

$$M_6 = a_5 (d_3 + d_9) + a_8, \quad (\text{A. 13f})$$

APENDICE B.

En este apéndice se escribirán las expresiones explícitas de los elementos de la matriz A_{ij}^α y del vector B_i^α en donde $\alpha = S, T, B$, $i, j = 1, 2, 3, 4$, de la ec. (4.10). Para la geometría bend se tiene

$$A_{11}^B = \frac{1}{\gamma_1} [\chi_a H^2 + K_1 \partial_x^2 + K_2 \partial_y^2 + K_3 \partial_z^2], \quad (\text{B.1a})$$

$$A_{12}^B = \frac{(\lambda + 1)}{2} \partial_z, \quad (\text{B.1b})$$

$$A_{13}^B = 0, \quad (\text{B.1c})$$

$$A_{14}^B = \frac{(\lambda - 1)}{2} \partial_x, \quad (\text{B.1d})$$

$$A_{21}^B = -\frac{(\lambda + 1)}{2\rho} \partial_z [\chi_a H^2 + K_1 \partial_x^2 + K_2 \partial_y^2 + K_3 \partial_z^2], \quad (\text{B.1e})$$

$$A_{22}^B = \frac{1}{\rho} (2\nu_2 \partial_x^2 + \nu_2 \partial_y^2 + \nu_3 \partial_z^2), \quad (\text{B.1f})$$

$$A_{23}^B = \frac{\nu_2}{\rho} \partial_{xy}^2, \quad (\text{B.1g})$$

$$A_{24}^B = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{xz}^2, \quad (\text{B.1h})$$

$$A_{31}^B = 0, \quad (\text{B.1i})$$

$$A_{32}^B = \frac{\nu_2}{\rho} \partial_{xy}^2, \quad (\text{B.1j})$$

$$A_{33}^B = \frac{1}{\rho} (\nu_2 \partial_x^2 + 2\nu_2 \partial_y^2 + \nu_3 \partial_z^2), \quad (\text{B.1k})$$

$$A_{34}^B = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{yz}^2, \quad (\text{B.1l})$$

$$A_{41}^B = -\frac{(\lambda - 1)}{2\rho} \partial_x [\chi_a H^2 + K_1 \partial_x^2 + K_2 \partial_y^2 + K_3 \partial_z^2], \quad (\text{B.1m})$$

$$A_{42}^B = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{xz}^2, \quad (\text{B.1n})$$

$$A_{43}^B = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{yz}^2, \quad (\text{B.1o})$$

$$A_{44}^B = \frac{1}{\rho} (\nu_3 \partial_x^2 + \nu_3 \partial_y^2 + 2\nu_1 \partial_z^2). \quad (\text{B.1p})$$

De igual forma para la geometría twist se tiene:

$$A_{11}^T = \frac{1}{\gamma} [\chi_0 H^2 + K_3 \partial_x^2 + K_1 \partial_y^2 + K_2 \partial_z^2], \quad (\text{B.2a})$$

$$A_{12}^T = \frac{(\lambda - 1)}{2} \partial_y, \quad (\text{B.2b})$$

$$A_{13}^T = \frac{(\lambda + 1)}{2} \partial_x, \quad (\text{B.2c})$$

$$A_{14}^T = 0, \quad (\text{B.2d})$$

$$A_{21}^T = -\frac{(\lambda - 1)}{2\rho} \partial_y [\chi_0 H^2 + K_3 \partial_x^2 + K_1 \partial_y^2 + K_2 \partial_z^2], \quad (\text{B.2e})$$

$$A_{22}^T = \frac{1}{\rho} (2\nu_1 \partial_x^2 + \nu_3 \partial_y^2 + \nu_3 \partial_z^2), \quad (\text{B.2f})$$

$$A_{23}^T = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{xy}^2, \quad (\text{B.2g})$$

$$A_{24}^T = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{xz}^2, \quad (\text{B.2h})$$

$$A_{31}^T = -\frac{(\lambda + 1)}{2\rho} \partial_x [\chi_0 H^2 + K_3 \partial_x^2 + K_1 \partial_y^2 + K_2 \partial_z^2], \quad (\text{B.2i})$$

$$A_{32}^T = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{xy}^2, \quad (\text{B.2j})$$

$$A_{33}^T = \frac{1}{\rho} (\nu_3 \partial_x^2 + 2\nu_2 \partial_y^2 + \nu_2 \partial_z^2), \quad (\text{B.2k})$$

$$A_{34}^T = \frac{\nu_2}{\rho} \partial_{yz}^2, \quad (\text{B.2l})$$

$$A_{41}^T = 0, \quad (\text{B.2m})$$

$$A_{42}^T = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{xz}^2, \quad (\text{B.2n})$$

$$A_{43}^T = \frac{\nu_2}{\rho} \partial_{yz}^2, \quad (\text{B. 2o})$$

$$A_{44}^T = \frac{1}{\rho} (\nu_3 \partial_x^2 + \nu_2 \partial_y^2 + 2\nu_2 \partial_z^2). \quad (\text{B. 2p})$$

Similarmente para la geometria splay se tiene:

$$A_{11}^S = \frac{1}{2} [\chi_a H^2 + K_3 \partial_x^2 + K_2 \partial_y^2 + K_1 \partial_z^2], \quad (\text{B. 3a})$$

$$A_{12}^S = \frac{(\lambda - 1)}{2} \partial_z, \quad (\text{B. 3b})$$

$$A_{13}^S = 0, \quad (\text{B. 3c})$$

$$A_{14}^S = \frac{(\lambda + 1)}{2} \partial_x, \quad (\text{B. 3d})$$

$$A_{21}^S = -\frac{(\lambda - 1)}{2\rho} \partial_z [\chi_a H^2 + K_3 \partial_x^2 + K_2 \partial_y^2 + K_1 \partial_z^2], \quad (\text{B. 3e})$$

$$A_{22}^S = \frac{1}{\rho} (2\nu_1 \partial_x^2 + \nu_3 \partial_y^2 + \nu_3 \partial_z^2), \quad (\text{B. 3f})$$

$$A_{23}^S = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{xy}^2, \quad (\text{B. 3g})$$

$$A_{24}^S = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{xz}^2, \quad (\text{B. 3h})$$

$$A_{31}^S = 0, \quad (\text{B. 3i})$$

$$A_{32}^S = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{xy}^2, \quad (\text{B. 3j})$$

$$A_{33}^S = \frac{1}{\rho} (\nu_3 \partial_x^2 + 2\nu_2 \partial_y^2 + \nu_2 \partial_z^2), \quad (\text{B. 3k})$$

$$A_{34}^S = \frac{\nu_2}{\rho} \partial_{yz}^2, \quad (\text{B. 3l})$$

$$A_{41}^S = -\frac{(\lambda + 1)}{2\rho} \partial_x [\chi_a H^2 + K_3 \partial_x^2 + K_2 \partial_y^2 + K_1 \partial_z^2], \quad (\text{B. 3m})$$

$$A_{42}^S = \frac{\nu_3}{\rho} \partial_{xz}^2, \quad (\text{B. 3n})$$

$$A_{43}^S = \frac{\nu_2}{\rho} \partial_{yz}^2, \quad (\text{B. 3o})$$

$$A_{44}^S = \frac{1}{\rho} (\nu_3 \partial_x^2 + \nu_2 \partial_y^2 + 2\nu_2 \partial_z^2). \quad (\text{B. 3p})$$

Finalmente, el vector B_1^α tiene las mismas componentes para las tres geometrías y están dadas por

$$B_1 = \xi_\theta(t), \quad (\text{B. 4a})$$

$$B_2 = \partial_x \Omega_{xx}(t) + \partial_y \Omega_{yx}(t) + \partial_z \Omega_{zx}(t), \quad (\text{B. 4b})$$

$$B_3 = \partial_x \Omega_{xy}(t) + \partial_y \Omega_{yy}(t) + \partial_z \Omega_{zy}(t), \quad (\text{B. 4c})$$

$$B_4 = \partial_x \Omega_{xz}(t) + \partial_y \Omega_{yz}(t) + \partial_z \Omega_{zz}(t). \quad (\text{B. 4d})$$

Por otra parte, los coeficientes que aparecen en la ec. (4.14), en relación al factor de corrección para la viscosidad efectiva, se tienen para la geometría bend están dados por

$$g_1^B = \frac{(\lambda + 1)^2}{4} (2\nu_1 \nu_2 + \nu_3^2) - \nu_3^2 \left[\frac{(\lambda + 1)(\lambda - 1)}{4} - \frac{(\lambda - 1)^2}{4} \right], \quad (\text{B. 5a})$$

$$g_2^B = \frac{(\lambda + 1)^2}{4} 4\nu_1 \nu_2, \quad (\text{B. 5b})$$

$$g_3^B = \frac{(\lambda + 1)^2}{4} 2\nu_1 \nu_3 \frac{\pi^2}{d^2} (2m + 1)^2, \quad (\text{B. 5c})$$

$$h_1^B = 6 \nu_1 \nu_2 \nu_3 + 2 \nu_1 \nu_3^2, \quad (\text{B. 5d})$$

$$h_2^B = 6 \nu_1 \nu_2 \nu_3, \quad (\text{B. 5e})$$

$$h_3^B = 2 \nu_1 \nu_3^2 \frac{\pi^2}{d^2} (2m + 1)^2. \quad (\text{B. 5f})$$

Para la geometría twist se tiene

$$g_1^T = \frac{(\lambda + 1)^2}{4} 2 \nu_2 \nu_3, \quad (\text{B. 6a})$$

$$g_2^T = \frac{(\lambda - 1)^2}{4} 2 \nu_2^2, \quad (\text{B. 6b})$$

$$g_3^T = 0, \quad (\text{B. 6c})$$

$$h_1^T = 4 \nu_1 \nu_2^2 + 2 \nu_2 \nu_3^2, \quad (\text{B. 6d})$$

$$h_2^T = 6 \nu_2^2 \nu_3, \quad (\text{B. 6e})$$

$$h_3^T = 2 \nu_2^2 \nu_3 \frac{\pi^2}{d^2} (2m + 1)^2. \quad (\text{B. 6f})$$

Finalmente para la geometría splay se obtiene

$$g_1^S = \nu_2 \nu_3 \left[\frac{(\lambda + 1)^2}{4} + 3 \frac{(\lambda - 1)^2}{4} - \frac{(\lambda + 1)(\lambda - 1)}{4} \right], \quad (\text{B. 7a})$$

$$g_2^S = \frac{(\lambda - 1)^2}{4} 4 \nu_2^2, \quad (\text{B. 7b})$$

$$g_3^S = \frac{(\lambda - 1)^2}{4} 2 \nu_2^2 \frac{\pi^2}{d^2} (2m + 1)^2, \quad (\text{B. 7c})$$

$$h_1^S = 4 \nu_1 \nu_2^2 + 2 \nu_2 \nu_3^2, \quad (\text{B. 7d})$$

$$h_2^S = 6 \nu_2^2 \nu_3, \quad (\text{B. 7e})$$

$$h_3^S = 2 \nu_2^2 \nu_3 \frac{\pi^2}{d^2} (2m + 1)^2. \quad (\text{B. 7f})$$

REFERENCIAS.

- [1]. C. W. Oseen, Ark. Mat. Astron. Fys., 19A, 1 (1925); F. C. Franck, Discuss. Faraday Soc., 25, 19 (1958).
- [2]. J. L. Ericksen, Trans. Soc. Rheol., 5, 23 (1961).
- [3]. F. M. Leslie, Proc. R. Soc. London, Ser. A., 307, 359 (1968); F. M. Leslie, Arch. Ration. Mech. Anal., 28, 265 (1968).
- [4]. P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals. (Oxford University Press, Oxford, 1975).
- [5]. D. Foster, T. C. Lubensky, P. C. Martin, J. Swift and P. S. Pershan, Phys. Rev. Lett., 26, 1016 (1971); P. C. Martin, O. Parodi and P. S. Pershan, Phys. Rev., A6, 2401(1972).
- [6]. H. Pleiner, J. Phys., C10, 4241 (1977).
- [7]. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Fluid Mechanics (Addison-Wesley, New York, 1959); L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Physics (Pergamon Press, Oxford, 1958).
- [8]. D. Foster, Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions. (Benjamin, Reading, 1975).
- [9]. S. de Groot and P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [10]. S. Machlup and L. Onsager, Phys. Rev. 91, 1512(1953).
- [11]. H. Brand and H. Pleiner, J. Physique (Paris) 41, 553(1980).
- [12]. L. S. García-Colín, M. López de Haró, R. F. Rodríguez, D. Jou and J. Casas-Vázquez, J. Stat. Phys., 37, 465(1984); M. López de Haró, J. A. del Río P., F. Vázquez and S. Cuevas, Rev. Mex. Fis. 39, 63(1993).
- [13]. D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Lebon, Extended Irreversible Thermodynamics. (Springer-Verlag, Berlin, 1993).
- [14]. I. C. Khoo, Phys. Rev. A 23, 2077 (1981).
- [15]. M. Grmela, in Rheological Modelling: Thermodynamical and Statistical Approaches, Lectures Notes in Physics, 381, 99 (Springer-Verlag, 1991) eds. J. Casas-Vasquez and D. Jou; M. Grmela and D. Jou, J. Math. Phys. 34, 2290 (1993).
- [16]. E. F. Carr, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 34, L159 (1977); B. L. Winkler, H. Richter, I. Rehberg, W. Zimmermann, L. Kramer and A. Buka, Phys. Rev. A 43, 1940 (1991).
- [17]. V. G. Taratuta, A. J. Hurd and R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. 55, 246

- (1985); E. Iizuka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **25**, 287 (1974).
- [18]. S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, (Cambridge University Press, Cambridge, 1977).
- [19]. M. San Miguel and F. Sagués, *Phys. Rev.* **A36**, 1883 (1987).
- [20]. R. F. Rodríguez and P. Ortega, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **222**, 45 (1992).
- [21]. L. S. García-Colín and R. F. Rodríguez, *J. Nonequilib. Thermodyn.* **13**, 81(1988); D. Jou, J. Casa Vázquez and G. Lebon, *Rep. Prog. Phys.* **51**, 1105(1988).
- [22]. R. F. Rodríguez and M. López de Haro, *J. Nonequilib. Thermodyn.* **14**, 37(1989).
- [23]. J. Casas-Vázquez, D. Jou and G. Lebon, eds. Recent Developments in Non-Equilibrium Thermodynamics, *Lecture Notes in Physics*, Vol. 199 (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [24]. P. Ortega y R. F. Rodríguez, "Efectos Térmicos en Cristales Líquidos", Reporte Interno, IF-UNAM, 1994.
- [25]. M. San Miguel and F. Sagués, in Recent Developments in Nonequilibrium Thermodynamics: Fluids and Related Topics, Vol. 253 of *Lecture Notes in Physics*, edited by J. Casas, D. Jou and M. Rubí (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [26]. A. J. Hurd, S. Fraden, F. Lonberg and R. B. Meyer *J. Phys. (Paris)* **46**, 905(1985); M. R. Kuzma, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 349(1986).
- [27]. M. López de Haro, L. F. del Castillo, and R. F. Rodríguez, *Rheol. Acta* **25**, 207-213(1986).
- [28]. R. F. Rodríguez, O. Manero and M. Aguado, *Phys. Rev. B* **38**, 4827-4835 (1988); R. F. Rodríguez, M. López de Haro and O. Manero, *Rheol. Acta* **27**, 217-223(1988).
- [29]. F. Lomberg, S. Fraden, A. Hurd and R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1903(1984); Y. W. Hul, M. R. Kuzma, M. San Miguel and M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **83**, 288(1985).
- [30]. R. F. Rodríguez, L. S. García-Colín and M. López de Haro, *J. Chem. Phys.* **83**, 4099(1985).
- [31]. L. Onsager, *Phys. Rev.* **37**, 405(1931); *ibid* 2265; D. Jou, J. M. Rubí and J. Casas-Vázquez, *J. Phys.* **A12**, 499(1973); D. Jou, C. Pérez-García, L. S. García-Colín, M. López de Haro and R. F. Rodríguez, *Phys. Rev.* **A31**, 2502-2508(1985).
- [32]. J. A. del Río P. and M. López de Haro, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*

- 15, 59(1990); J. A. del Río P. and M. López de Haro, *Transport in Porus Media*, 9, 207(1992).
- [33]. P. Ortega y R. F. Rodriguez, "Hidrodinámica de Nemáticos Termotrópicos. II. El Punto de vista de la Termodinámica Irreversible Extendida", Reporte Interno, IF-UNAM, 1994.
- [34]. B. Ya Zel'dovich, N. F. Pilipetski, A. V. Sukhnov and N. V. Tabiryan, *JETP Lett.* 31, 263 (1980).
- [35]. L. M. Blinov and V. G. Chigrinov, Electro-Optic Effects in Liquid Crystal Materials, (Springer-Verlag, New York, 1993); I. C. Khoo and Y. R. Shen *Opt. Eng.* 24, 579(1985).
- [36]. S. D. Durbin, S. M. Arakelian and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 47, 1411(1981); H. Hsiung, L. P. Shi and Y. R. Shen, *Phys. Rev.* A30, 1453(1981).
- [37]. F. Sagués and M. San Miguel *Phys. Rev.* A33, 2769(1986).
- [38]. M. Aguado, R. F. Rodriguez and M. San Miguel, *Phys. Rev.* A39, 5686(1989).
- [39]. R. F. Rodriguez, M. San Miguel and F. Sagués, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 199, 393(1991)
- [40]. I. C. Khoo, in *Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, Vol. 26 of *Progress in Optics*, editor E. Wolf (North Holland, Amsterdam, 1988).
- [41]. Optical Effects in Liquid Crystals, I. Janossy, editor (Kluwer, Milano, 1991).
- [42]. A. S. Zolot'ko et al. *JETP Lett.* 32, 158 (1980).
- [43]. H. J. Eichler, R. Macdonald, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2666 (1991); I. C. Khoo, R. R. Michael y P. Y. Yan, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-23, 267 (1987).
- [44]. I. C. Khoo, R. G. Lindquist, R. R. Michael, R. J. Mansfield y P. Lopresti, *J. Appl. Phys.* 69, 3853 (1991).
- [45]. E. Guyon, R. Meyer and J. Salam, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 54, 261 (1979).
- [46]. M. San Miguel and F. Sagués, *Phys. Rev. A* 36, 1883 (1987); M. O. Cáceres, F. Sagués and M. San Miguel, *Phys. Rev. A* 41, 6852 (1990).
- [47]. M. G. Kim, S. Park, Sr., M. Cooper and S. V. Letcher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 36, 143 (1976).
- [48]. H. Hsiung, L. P. Shi and Y. R. Shen, *Phys. Rev. A* 30, 1453 (1984).
- [49]. Laser Induced Dynamic Gratings, T. Tamir, editor (Springer, New York, 1986).

- [50]. N. F. Pilipetski, A. V. Sukhnov, N. V. Tabiryán and B. Ya Zel'dovich, Optics Comm. **37**, 280 (1981).
- [51]. Optics, M. V. Klein (Wiley, New York, 1970) Capitulo 11.
- [52]. R. F. Rodriguez, P. Ortega, R. Diaz-Urbe. "Hydrodynamic Effects in the Optically Induced Reorientation of Nematic Liquid Crystals". Enviado a Physica A. 1995.
- [53]. L. M. Blinov, Electro Optical and Magneto-optical properties of Liquid, (J. Wiley, New York, 1983).
- [54]. H. J. Deuling, Solid State Phys. Supp. **14**, 77 (1978).
- [55]. E. Dubois-Violette, G. Durand, E. Guyon, P. Manneville and P. Pieranski, Solid State Phys. Supp. **14**, 147 (1978).
- [56]. H. Gruler, T. Schaffer and G. Meier, Z. Naturforsch A **27**, 966 (1972).
- [57]. H. L. Ong, Phys. Rev. A **28**, 2393 (1983).
- [58]. Liquid Crystals **5** Nos. 1-6 (1989).
- [59]. Liquid Crystals Application and Uses, B. Bahadur, ed. (Litton Data Images Inc., Ottawa, Canada, 1990) Vol. 1.
- [60]. Optical Bistability, C. M. Bowden, H. M. Gibbs, S. L. McCall, eds. (Plenum, New York, 1984).
- [61]. N. G. Van Kampen, Stochastic Processes in Physics and Chemistry, (North Holland, Amsterdam, 1980).
- [62]. E. F. Carr, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **34**, L159 (1977).
- [63]. H. Haken, Synergetics: An Introduction, (Springer-Verlag, New York, 1978).
- [64]. F. de Pasquale, P. Tartaglia and P. Tombesi, Z. Phys. B **43**, 353 (1981).
- [65]. F. Sagués and F. Arias, Phys. Rev. A **38**, 5367 (1988).
- [66]. W. H. de Jeu, W. A. P. Claassen and A. M. J. Spruijt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **37**, 269 (1976); W. H. de Jeu, Physical Properties of Liquid Crystals, (Gordon and Breach, London, 1980).
- [67]. F. Leenhout, F. Van der Woude and A. J. Dekker, Phys. Lett. **58A**, 242 (1976); G. Vertogen and W. H. de Jeu, Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals, (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [68]. F. Haake, J. W. Haus and R. Glauber, Phys. Rev. A **23**, 3255 (1981).
- [69]. A. Buka, M. de la Torre, L. Kramer and I. Rehberg, Phys. Rev. A **40**, 7427 (1989).
- [70]. V. S. V. Rajan and J. J. C. Picot, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **20**, 55 (1973).

- [71]. G. W. Stewart, *J. Chem. Phys.* **4**, 231 (1936).
- [72]. G. W. Stewart, D. O. Holland and L. M. Reynolds, *Phys. Rev.* **58**, 174(1940).
- [73]. Y. C. Lee, J. D. Huh and I. J. Chung, *Polym. J.* **22**, 295 (1990); Ch. Gähwiler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20**, 301 (1973).
- [74]. I. Kuan Yang and A. D. Shine, *J. Rheol.*, **36**, 1079 (1992).
- [75]. R. F. Rodriguez and P. Ortega. "Electrorheologic Effect in the Reorientation of Polymeric Liquid Crystals". En preparación.
- [76]. T. Carlsson and K. Skarp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78**, 157 (1981); T. Carlsson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **104**, 307 (1984).
- [77]. A. Okagawa and S. G. Masson, *J. Colloid Interface Sci.* **47**, 568 (1974).
- [78]. D. Demus, Types and Classification of Liquid Crystals, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Wissenschaftl. Beiträge 1986.
- [79]. H. Finkelmann, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A309**, 105 (1983).
- [80]. H. Finkelmann, et. al. *Makromol. Chem.* **179**, 273 (1978); *ibid.* **179**, 829 (1978).
- [81]. P. Hariharan, in Optical Holography, Cambridge Studies in Modern Optics, (Cambridge University Press, Cambridge, 1984).
- [82]. R. J. Collier, C. B. Burkhardt and L. H. Lin, in Optical Holography, (Academic Press, New York, 1971).
- [83]. G. Khanarian, ed. in Molecular and Polymeric Optoelectronic Materials: Fundamentals and Applications, Proc. SPSE, 682 (1986).
- [84]. M. J. Adams, in An Introduction to Optical Waveguides, (J. Wiley, Chichester, New York, 1981).
- [85]. H. Finkelmann, in Polymer Liquid Crystals, (ed. A. Ciferri, W. R. Krigbaum y R. B. Meyer) New York; Academic Press, 1982 (Cap 2, p. 35).
- [86]. H. Finkelmann, et. al. *Makromol. Chem.* **179**, 2541 (1978).
- [87]. H. Brand and H. Pleiner, *J. Physique (Paris)* **43**, 1853(1982); H. Pleiner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **199**, 407(1991).
- [88]. C. B. McArdle, Side Chain Liquid Crystal Polymers (Blackie, London, 1989); M. Doi and S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, (Clarendon Press, Oxford, 1986).
- [89]. P. Ortega y R. F. Rodriguez, Hidrodinámica de Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Lateral. I. Formulación y Consistencia, reporte de investigación, IF-UNAM, 1993.