

Universidad Nacional de Córdoba  
Facultad de Matemática, Astronomía y Física

**Transiciones de orden inducidas en sistemas  
mesomórficos**

Luis Ever Aguirre

Director: Dr. Esteban Anoardo

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física como parte  
de los requerimientos para la obtención del grado de Doctor en Física.

Marzo, 2011.

*A quienes, de una u otra manera, siempre estuvieron conmigo.*

## Resumen

Experimentos recientes de resonancia magnética nuclear (RMN) sugieren la posibilidad de una transición de orden en un cristal líquido nemático (5CB,) inducida por campos externos (magnético mas acústico), que conduce a la formación de una estructura, patrón o red de defectos en el volumen. Un problema inherente a los experimentos de RMN, es la dificultad de observar por medios ópticos cambios de orden en el volumen de la muestra al momento en que se realiza el experimento. A partir de esta dificultad, se propuso simplificar el experimento trasladando el problema a una celda electroóptica, en la cual es posible usar técnicas de microscopia para observar en forma directa la formación de posibles estructuras de características tridimensionales. En este contexto, y considerando la equivalencia entre los torques elásticos, eléctricos, magnéticos y acústicos, se realizaron una serie de experimentos en celdas electroópticas con tratamiento superficial bajo excitación eléctrica, incrementando el espesor de las mismas, de manera de pasar de un régimen bidimensional (2D) a uno tridimensional (3D).

Los estudios realizados revelaron, especialmente en entorno 3D, la importancia de la acción conjunta de excitaciones alternas (AC) y continuas (DC), caso escasamente explorado en la literatura. Utilizando 5CB, se obtuvieron estructuras celulares que, bajo ciertas condiciones evolucionan a patrones hexagonales. A partir del diseño experimental empleado y del comportamiento observado, se concluye que dichas estructuras no son de carácter disipativo. En entorno 2D, se observó por primera vez la formación de un patrón posiblemente debido a una interacción flexoelectrica en 5CB.

PACS: 42.70.Df, 61.30.Gd, 61.30.Hn, 78.20.Jq, 83.80.Xz.

Palabras claves: fase nemática, patrón hexagonal, patrón celular, campo eléctrico, flexoelectricidad.

## Abstract

Recent nuclear magnetic resonance (NMR) experiments suggest the possibility of order transitions in a nematic liquid crystal (5CB), as induced by the simultaneous action of an acoustic and a magnetic fields. The order transition manifests as a structure, pattern or a defect network within the volume. An inherent problem of the NMR set-up is related to the difficulty in observing, by optical methods, the changes induced in the sample volume during the experiment. In order to overcome this limitation, the problem was tackled within an electro-optical cell, thus having full access to optical microscopy techniques. This approach allows a direct observation of structures, even at a three-dimensional environment. In this context and, by considering the equivalence among the elastic, electric and acoustic torques, a series of experiments were performed using electro-optic cells with surface treatment subjected to electric excitation, gradually increasing their thickness in order to scan from a two-dimensional regime (2D) to a three-dimensional one (3D).

The study revealed, especially in a 3D environment, the importance of the joint action of an alternate (AC) and continuous (DC) excitation, a case barely mentioned in the literature. Cellular structures were obtained in 5CB, that under certain particular conditions, evolve into a hexagonal pattern. Based on the experimental design and the observed behavior, we conclude that these structures are not dissipative. In 2D environment, a pattern formation possible due to flexoelectric interaction was observed in 5CB.

PACS: 42.70.Df, 61.30.Gd, 61.30.Hn, 78.20.Jq, 83.80.Xz.

Keywords: nematic, hexagonal pattern, cellular pattern, electric field, flexoelectric.

# Índice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Introducción.</b>  | <b>10</b> |
| 1.1. Fases típicas en cristales líquidos. . . . .  | 11        |
| 1.2. Fase nemática. . . . .  | 13        |
| 1.3. Fase esméctica. . . . .   | 14        |
| 1.4. Fase colestérica. . . . .   | 15        |
| 1.5. Teoría del continuo. . . . .  | 17        |
| 1.6. Teoría elástica del continuo para nemáticos. . . . .  | 17        |
| 1.7. Energía libre. . . . .  | 18        |
| 1.8. Campo molecular . . . . .   | 22        |
| 1.9. Campo eléctrico. . . . .  | 23        |
| 1.10. Campo magnético. . . . .   | 25        |
| 1.11. Campo acústico. . . . .  | 28        |
| 1.12. Flujo - Hidrodinámica. . . . .   | 30        |
| 1.13. Diferencia entre la hidrodinámica de líquidos isotrópicos ordinarios y de un nemático. . . . .     | 30        |
| 1.14. Flujo acoplado a la reorientación del director. . . . .  | 34        |
| <b>2. Inestabilidades inducidas en cristales líquidos.</b>   | <b>37</b> |
| 2.1. Inestabilidades acústicas. . . . .  | 38        |
| 2.2. Inestabilidades magnéticas. . . . .   | 39        |
| 2.3. Inestabilidades eléctricas. . . . .   | 41        |
| 2.3.1. Inestabilidad de Carr-Helfrich. . . . .   | 48        |
| 2.3.2. Formación de estructuras no-disipativas: flexoelectricidad. . . . .                               | 51        |
| <b>3. Estructuras periódicas en el volumen.</b>  | <b>53</b> |
| 3.1. Características de las celdas electroópticas. . . . .   | 53        |
| 3.2. Tipos de alineamientos en celdas electroópticas. . . . .  | 55        |
| 3.3. 5CB - Características . . . . .   | 57        |
| 3.4. Campos eléctricos aplicados a celdas con alineamiento superficial. . . . .                          | 59        |
| 3.5. Respuesta a campos eléctricos pulsados, continuos y alternos. . . . .                               | 60        |
| 3.6. Estructuras hexagonales con características 3D. . . . .   | 65        |
| 3.7. Determinación de estructuras hexagonales 3D mediante microscopía confocal. . . . .                  | 66        |
| <b>4. Estructuras inducidas por campos eléctricos en celdas delgadas (<math>d &lt; 50 \mu m</math>).</b> | <b>71</b> |
| 4.1. Estructuras disipativas y estáticas en celdas electroópticas. . . . .                               | 71        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 4.2.      | Caso particular del 5CB: antecedentes. . . . .   | 73         |
| 4.3.      | Experimentos en celdas de $20 \mu m$ con 5CB. . . . .  | 74         |
| <b>5.</b> | <b>Estructuras inducidas por campos eléctricos en celdas gruesas (<math>d \geq 50 \mu m</math>).</b> | <b>82</b>  |
| 5.1.      | Patrones hexagonales inducidos por la combinación de campos eléctricos AC y DC. . . . .              | 83         |
| 5.2.      | Aplicación de la teoría estándar. . . . .  | 88         |
| 5.3.      | Extensión de la interacción flexoeléctrica en el volumen. . . . .                                    | 94         |
| 5.4.      | Discusión. . . . .   | 96         |
| <b>6.</b> | <b>Conclusiones.</b>   | <b>101</b> |
| <b>7.</b> | <b>Apéndice</b>  | <b>105</b> |
| 7.1.      | Interacción entre el campo acústico y el director en la fase nemática. . . . .                       | 105        |
| 7.2.      | Extensión del resultado a la fase esméctica. . . . .   | 105        |
| 7.3.      | Manipulación magnetoacústica del orden nemático. . . . .   | 108        |
| 7.4.      | Estructura de $a^2$ en la fase esméctica A. . . . .  | 109        |

## Motivación.

Existe en la naturaleza una amplia variedad de sistemas que llevados fuera del equilibrio mediante una perturbación externa, manifiestan la formación de patrones [1]. De particular interés son los cristales líquidos, los cuales son sistemas que presentan mesofases, fases intermedias entre el estado sólido y el líquido. Estos sistemas se caracterizan por la existencia de un ordenamiento orientacional (y en ciertos casos posicional) de las moléculas, lo que les confiere una amplia variedad de propiedades exclusivas, además de contar con algunas típicas de la fase sólida (elasticidad) y de la fase líquida (fluidez). Debido a estas características, el interés en estos sistemas se ha incrementado notablemente en los últimos años. Este hecho no solo responde a la gran cantidad de fenómenos físico-químicos involucrados, sino también por la creciente cantidad de aplicaciones tecnológicas en los que son utilizados (tecnología de la información, nanofarmacología, computación cuántica, fotónica, etc.).

Experimentos recientes [2], reportan cambios de orden inducidos al irradiar una muestra de cristal líquido nemático con ultrasonido en presencia de un campo magnético pulsado. La muestra es expuesta a irradiación acústica mientras se mide la dispersión de la relajación magnética nuclear espín-red ( $T_1$ ). Los experimentos realizados permitieron verificar que bajo ciertas condiciones de sonicación, la dispersión de  $T_1$  muestra un importante cambio. Una posible explicación de este resultado se basa en una transición de orden del sistema originada en la competencia de torques acústico y magnético a los que está sometida la muestra, los que facilitan la formación de una estructura, patrón o red de defectos en el volumen de la misma [3].

Un problema inherente a los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) mencionados, es la dificultad de observar por medios ópticos los cambios que ocurren en el volumen de la muestra en el momento en el cual se verifica un cambio en la dispersión de  $T_1$ . A partir de esta dificultad y de la equivalencia, bajo ciertas circunstancias, entre los torques producidos por campos eléctricos, magnéticos, acústicos y elásticos (debido a la orientación molecular inducida por el tratamiento superficial de las paredes del contenedor), se decidió trasladar el problema a una celda electroóptica, en la cual es posible usar técnicas de microscopía para observar en forma directa la formación de dichas estructuras, bajo la acción de campos eléctricos, magnéticos y/o superficies tratadas.

En el contexto mencionado se realizaron experimentos con celdas de es-

pesores desde  $\sim 20 \mu m$ , incrementando paulatinamente el espesor de la celda de manera de pasar de un régimen bidimensional (2D) a uno tridimensional (3D), verificando así la existencia de estructuras con características tridimensionales. Se reprodujeron resultados previos de otros autores en entorno 2D y se trabajó en la verificación de estructuras 3D en las celdas de mayor espesor.

Los experimentos realizados en celdas combinando campos eléctricos y orientación superficial, condujeron a resultados escasamente explorados en la literatura y jamás explicados de manera consistente. En particular, se observaron patrones celulares que, bajo ciertas condiciones, evolucionan a patrones hexagonales.

En contraste con los casos acústico y magnético, en celdas excitadas con tensiones eléctricas alternas (AC) y continuas (DC), se dan otros efectos que pueden ser relevantes en la formación de estas estructuras: inyección de cargas desde los electrodos [4], separación de cargas [5], interacciones flexoeléctricas [6, 7, 8, 9], inestabilidades convectivas [10], etc. Un fenómeno común en estos casos es el establecimiento de flujo electroconvectivo, el cual genera inestabilidades que se manifiestan generalmente como “rolls” (mecanismo equivalente a la termoconvección tipo Rayleigh-Bénard en líquidos) [1]. Dicho proceso electroconvectivo también puede dar origen a estructuras hexagonales, las cuales tienden a ser regulares, se establecen de una manera muy particular, y no es necesaria una componente DC para observarlas.

Existen condiciones para el establecimiento de flujo electroconvectivo en un cristal líquido nemático. Los experimentos fueron realizados en un espécimen para el cual la electroconvección normal no es esperable (dado los valores y el signo de la anisotropía dieléctrica y la conductividad anisotrópica). Sin embargo, se observaron estructuras celulares y hexágonos en celdas gruesas (entorno tridimensional) sólo al introducir una componente DC superpuesta al campo AC. Ello generó la sospecha de que existe un mecanismo importante adicional en juego, que se manifiesta principalmente en presencia de un campo DC. Las estructuras observadas recuerdan a las inducidas por efectos flexoeléctricos [11]. Las teorías existentes están generalmente enfocadas en procesos disipativos, desestimando las interacciones flexoeléctricas (particularmente en el volumen).

En vista de los resultados experimentales obtenidos, se trató de comprender cómo se forman estas estructuras celulares y hexagonales. También se indagó sobre el carácter tridimensional de dichas estructuras. Un tema de particular interés, resulta ser el control de las propiedades físicas de estos

sistemas mediante manipulación con campos externos (acústicos, magnéticos o eléctricos). Los procesos físicos involucrados en la desestabilización inducida del orden molecular, así como en el control de la dinámica molecular son complejos, y a su vez poco explorados.

# Capítulo I

## 1. Introducción.

Es generalmente conocido que los estados de agregación de la materia son tres: sólido, líquido y gaseoso. La experiencia cotidiana tiende a reforzar este concepto. La diferencia más grande entre un sólido y un líquido es la capacidad de fluir, los líquidos fluyen y adoptan la forma del recipiente contenedor, mientras que los sólidos no fluyen y tienden a mantener su forma. Las propiedades ópticas también difieren: algunos sólidos pueden cambiar la polarización de la luz mientras que, en general, los líquidos no lo hacen. Las transiciones entre los tres estados de agregación se manifiestan a diferentes temperaturas, el ejemplo más empleado es el del agua, cuyo estado sólido se encuentra por debajo de los  $0^{\circ}C$ , líquido entre  $\sim 0^{\circ}C$  y  $\sim 100^{\circ}C$ , y gaseoso por encima de  $\sim 100^{\circ}C$ , según las condiciones de presión. Sin embargo esta descripción simplificada no se adapta a todos los materiales. Existen otros tipos de materiales en los que la transición desde el estado sólido hacia el estado líquido se desarrolla a través de fases intermedias, llamadas también fases mesomórficas o mesofases [12, 13]. Este comportamiento fue reportado por primera vez en 1888 por Reinitzer. El fenómeno fue observado mientras investigaba el comportamiento termotrópico del colesterol, encontrando la existencia de dos puntos de fusión bien definidos. En estos puntos la muestra pasaba de un estado sólido a un estado líquido ópticamente turbio, y en el siguiente punto se apreciaba un estado líquido ópticamente claro. Estudios posteriores determinaron que la fase intermedia observada representaba un nuevo estado termodinámico de la materia cuyas propiedades diferían claramente de las de un sólido cristalino y de un líquido isotrópico. Debido a que los “cristales líquidos” pueden fluir como lo hace un fluido viscoso, pero al mismo tiempo poseen características propias de los cristales sólidos (tales como ciertas características ópticas) recibieron el nombre de cristales líquidos.

Las diferentes mesofases están caracterizadas por el tipo de orden que está presente, pudiéndose distinguir varias clases: nemáticos, esmécticos y colestéricos. En el punto de fusión las moléculas experimentan simultáneamente grandes cambios en su ordenamiento molecular. Sin embargo, cuando el proceso de fusión está mediado por un comportamiento líquido cristalino, se manifiesta un rompimiento en etapas de este orden molecular. En los casos más típicos esta sucesión de etapas se produce por un incremento en la temperatura, observándose una variedad de estados termodinámicamente estables entre el estado sólido y el estado líquido. Este conjunto de fases,

estructuralmente únicas, constituye el estado mesomórfico de un compuesto líquido cristalino termotrópico.

Los cristales líquidos, están constituidos por moléculas anisotrópicas, siendo sus propiedades físicas también anisotrópicas. Es decir, que las propiedades materiales dependen de la dirección en que se miden. La mayoría de los cristales líquidos son sustancias orgánicas que pueden exhibir una o más fases líquidocristalinas de dos maneras: cambiando la temperatura o cambiando la concentración en un solvente. Aquellos que presentan las diferentes fases a partir de cambios en la temperatura son llamados *cristales líquidos termotrópicos*. Los sistemas en los cuales las diferentes mesofases están dadas, además de la temperatura, por la concentración en un solvente, se denominan *cristales líquidos liotrópicos*.

### 1.1. Fases típicas en cristales líquidos.

Los cristales líquidos más empleados y a su vez más estudiados en cuanto a sus propiedades ópticas, tanto lineales como no lineales, son los cristales líquidos termotrópicos. Este tipo de compuestos presentan diferentes fases líquidocristalinas en función de la temperatura. En la descripción mas simple, los cristales líquidos pueden entenderse como compuestos constituidos por moléculas elongadas en forma de bastones, las cuales tienen, localmente, una dirección de orientación preferida (figura 1). Esta dirección se define

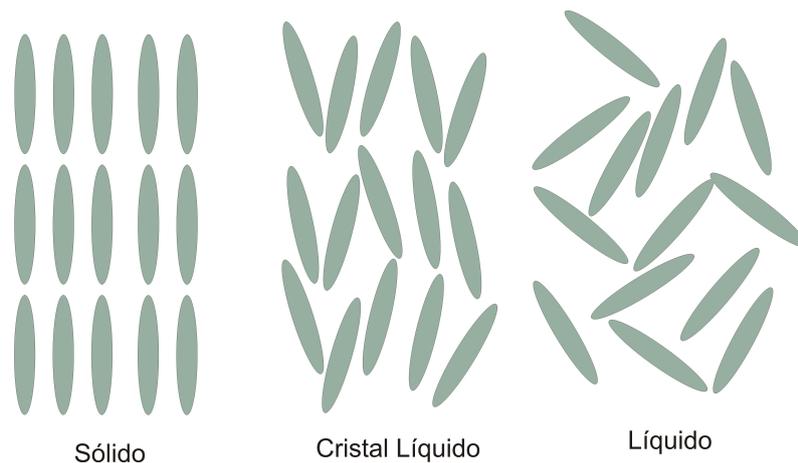


Figura 1: representación esquemática del arreglo molecular en el estado sólido, líquidocristalino y líquido.

como el director  $\hat{n}$  de la fase. Las moléculas de un sistema interactúan unas con otras para constituir diferentes estructuras ordenadas, de las cuales pueden definirse tres grandes clases: nemática, esméctica y colestérica. También existe una gran variedad de sub-clasificaciones dentro de la fase esméctica, de acuerdo al ordenamiento posicional y orientacional de las moléculas.

En general, en la fase nemática las moléculas son centro-simétricas y sus propiedades físicas son iguales en las direcciones  $\hat{n}$  y  $-\hat{n}$ . Así, si las moléculas individuales tienen, por ejemplo, un dipolo eléctrico permanente, estas se acomodan en general de tal manera que el momento dipolar total, de la muestra macroscópica, es nulo (en este caso la característica eléctrica ha cambiado pero el orden de la fase no lo ha hecho).

Los colestéricos, a menudo denominados cristales líquidos nemáticos quirales, son similares a la fase nemática en cuanto a sus propiedades físicas, excepto por el hecho de que las moléculas tienden a alinearse en un arreglo helicoidal. Esta fase, comúnmente, se obtiene agregando moléculas quirales a la fase nemática de un cristal líquido. Algunos materiales, tales como ésteres de colesterol, son naturalmente quirales. Los cristales líquidos esmécticos, a diferencia de los nemáticos, poseen orden posicional, es decir, la posición de las moléculas se correlaciona en algún patrón ordenado.

El término liotrópico es usado para describir materiales compuestos por moléculas anfifílicas. Estas moléculas poseen dos partes con características particulares: un grupo hidrofílico, que presenta una gran afinidad con el agua, adherido a un grupo hidrofóbico que rechaza el contacto con el agua. Un ejemplo de estos compuestos son los fosfolípidos, consistentes de una cubierta de glicerol, a la que se unen dos ácidos grasos (1,2-diacilglicerol) que constituyen la parte hidrofóbica, mientras que un grupo fosfato constituye la parte hidrofílica. Las moléculas anfifílicas forman agregados mediante un proceso de auto-ensamble, desencadenado por los efectos de repulsión/atracción de las diferentes partes de las moléculas, en presencia de un solvente (generalmente agua). Los agregados formados por moléculas anfifílicas son estructuras en las cuales los grupos hidrofílicos protegen a las cadenas hidrofóbicas de entrar en contacto con el agua. La forma más simple de este tipo de estructura es la de micelas. La fase cristalina más simple obtenida en estos compuestos es la fase micelar cúbica, que es simplemente el ordenamiento de las micelas en una red cúbica. Al aumentar la concentración de moléculas las micelas forman agregados cilíndricos de longitud indefinida. Esta fase es conocida como fase hexagonal. A concentraciones mayores se obtiene una fase lamelar: esta fase consiste de moléculas ordenadas en bicapas separadas por capas de agua.

Cabe mencionar que es posible obtener fases intermedias con topologías más complicadas.

## 1.2. Fase nemática.

La fase nemática es la fase líquidocristalina más simple. Es básicamente un fluido elástico ordenado en una dimensión, en la cual, los ejes mayores de las moléculas que constituyen el compuesto tienden a alinearse paralelamente unos con otros en alguna dirección preferida, incluso ante la presencia de difusión. En muchos nemáticos esta dirección preferida es denominada eje de anisotropía. En esta fase no existe una correlación de largo alcance para los centros de masa de las moléculas. Esto quiere decir que las moléculas pueden trasladarse libremente mientras que están alineadas, en promedio, paralelas unas con otras. También existe una simetría rotacional alrededor del eje de anisotropía, lo que significa que la fase nemática es uniaxial.

La fase nemática es birrefringente debido a la anisotropía de las moléculas, y por tanto, también lo son las propiedades ópticas del material. Los rayos extraordinarios viajan a una velocidad menor que los rayos ordinarios, en otras palabras, la birrefringencia es positiva.

En la fase nemática de un cristal líquido, el centro de gravedad de las moléculas no tiene un orden de largo alcance y, en consecuencia, solo se aprecia una dispersión difusa en el patrón de difracción de rayos-X. Las longitudes de correlación en la posición entre los centros de gravedad de las moléculas vecinas son similares a las existentes en un líquido convencional. Las viscosidades para un nemático típico, por ejemplo *PAA* (p-azoxyanisole), compuesto ampliamente usado en los comienzos del desarrollo de la tecnología involucrada en pantallas de cristal líquido, son del orden de  $0,1 \sim 1$  *poise*.

Una herramienta útil, a la hora de describir la fase nemática, es la definición de un vector unitario  $\hat{n}$ , denominado director, el cual describe en promedio la dirección local de las moléculas en el cristal líquido. Este eje de simetría uniaxial no tiene polaridad. Si bien, las moléculas constituyentes pueden presentar polaridad, no se manifiesta un efecto a gran escala. Por ejemplo, si las moléculas individuales poseen un dipolo eléctrico permanente, el ordenamiento de estas moléculas es tal que hay una cantidad igual de dipolos hacia “arriba” que dipolos apuntando hacia “abajo” de tal manera que el sistema no es ferroeléctrico [13]. La ausencia de polaridad significa que las direcciones  $\hat{n}$  y  $-\hat{n}$  son indistinguibles.

La dirección de  $\hat{n}$  es arbitraria en el espacio; sin embargo, en la práctica, es impuesta por las fuerzas externas (como el efecto de alineamiento inducido por el tratamiento de las paredes del contenedor). Esta es una situación donde la simetría de rotación deja de ser válida, lo cual es comparable a un ferromagneto de Heisenberg, donde todos los espines tienden a ser paralelos, excepto donde la energía es independiente de la dirección del momento total  $\vec{M}$ .

La fase nemática sólo ocurre con materiales que no hacen distinción entre derecha e izquierda, cada molécula constituyente tiene que ser idéntica a su imagen especular (no quiral) o, si no es así, el sistema debe ser una mezcla entre especies derecha e izquierdas con igual cantidad de ambas especies.

Los aspectos duales de una fase nemática (comportamiento parecido al de un líquido, pero uniaxial) se exhiben de forma contundente en el espectro de resonancia magnética nuclear (*RMN*). La simetría uniaxial causa que el espectro de RMN tenga una forma de doblete característica, que no aparecen en la fase isotrópica de un líquido convencional.

### 1.3. Fase esméctica.

La fase esméctica está presente en muchas sustancias. La palabra “esméctico” proviene de la palabra griega  $\sigma\mu\eta\gamma\gamma\mu\alpha$  que significa jabón, dado que los cristales líquidos esmécticos presentan características similares a las de los jabones. La estructura de la fase esméctica está conformada por capas y posee una distancia entre estas capas bien definida (Figura 2). Por lo tanto la fase esméctica tiene un orden mayor que la fase nemática. De esta manera, en muchos materiales, la fase esméctica se encuentra en temperaturas menores a las cuales se encuentra la fase nemática. Esta fase es ópticamente uniaxial y su eje óptico es perpendicular a las capas esmécticas.

La fase esméctica posee una gran sub división de fases, calificadas en función de las características del ordenamiento molecular. Dentro de esta división, las fases esmécticas A (SmA) y esmécticas C (SmC) son las más representativas.

En la fase esméctica A las moléculas se ordenan en capas y dentro de éstas el director se encuentra orientado en una dirección aproximadamente perpendicular al plano de las mismas. Por lo tanto, esta fase presenta periodicidad

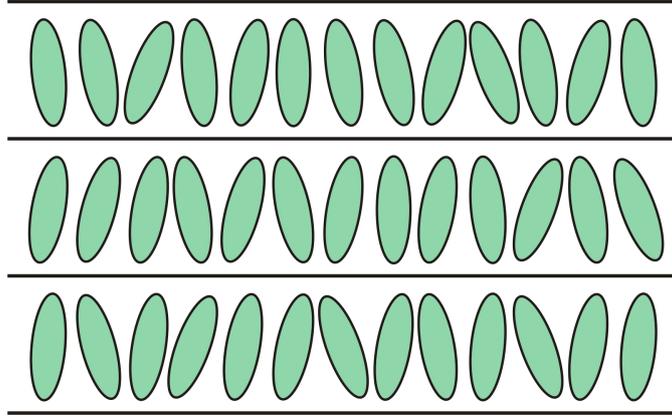


Figura 2: Ordenamiento molecular de la fase esméctica.

en una dirección, pudiendo considerarse como un sólido unidimensional y un líquido bidimensional simultáneamente. En los cristales líquidos termotrópicos el espesor de la capa esméctica, también llamada distancia inter-capas esméctica, va desde una distancia próxima al tamaño molecular hasta el doble de esta distancia (valores típicos se encuentran entre 20 y 80 Å) [13]. En los cristales líquidos liotrópicos el espesor de la capa esméctica puede alcanzar valores de algunos cientos de Å. En esta fase el director representa la orientación molecular promedio, y las direcciones  $\hat{n}$  y  $-\hat{n}$  permanecen indistinguibles, al igual que en la fase nemática.

En la fase esméctica C el director forma un ángulo  $\theta$  con la dirección normal respecto al plano esméctico. El ángulo  $\theta$  usualmente depende de la temperatura y es llamado ángulo de inclinación esméctico C. Al igual que en los casos anteriores el director  $\hat{n}$  representa la orientación molecular promedio y las orientaciones  $\hat{n}$  y  $-\hat{n}$  permanecen indistinguibles. Al igual que en la fase esméctica A, si el vector normal a las capas coincide con la dirección  $z$ , la densidad en las direcciones  $x$  e  $y$  es constante, mientras que es periódico en la dirección  $z$ . Si bien, la posición molecular entre las capas no está correlacionada de la misma manera que en la fase esméctica A, si lo está el ángulo de inclinación  $\theta$  característico.

#### 1.4. Fase colestérica.

La fase colestérica es similar a la nemática a diferencia de su configuración orientacional en forma helicoidal (figura 3). Esta característica surge a partir

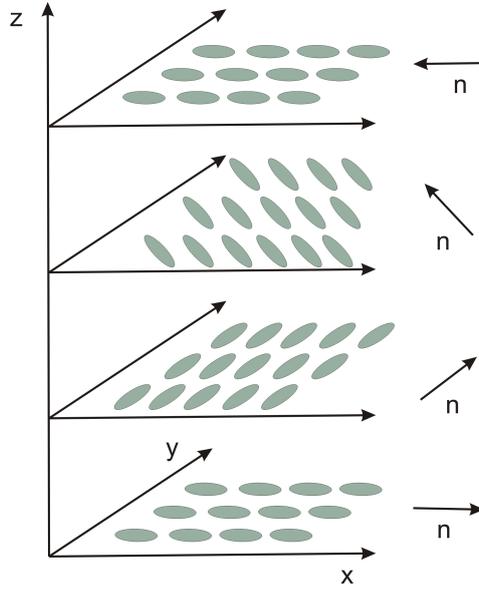


Figura 3: alineamiento molecular de la fase colestérica o nemática quirál.

de las propiedades colestéricas de las moléculas que conforman el compuesto. Las moléculas quirales difieren de su imagen espejo y son llamadas enantiomorfos, característica con mayor efecto sobre la luz polarizada. El director en esta fase no está fijo, sino que rota a medida que nos desplazamos en la muestra (figura 3). El eje helicoidal es perpendicular al director y el sentido de la hélice puede ser hacia la izquierda o la derecha dependiendo de las condiciones físicas. En general, en un colestérico, el sentido de la hélice es siempre igual. Sin embargo, algunos casos particulares de colestéricos presentan un sentido helicoidal diferente para distintas temperaturas. El alineamiento del director tiende a variar a través de la muestra con una periodicidad de  $p/2$ , donde  $p$  es el período de torsión de la hélice, definida como la distancia sobre el eje de la hélice donde el director gira un ángulo de  $2\pi$  radianes. Es más común referirse a la periodicidad que es la mitad de esta distancia, debido a que los estados  $\hat{n}$  y  $-\hat{n}$  son indistinguibles. El período de torsión puede variar en valores superiores a  $200nm$ , por lo que el período de torsión en general es mucho mayor que la dimensión molecular.

## 1.5. Teoría del continuo.

La orientación del director puede estar influenciada por la acción de un campo magnético o eléctrico externo, o inducida por el tratamiento de las superficies del recipiente que contiene al fluido. Para el campo externo, por ejemplo un campo magnético, existe un valor denominado valor de campo crítico,  $H_c$ , para el cual cualquier  $H > H_c$  provoca una reorientación del director respecto de la orientación inicial. Este efecto se llama transición de Freedericksz, y  $H_c$  es un ejemplo de lo que se conoce como campo crítico o umbral de Freedericksz. A través de la teoría del continuo se puede obtener una comprensión básica de las transiciones de Freedericksz. Freedericksz fue el primero en observar este fenómeno y Zocher, en 1933, con su teoría estática del continuo explicó con éxito la transición inducida por un campo magnético. La transición Freedericksz y los fenómenos relacionados fueron de gran importancia en el desarrollo de algunos aspectos de la tecnología actual, como por ejemplo, la tecnología de displays (LCD) y otros dispositivos electroópticos relacionados.

## 1.6. Teoría elástica del continuo para nemáticos.

La teoría del continuo se presenta en dos aspectos fundamentales; primero, la definición de una “energía” en función de las posibles deformaciones del sistema. Segundo, la minimización de esa energía, llevando esto último a las ecuaciones de equilibrio del sistema, las cuales involucran a  $\hat{n}$  y sus derivadas. Este formalismo permite describir el alineamiento del director  $\hat{n}$  a través de la muestra.

En la teoría del continuo, una muestra alineada se representa en una dirección particular mediante el director  $\hat{n}(r)$ . El cristal es uniaxial y está caracterizado por un parámetro de orden tensorial [14]:

$$S_{\alpha\beta} = S(T) \left( n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (1)$$

donde  $n_i$ , con  $i = x, y, z$ , son las componentes espaciales de  $\hat{n}$  y  $\delta_{ij}$  es la función delta de Kronecker.

El director  $\hat{n}$  puede variar en el espacio debido a la aplicación de campos externos. La longitud característica sobre la cual se puede apreciar una variación significativa en el parámetro de orden es, en la mayoría de los casos, mucho mayor que el tamaño molecular. Normalmente, para las distorsiones

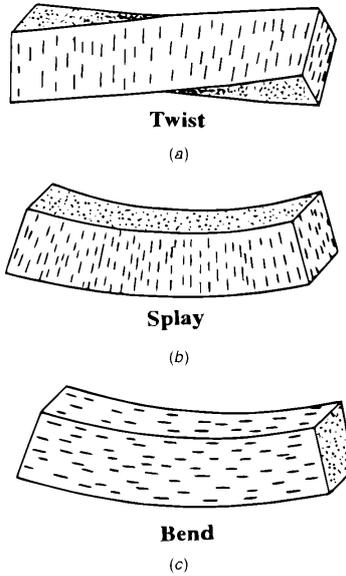


Figura 4: deformaciones tipo (a) twist, (b) splay y (c) bend

básicas de un cristal líquido, mostradas en las figuras 4(a) – 4(c), la longitud característica es del orden de  $1\mu m$ , mientras que la dimensión molecular es del orden de, a lo sumo, unas pocas decenas de Å. Bajo estas circunstancias, la teoría del continuo es válida.

Por lo tanto la teoría del continuo deja de lado los detalles de las estructuras moleculares. Su comportamiento colectivo es descrito en términos del director  $\hat{n}(r)$ , un campo vectorial. Bajo esta descripción la variación espacial del parámetro de orden esta dada por

$$S_{\alpha\beta}(r) = S(T) \left[ n_{\alpha}(r) n_{\beta}(r) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right]. \quad (2)$$

El estado distorsionado puede ser descrito enteramente en términos del director  $\hat{n}$ , asumiendo que  $\hat{n}$  varía en forma lenta y suave en el espacio (exceptuando algunas posibles singularidades).

## 1.7. Energía libre.

Tras la aplicación de un campo externo, un cristal líquido nemático puede experimentar una deformación como cualquier sólido. Hay, sin embargo, una

diferencia importante. Un ejemplo se muestra en la Figura 4(a), que muestra un "sólido" sometido a torsión, con un extremo fijo. En los sólidos ordinarios se creará una tensión muy grande, derivada del hecho de que las moléculas son desplazadas traslacionalmente por el esfuerzo de torsión. Por otra parte, deformaciones como del tipo twist en cristales líquidos simplemente involucran una rotación de las moléculas en la dirección de la torsión. Debido a la fluidez del compuesto, no existe un desplazamiento de traslación del centro de gravedad de las moléculas, y por lo tanto, la energía elástica involucrada es considerablemente menor que en el caso de un sólido. Del mismo modo, otros tipos de deformaciones tales como splay y bend, como se muestra en las Figuras 4(b) y 4(c), respectivamente, consisten principalmente en cambios en la orientación del director de  $\hat{n}(r)$ , involucrando un cambio mucho menor de la energía elástica que las correspondientes en un sólido ordinario. Se desprende de la Figura 4 que las deformaciones del tipo splay y bend implican necesariamente el flujo del cristal líquido, mientras que la deformación twist no lo hace.

Twist, splay, y bend son las tres deformaciones principales del director en cristales líquidos nemáticos. Dado que se corresponden con cambios espaciales en  $\hat{n}(r)$ , los parámetros básicos que intervienen en las energías de deformación son diferentes derivadas espaciales de  $\hat{n}(r)$  (es decir, curvaturas de  $\hat{n}(r)$ , como  $\nabla \times \hat{n}(r)$  y  $\nabla \cdot \hat{n}(r)$ , etc.). Según el formalismo teórico desarrollado por Frank, las densidades de energía libre (en unidades de energía por unidad de volumen) asociadas a estas deformaciones están dadas por:

$$splay: f_1 = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 \quad (3)$$

$$twist: f_2 = \frac{1}{2} K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 \quad (4)$$

$$bend: f_3 = \frac{1}{2} K_3 (\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2, \quad (5)$$

donde  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  son las respectivas constantes elásticas (constantes elásticas de Frank). En general, las tres constantes elásticas son de diferente magnitud, pero, del orden de  $10^{-11} N/mKgs$ .

En general, más de una forma de deformación puede ser inducida al aplicar un campo externo. Si las tres formas de deformación se crean, la distorsión total de la densidad de energía libre viene dada por

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2. \quad (6)$$

Es importante notar que cada constante elástica debe ser positiva, de lo contrario, el estado deformado de una fase nemática no corresponderá a un mínimo en la energía.

La ecuación (6), y las ecuaciones resultantes de movimiento, pueden simplificarse mucho si uno emplea una suposición usada frecuentemente, la aproximación de una constante ( $K_1 = K_2 = K_3 = K$ ). Particularmente cuando la relación entre las constantes no es conocida, o bien, cuando las ecuaciones de equilibrio son extremadamente difíciles de resolver. En estos casos la ecuación (6) se convierte en

$$F_d = \frac{1}{2}K [(\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\nabla \times \hat{n})^2]. \quad (7)$$

La ecuación (6) o su versión simplificada, la ecuación (7), describen la energía asociada a una deformación del director  $\hat{n}(r)$  en un volumen de cristal líquido nemático. Una descripción completa debe incluir la energía de interacción superficial en las paredes del contenedor del cristal líquido. Teniendo en cuenta esta contribución, la densidad de energía del sistema debe ser

$$F'_d = F_d + F_{superficie}, \quad (8)$$

donde el término de energía superficial depende de las propiedades de la superficie. En otras palabras, la configuración de equilibrio del cristal líquido nemático se obtiene mediante la minimización de la energía libre total del sistema,  $F_{total} = \int F'_d dV$ . Si se aplican campos externos (eléctricos, magnéticos, ópticos o acústicos), los términos correspondientes de energía libre se suman a la expresión de energía libre elástica.

Bajo la condición de frontera denominada de anclaje fuerte, las moléculas del cristal líquido están muy aferradas a las superficies y no responden a los campos de perturbación aplicados (figura 5). En estos casos, la energía superficial puede considerarse como una constante y las interacciones con las superficies no son consideradas en las ecuaciones dinámicas que describen los efectos inducidos por el campo. Por otra parte, si las moléculas no están fuertemente ancladas a la frontera (condición de anclaje débil, figura 6), un campo aplicado puede perturbar la orientación de las moléculas en la frontera. En este caso, una descripción cuantitativa de la dinámica de los efectos inducidos por los campos externos debe dar cuenta de los términos de energía superficial.

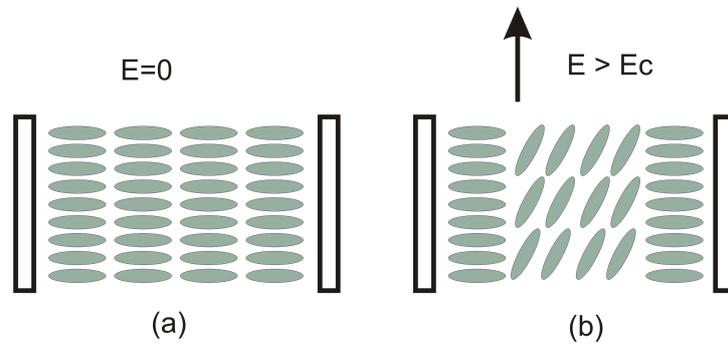


Figura 5: cristal liquido nemático alineado en forma homeotrópica con condición de anclaje fuerte, (a) campo externo apagado y (b) campo externo encendido

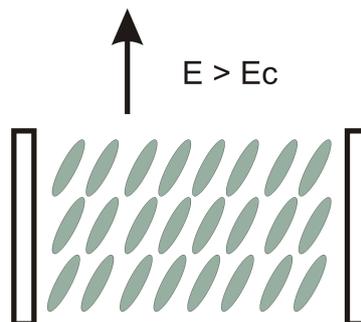


Figura 6: cristal liquido nemático sometido a la condición de anclaje débil.

## 1.8. Campo molecular

Para obtener las condiciones de equilibrio en el volumen se debe minimizar la energía de distorsión total ( $F_T = \int F_d dV$ ) respecto de todas las variaciones del director  $\hat{n}$ . De la ecuación (6) para la energía libre, se puede obtener el correspondiente campo molecular  $\vec{f}$  utilizando las ecuaciones de Lagrange [12, 13],

$$\delta F_T = \int d\vec{r} \frac{1}{2} \lambda(\vec{r}) \delta(\vec{n}^2) = \int d\vec{r} \lambda(\vec{r}) \vec{n} \cdot \delta\vec{n}(\vec{r}). \quad (9)$$

donde  $\lambda(\vec{r})$  es una función arbitraria de  $\vec{r}$  y  $\delta\vec{n}$  es una variación arbitraria del director.

Aplicando sobre la ecuación (6) y considerando solo pequeñas variaciones  $\delta\vec{n}$  en todos los puntos, se tiene:

$$\delta F_T = \int \left\{ \frac{\partial F_d}{\partial n_\beta} \delta n_\beta + \frac{\partial F_d}{\partial g_{\alpha\beta}} \partial_\alpha (\delta n_\beta) \right\} dV. \quad (10)$$

Integrando el segundo término por partes y despreciando los términos superficiales, se obtiene,

$$\delta F_T = \int \left\{ \frac{\partial F_d}{\partial n_\beta} + \partial_\alpha \left( \frac{\partial F_d}{\partial g_{\alpha\beta}} \right) \right\} \delta n_\beta dV. \quad (11)$$

Insertando esto en la ecuación (9), y tomando en cuenta que las ecuaciones de Lagrange sean satisfechas para cualquier función  $\delta\vec{n}(\vec{r})$  se alcanza la condición de equilibrio

$$\vec{f}_\beta = -\frac{\partial F_d}{\partial n_\beta} + \partial_\alpha \left( \frac{\partial F_d}{\partial g_{\alpha\beta}} \right) = -\lambda(\vec{r}) n_\beta \quad (12)$$

donde

$$g_{\alpha\beta} = \frac{\partial n_\alpha}{\partial x_\beta}. \quad (13)$$

En la Ecuación (12),  $\vec{f}$  se conoce como campo molecular y establece que, en la condición de equilibrio, el director debe ser paralelo al campo molecular en cada punto (de esta manera se prescinde de la función arbitraria  $\lambda(\vec{r})$ ). Mas explícitamente, la ecuación (12) da el campo molecular total asociado a las deformaciones tipo splay, twist y bend,

$$\vec{f} = \vec{f}_1 + \vec{f}_2 + \vec{f}_3 \quad (14)$$

donde

$$splay : \vec{f}_1 = K_1 \nabla (\nabla \cdot \hat{n}), \quad (15)$$

$$twist : \vec{f}_2 = -K_2 [A \nabla \times \hat{n} + \nabla \times (A \hat{n})], \quad (16)$$

$$bend : \vec{f}_3 = K_3 [B \times (\nabla \times \hat{n}) + \nabla \times (\hat{n} \times B)], \quad (17)$$

con  $A = \hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n})$  y  $B = \hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})$ .

## 1.9. Campo eléctrico.

La aplicación de un campo eléctrico  $\vec{E}$  a una muestra de cristal líquido produce un momento dipolar por unidad de volumen llamado polarización, que se denota por  $\vec{P}$ . Por simplicidad se supone que  $\hat{n}$  se alinea en forma paralela al eje  $z$  en un sistema de coordenadas cartesianas, es decir,  $\hat{n} = \hat{n}_0 = (0, 0, 1)$ . La anisotropía del cristal líquido en general, fuerza a  $\vec{E}$  y a  $\vec{P}$  a tener direcciones diferentes. Ellos están relacionados por la susceptibilidad eléctrica tensorial  $\chi_e$  por medio de la ecuación [13, 14]

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E}, \quad \chi_e = \begin{bmatrix} \chi_{e\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{e\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{e\parallel} \end{bmatrix} \quad (18)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $\varepsilon_0 \approx 8,854 \times 10^{-12} Fm^{-1}$ . Las cantidades  $\chi_{e\parallel}$  y  $\chi_{e\perp}$  denotan la susceptibilidad eléctrica paralela y perpendicular al director, respectivamente.

El desplazamiento eléctrico

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (19)$$

resulta, por la ecuación (18):

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}, \quad \varepsilon = I + \chi_e \quad (20)$$

donde  $I$  es el tensor identidad y  $\varepsilon$  es llamado tensor dieléctrico, el cual se puede escribir como

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (21)$$

donde,

$$\varepsilon_{\parallel} = 1 + \chi_{e\parallel}, \quad (22)$$

$$\varepsilon_{\perp} = 1 + \chi_{e\perp}. \quad (23)$$

Los coeficientes  $\varepsilon_{\parallel}$  y  $\varepsilon_{\perp}$  denotan la permitividad dieléctrica (relativa), también llamada constante dieléctrica, correspondientes a los casos en que el campo y el director son paralelos y perpendiculares, respectivamente. En términos de  $\hat{n}_0$ , es fácil de comprobar que (20) es equivalente a

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} \vec{E} + \varepsilon_0 \varepsilon_a \left( \hat{n}_0 \cdot \vec{E} \right) \hat{n}_0 \quad (24)$$

donde,

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}. \quad (25)$$

Cambiando a un marco cartesiano adecuado:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} \vec{E} + \varepsilon_0 \varepsilon_a \left( \hat{n} \cdot \vec{E} \right) \hat{n}. \quad (26)$$

La cantidad  $\varepsilon_a$  se llama anisotropía dieléctrica del cristal líquido, siendo  $\Delta\varepsilon$  otra posible notación frecuente para la misma cantidad. En la formulación anterior las constantes dieléctricas  $\varepsilon_{\parallel}$ ,  $\varepsilon_{\perp}$  y la anisotropía dieléctrica  $\varepsilon_a$  son adimensionales, ya que se miden en relación a  $\varepsilon_0$ . Los valores de  $\varepsilon_a$  pueden ser negativos o positivos, dependiendo de las características particulares de cada compuesto. Los valores típicos de estas constantes para el MBBA, por ejemplo, en la fase nemática a 25 °C son  $\varepsilon_{\parallel} = 4,7$ ,  $\varepsilon_{\perp} = 5,4$ , de donde  $\varepsilon_a = -0,7$  [15]. Los valores de la anisotropía dieléctrica del 5CB en la fase nemática, la cual existe entre los 24 y los 34 °C, se encuentran en el rango de  $\varepsilon_a \approx 8$  a 11: por ejemplo,  $\varepsilon_a = 9,8$  a 29,7 °C [16]. Cuando  $\varepsilon_a > 0$  el director tiende a tomar una orientación paralela al campo y cuando  $\varepsilon_a < 0$  su orientación preferente es perpendicular al campo.

La densidad total de energía eléctrica,  $F_{elec}$ , originada cuando un voltaje fijo se aplica y se mantiene, está dada por

$$F_{elec} = - \int D \cdot dE, \quad (27)$$

A partir de la ecuación (26) se obtiene:

$$F_{elec} = -\frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} E^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_a \left( \hat{n} \cdot \vec{E} \right)^2, \quad (28)$$

donde  $E^2 = |\vec{E}|^2$ . El término  $-1/2\varepsilon_0\varepsilon_a E^2$  es independiente de la orientación del director  $\hat{n}$ , por lo que generalmente es omitido. El último término de la ecuación (28), para compuestos con  $\varepsilon_a > 0$ , es claramente minimizado cuando  $\hat{n}$  y  $\vec{E}$  son paralelos. Por el contrario, en compuestos con  $\varepsilon_a < 0$  se minimiza cuando  $\hat{n}$  es perpendicular a  $\vec{E}$ .

La forma comúnmente adoptada para la densidad de energía eléctrica utilizada en los cálculos, es

$$F_{elec} = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_a \left(\hat{n} \cdot \vec{E}\right)^2. \quad (29)$$

El campo eléctrico  $\vec{E}$  y el desplazamiento eléctrico  $\vec{D}$  deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell. El campo eléctrico puede ser influenciado en una muestra de cristal líquido debido a la presencia de una polarización. El campo eléctrico  $\vec{E}$  generalmente no es constante, incluso en las orientaciones simples, y está sujeto a ecuaciones de Maxwell reducidas:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad (30)$$

cuando se supone que no hay carga presente. Sin embargo, como una primera aproximación básica, se supone que el campo eléctrico no está influenciado por el cristal líquido. En este caso  $\vec{E}$  deben cumplir

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad \nabla \times \vec{E} = 0, \quad (31)$$

es decir, se supone  $\varepsilon_a$  pequeño. Teniendo en cuenta dicha aproximación, estas ecuaciones se cumplen para campos constantes en la mayoría de las muestras con alineamiento plano.

## 1.10. Campo magnético.

La mayoría de las moléculas orgánicas son diamagnéticas. En el caso de moléculas que poseen anillos bencénicos, por ejemplo el caso del 5CB, la aplicación de un campo magnético en forma normal al plano del anillo induce una corriente en el anillo que tiende a reducir las líneas de campo que lo atraviesan, lo que resulta en un incremento en la energía del sistema. En el caso contrario, cuando se aplica el campo en una dirección paralela al plano que contiene al anillo, no se induce una corriente y no se deforman las líneas de campo, por que en esta situación la energía del sistema no se incrementa. Por esta razón los anillos bencénicos de las moléculas tienden a orientarse de modo tal que la dirección del campo aplicado  $\vec{H}$  sea paralela al plano del

anillo [14, 17].

La aplicación de un campo magnético  $\vec{H}$  en una muestra de cristal líquido, induce una magnetización  $\vec{M}$  debido a los débiles momentos magnéticos dipolares impuestos en la alineación molecular por el campo mismo. La magnetización inducida satisface

$$\vec{M} = \chi_{\parallel} \vec{H}, \quad \text{si } \vec{H} \text{ es paralelo a } \hat{n}, \quad (32)$$

ó

$$\vec{M} = \chi_{\perp} \vec{H}, \quad \text{si } \vec{H} \text{ es perpendicular a } \hat{n} \quad (33)$$

donde los coeficientes  $\chi_{m\parallel}$  y  $\chi_{m\perp}$  denotan las susceptibilidades diamagnéticas cuando el campo y el director son paralelos y perpendiculares, respectivamente. En relación con la orientación del director  $\hat{n}$ , podemos escribir, por consideraciones geométricas,  $H = H_{\parallel} + H_{\perp}$  con

$$H_{\parallel} = (\hat{n} \cdot \vec{H}) \hat{n}, \quad (34)$$

$$H_{\perp} = H - H_{\parallel} = \vec{H} - (\hat{n} \cdot \vec{H}) \hat{n}. \quad (35)$$

Suponiendo una dependencia lineal sobre el campo y teniendo en cuenta las simetrías de la fase nemática, cuando  $\vec{H}$  tiene un ángulo arbitrario con  $\hat{n}$ , la magnetización definida por  $\vec{M} = \chi_{m\parallel} \vec{H} + \chi_{m\perp} \vec{H}$  se convierte en

$$\vec{M} = \chi_{m\perp} \vec{H} + (\chi_{m\parallel} - \chi_{m\perp}) (\hat{n} \cdot \vec{H}) \hat{n}. \quad (36)$$

La inducción magnética  $\vec{B}$ , que juega un papel similar al del desplazamiento eléctrico  $\vec{D}$  en la construcción de la densidad de energía eléctrica, se define por

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}), \quad (37)$$

donde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{Hm}^{-1}$  es la permeabilidad del vacío. Insertando la magnetización (36) en (37) se puede escribir:

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_{\perp} \vec{H} + \mu_0 \Delta\chi (\hat{n} \cdot \vec{H}) \hat{n}. \quad (38)$$

Esta notación es análoga a la utilizada para la descripción del campo eléctrico, a saber:

$$\mu_{\perp} = 1 + \chi_{m\perp}, \quad (39)$$

$$\mu_{\parallel} = 1 + \chi_{m\parallel}, \quad (40)$$

$$\Delta\chi = \mu_{\parallel} - \mu_{\perp} = \chi_{m\parallel} - \chi_{m\perp}. \quad (41)$$

La cantidad adimensional  $\Delta\chi = \chi_{m\parallel} - \chi_{m\perp}$  se llama la anisotropía magnética y es en general positiva y del orden de  $10^{-6}$  (cuando se describe en unidades del *SI*). En los compuestos colestéricos la anisotropía magnética suele ser negativa, y de una magnitud menor que en compuestos nemáticos convencionales, por lo general  $|\Delta\chi|$  es del orden de  $10^{-8}$ . Análogo al caso del campo eléctrico, cuando  $\Delta\chi > 0$  el director se orienta en forma paralela al campo magnético y cuando  $\Delta\chi < 0$  su orientación es perpendicular al campo.

La densidad de energía magnética está dada por

$$F_{mag} = -\frac{1}{2}\vec{B} \cdot \vec{H} = -\frac{1}{2}\mu_0\mu_{\perp}H^2 = -\frac{1}{2}\mu_0\Delta\chi \left(\hat{n} \cdot \vec{H}\right)^2, \quad (42)$$

donde  $H = |\vec{H}|$ . La contribución  $-1/2\mu_0\mu_{\perp}H^2$  es independiente de la orientación de  $\hat{n}$ , por lo que a menudo se omite. Cuando  $\Delta\chi > 0$ , el último término de la energía magnética en la ecuación anterior es minimizado cuando  $\hat{n}$  y  $\vec{H}$  son paralelos, lo que refleja la interpretación mencionada de  $\Delta\chi$  para el caso eléctrico. Es igualmente observable que este término se minimiza para  $\Delta\chi < 0$  cuando  $\hat{n}$  y  $\vec{H}$  son perpendiculares. Por esto, la densidad de energía magnética empleada en los cálculos relativos a muestras finitas en la fase nemática suele considerarse

$$F_{mag} = -\frac{1}{2}\mu_0\Delta\chi \left(\hat{n} \cdot \vec{H}\right)^2. \quad (43)$$

Sin embargo, en algunos problemas, sobre todo las relacionadas con las muestras semi infinitas, a veces es mas útil emplear a la expresión (39) en la ecuación (42) y añadir la contribución  $-1/2 \mu_0\mu_{\parallel}H^2$  (que es independiente de la orientación de el director) en lugar de despreciar  $-1/2 \mu_0\mu_{\perp}H^2$ . Esto da lugar a la expresión

$$F_{mag} = -\frac{1}{2}\mu_0\Delta\chi \left(H^2 - \left(\hat{n} \cdot \vec{H}\right)^2\right). \quad (44)$$

Por supuesto, las ecuaciones de equilibrio no se verán afectadas, pero la trazabilidad de las soluciones y sus energías para condiciones de contorno adecuadas del director a menudo pueden mejorarse. Nótese la similitud entre

las ecuaciones (29) y (44).

En general, la inducción magnética  $\vec{B}$  y el campo magnético  $\vec{H}$  deberán cumplir las correspondientes ecuaciones de campo de Maxwell

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad \nabla \times \vec{H} = 0. \quad (45)$$

Sin embargo, en los cristales líquidos se sabe por experimentos que en situaciones de equilibrio los campos magnéticos aplicados a través de las muestras no se ven prácticamente afectado por la presencia del cristal líquido. Esta situación esta generalmente en contraste con la situación correspondiente a los campos eléctricos. Esto lleva a la suposición que, cuando  $\Delta\chi$  es pequeño,  $\vec{B}$  puede considerarse como paralelo al campo magnético  $\vec{H}$  al considerar las ecuaciones de Maxwell. Por lo tanto las condiciones en (45) a menudo se sustituyen por las dos ecuaciones

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \quad \nabla \times \vec{H} = 0. \quad (46)$$

En la mayoría de las muestras con alineamiento plano estas ecuaciones son fáciles de satisfacer por campos constantes. Sin embargo, se debe tener cuidado cuando las muestras no son planas y se debe comprobar que  $\vec{H}$  satisface las ecuaciones (46). Estas circunstancias pueden surgir, por ejemplo, en una muestra cilíndrica confinada entre dos cilindros circulares coaxiales en un campo radial o azimutal  $\vec{H}$ .

### 1.11. Campo acústico.

La aplicación de un campo acústico en un medio puede generar la propagación de dos tipos de ondas acústicas: ondas longitudinales y transversales (o de corte) [18]. La diferencia entre estos tipos de ondas es la dirección relativa de oscilación de las partículas respecto de la dirección de propagación de la onda. En el caso de ondas longitudinales, la dirección de oscilación de las partículas y la dirección de propagación de la onda coinciden, mientras que en el caso de ondas transversales son perpendiculares.

En cristales líquidos, las ondas transversales decaen rápidamente debido a la existencia de modos sobreamortiguados. Caso contrario es el de las ondas longitudinales las cuales se propagan fácilmente en cristales líquidos, especialmente para excitaciones acústicas de bajas frecuencias.

Una onda de sonido genera localmente en el medio un gradiente de presión. La radiación de presión y otras tensiones de segundo orden, promediadas en el tiempo, son proporcionales a la intensidad del campo acústico (en contraste con las tensiones de primer orden que varían de acuerdo a la amplitud de la onda y cuyo promedio temporal es siempre cero). En medios isotrópicos, ni el sonido ni las ondas de corte producen tensiones de segundo orden perpendiculares al vector de onda. Las fuerzas de segundo orden transversales son posibles en sólidos anisotrópicos pero difícilmente detectables. La situación es realmente diferente para la fase nemática de los cristales líquidos. Estos combinan la anisotropía y la fluidez, permitiendo así el movimiento transversal.

Trabajos pioneros [19, 20] revelaron que las variaciones de presión provocadas por un campo acústico inducen una reorientación molecular en la fase nemática. Esta interacción tiende a alinear director en forma perpendicular al vector de onda del campo acústico.

La energía de interacción entre el campo acústico y el director esta dado por [21, 22, 23]:

$$F_a = \frac{1}{2}a^2 \left( \vec{k} \cdot \hat{n} \right)^2 \quad \text{con} \quad a^2 = \frac{\xi_n I \rho}{v^3}, \quad (47)$$

donde  $\vec{k}$  es el vector de onda acústico,  $I$  es la intensidad del campo acústico aplicado,  $\rho$  la densidad promedio del medio de propagación,  $v$  la velocidad en el medio y  $\xi_n$  es la constante de acoplamiento entre el director y los gradientes de densidad inducidos por la perturbación acústica. Nótese la similitud de la ecuación (47) con las ecuaciones (29) y (44).

La forma de la interacción acústica, según la ecuación (47), es análoga a las expresiones correspondientes a las interacciones con campos eléctricos y magnéticos. Por lo tanto, el fenómeno de reorientación molecular inducida acústicamente comparte características con los observados en los casos eléctrico y magnético.

En el Apéndice se amplía sobre este tipo de interacción acústica y se discute en detalle la extensión a la fase esméctica A.

## 1.12. Flujo - Hidrodinámica.

La principal característica que distingue a los cristales líquidos en sus mesofases ordenadas (por ejemplo, la fase nemática) de fluidos ordinarios, es que sus propiedades físicas dependen de la orientación del director  $\hat{n}$  [18]. Estos procesos de flujo y orientación están necesariamente acoplados, salvo en casos muy excepcionales (por ejemplo, la deformación de tipo twist pura).

Para líquidos isotrópicos, el estudio de los fenómenos hidrodinámicos requiere considerar cinco variables relacionadas con las leyes de conservación. Estas variables son, la densidad  $\rho$ , las tres componentes del vector del momento lineal  $m\vec{v}$ , y la densidad de energía  $E$ . Cuando la carga eléctrica forma parte de la descripción del sistema, la conservación de la carga se debe tomar en cuenta y se trabaja en lo que se conoce como ámbito de la *electrohidrodinámica*.

Comparados con los líquidos isotrópicos, los cristales líquidos poseen una simetría reducida. Por lo tanto, los estudios de la hidrodinámica en estos últimos, involucran un conjunto de parámetros mas amplio que en el caso de líquidos isotrópicos.

## 1.13. Diferencia entre la hidrodinámica de líquidos isotrópicos ordinarios y de un nemático.

Se considera un volumen elemental  $dV = dx dy dz$  de un fluido en movimiento en el espacio como se muestra en la Figura 7. Los siguientes parámetros son necesarios para describir su dinámica: vector de posición  $\vec{r}$ , velocidad  $\vec{v}(\vec{r}, t)$ , densidad  $\rho(\vec{r}, t)$ , presión  $p(\vec{r}, t)$  y las fuerzas en general  $f(\vec{r}, t)$  [24].

Una descripción completa del sistema requiere considerar la variación de la presión en el espacio y en el tiempo. Es posible aproximar al sistema considerando una densidad donde el espacio y el tiempo están desacoplados. En ese caso tenemos:

$$\rho(\vec{r}, t) = cte. \quad (48)$$

Para todos los líquidos, de hecho para todas las partículas de gas o de cargas en movimiento, la ecuación de continuidad se mantiene válida:

$$\nabla \cdot \rho \vec{v}_p = -\frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (49)$$

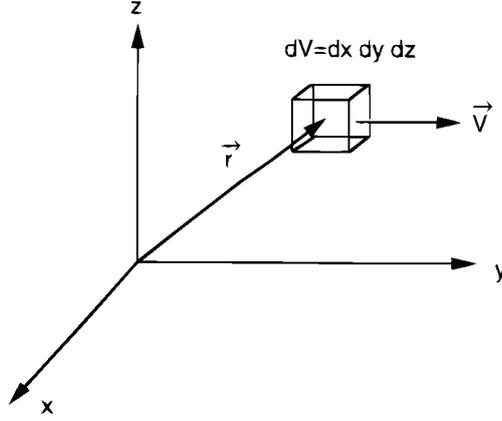


Figura 7: elemento de volumen de un fluido moviéndose en el espacio con una velocidad  $\vec{v}(\vec{r}, t)$

En esta expresión  $\vec{v}_p(\vec{r}, t)$  es la velocidad medida en un punto fijo en el espacio.

La ecuación (49) establece que la variación total de  $\vec{v}_p(\vec{r}, t)$  sobre la superficie de un volumen envolvente es igual a la tasa de disminución de la densidad. Puesto que  $\partial\rho/\partial t = 0$ , de la ecuación (49) se tiene:

$$\nabla \cdot \vec{v}_p = 0. \quad (50)$$

La ecuación del movimiento que describe la aceleración  $d\vec{v}/dt$  de los elementos del fluido es simplemente la ley de Newton:

$$\rho \frac{d\vec{v}_p}{dt} = -\nabla p + \vec{f}, \quad (51)$$

donde  $p$  es la presión y  $\vec{f}$  la fuerza sobre el elemento de volumen.

Los estudios de la hidrodinámica de los líquidos están concentrados en la ecuación de movimiento. Para ello se deben conocer los diversos orígenes y mecanismos de fuerzas que actúan sobre los elementos del fluido. El cambio de velocidad  $d\vec{v}_p$  en un tiempo  $dt$  consiste de dos partes: una de ellas  $(\partial\vec{v}_p/\partial t) dt$ , la cual es tomada en un punto fijo, y la otra parte es debida a las partículas que arriban a este punto desde regiones vecinas ubicadas a una distancia  $d\vec{r} = dx\vec{i} + dy\vec{j} + dz\vec{k}$ . Este término también es llamado término convectivo:

$$dx \left( \frac{\partial \vec{v}_p}{\partial x} \right) + dy \left( \frac{\partial \vec{v}_p}{\partial y} \right) + dz \left( \frac{\partial \vec{v}_p}{\partial z} \right) = (d\vec{r} \cdot \nabla) \vec{v}_p.$$

Por lo tanto, la variación de la velocidad en el punto  $\vec{r}$  satisface,

$$\frac{d\vec{v}_p}{dt} = \frac{\partial \vec{v}_p}{\partial t} + (\nabla \cdot \vec{v}_p) \vec{v}_p. \quad (52)$$

Si a la fuerza en el lado derecho de la ecuación (51) que representa la acción de fuerzas de diferentes orígenes, por ejemplo, las debidas a campos externos  $\vec{f}_{ext}$  como pueden ser los campos, eléctricos, magnéticos, ópticos, gravitacionales, etc. se suma una fuerza viscosa  $\vec{f}_{vis}$ , la ecuación de movimiento estará dada por

$$\rho \left[ \frac{\partial \vec{v}_p}{\partial t} + (\nabla \cdot \vec{v}_p) \vec{v}_p \right] = -\nabla \rho + \vec{f}_{ext} + \vec{f}_{vis}. \quad (53)$$

La fuerza viscosa  $\vec{f}_{vis}$  es la derivada espacial de una cantidad que tiene la unidades de presión (es decir, fuerza por unidad de área). Tal cantidad se denomina el tensor de tensión  $\sigma$  (es decir, la fuerza ejercida por el gradiente de la presión). Por ejemplo, la componente  $\alpha$  de  $\vec{f}$  se expresa como

$$f_\alpha = \frac{\partial}{\partial x_\beta} \sigma_{\alpha\beta}. \quad (54)$$

En consecuencia, la ecuación (53) se puede reescribir como

$$\rho \left[ \frac{\partial v_\alpha}{\partial t} + v_\beta \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \right] = -\frac{\partial p}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta}, \quad (55)$$

donde la suma sobre índices repetidos está implícita. En consideración del hecho de que no existe una fuerza que actúe cuando la velocidad del fluido es una constante, el tensor de tensión se toma como lineal en los gradientes de la velocidad, es decir,

$$\sigma_{\alpha\beta} = \eta \left( \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \right). \quad (56)$$

La constante de proporcionalidad en la Ecuación (56) es el coeficiente de viscosidad (en unidades de  $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Nótese que para un fluido sometido a una rotación uniforme  $w_0$  (es decir,  $\vec{v} = \vec{w}_0 \times \vec{r}$ ), se tiene  $\partial v_\beta / \partial x_\alpha = -\partial v_\alpha / \partial x_\beta$ , lo que significa  $\sigma_{\alpha\beta} = 0$ .

La ecuación (55) junto con la ecuación (56) constituyen la base para el estudio de la hidrodinámica de un fluido isotrópico. Se puede observar que

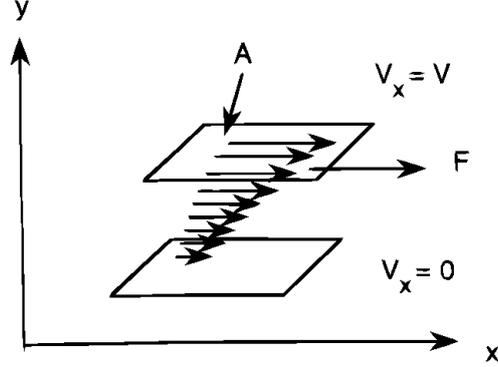


Figura 8: tensión actuando en un elemento de volumen fluido.

la viscosidad para  $\vec{f}_{vis}$  es una derivada espacial del tensor de tensiones, que a su vez es una derivada espacial de la velocidad ( $\vec{f}_{vis}$  tiene la forma  $\eta \nabla^2 \vec{v}$ ). La ecuación (53) por lo tanto se puede escribir como:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\nabla \cdot \vec{v}) \vec{v} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \frac{\eta \nabla^2 \vec{v}}{\rho} + \frac{\vec{f}_{ext}}{\rho}, \quad (57)$$

que normalmente se conoce como las ecuaciones de Navier - Stokes para un fluido incompresible.

El marco teórico general para la descripción de la hidrodinámica de los cristales líquidos ha sido desarrollado principalmente por Leslie [25] y Ericksen [26]. Sus enfoques explican que el tensor de tensiones no sólo depende de los gradientes de velocidad, sino también en la orientación y la rotación del director. En consecuencia, el tensor de tensión está dado por:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} = & \alpha_1 n_\gamma n_\delta A_{\gamma\delta} n_\alpha n_\beta + \alpha_2 n_\alpha n_\beta + \alpha_3 n_\beta n_\alpha + \alpha_4 A_{\alpha\beta} \\ & + \alpha_5 n_\gamma A_{\gamma\beta} + \alpha_6 n_\beta n_\gamma A_{\gamma\alpha}, \end{aligned} \quad (58)$$

donde las cantidades  $A_{\alpha\beta}$  se definen por:

$$A_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \right]. \quad (59)$$

Los términos del lado derecho de la ecuación (58) se refieren a la orientación director, excepto el cuarto término,  $\alpha_4 A_{\alpha\beta}$ . Este es el término mismo que el de un fluido isotrópico, tomando  $\alpha_4 = 2\eta$ . En este formalismo, hay seis

coeficientes llamados coeficientes de Leslie,  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_6$ , tienen dimensiones de viscosidad. Fue demostrado por Parodi [27] que

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5, \quad (60)$$

por lo que hay realmente cinco coeficientes independientes.

### 1.14. Flujo acoplado a la reorientación del director.

En medios anisotrópicos, la reorientación del director a menudo acompaña al flujo de materia y viceversa. En lugar de las ecuaciones de conservación para el momento lineal del director, se emplea la conservación del momento angular. La teoría no solo tiene en cuenta los gradientes de velocidad sino también la orientación del director  $\hat{n}$  y la rotación relativa  $\vec{N}$ . En otras palabras  $\vec{N}$  es la razón de cambio del director respecto al fluido inmóvil, cuya expresión es,

$$\vec{N} = \frac{d\hat{n}}{dt} - [\hat{\omega} \times \hat{n}], \quad (61)$$

donde  $\hat{\omega}$  es la velocidad angular del líquido.

La ecuación de movimiento del director de una fase nemática difiere considerablemente de las ecuaciones válidas para líquidos isotrópicos. En este caso se tiene

$$I \frac{d\Omega}{dt} = [\hat{n} \times \vec{f}] - \vec{\Gamma}, \quad (62)$$

donde  $I$  es el momento de inercia del director,  $\Omega$  es el momento angular total,  $d\hat{n}/dt = (\Omega \times \hat{n})$ . El primer término del lado derecho de la ecuación (62) describe el torque ejercido sobre el director debido a los campos externos y las fuerzas elásticas del medio resumidas en el campo molecular  $\vec{f}$ . El vector  $\vec{\Gamma}$  describe el torque de fricción consistente de dos partes, una relacionada con la velocidad relativa del líquido ( $\vec{N}$ ), y otra asociada al gradiente de velocidad (o tensor de corte) dado por la ecuación (59)

$$\vec{\Gamma} = \hat{n} \times [\gamma_1 \vec{N} + \gamma_2 \hat{A} \hat{n}]. \quad (63)$$

En la ecuación (63),  $\hat{A}$  es el gradiente de velocidad tensorial definida por la ecuación (59). Los coeficientes de viscosidad de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  están relacionadas con los coeficientes de Leslie  $\alpha_i$  de la siguiente manera,

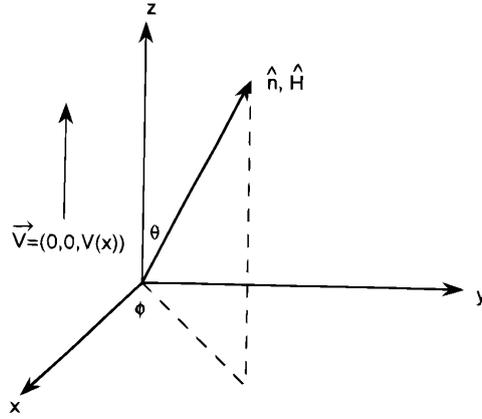


Figura 9: Flujo en presencia de un campo magnético.

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2 \quad (64)$$

$$\gamma_2 = \alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5, \quad (65)$$

considerando la configuración del flujo mostrado en la figura 9. Sin campo externo y estableciendo  $\phi = 0$ , se tiene

$$\vec{v} = [0, 0, v(x)] \quad (66)$$

$$\hat{n} = [\sin \theta, 0, \cos \theta] \quad (67)$$

$$A_{xz} = \frac{1}{2} \frac{dv}{dx} \quad (68)$$

$$N_z = \omega_y n_x = -A_{xz} n_x \quad (69)$$

$$N_x = -\omega_y n_z = A_{xz} n_z. \quad (70)$$

De la ecuación (63) el torque viscoso a lo largo de la dirección  $y$  es dado por

$$\begin{aligned}
\Gamma_{vis} &= -\gamma_1 (n_z N_x - n_x N_z) - \gamma_2 (n_z n_\mu A_{\mu x} - n_x n_\mu A_{\mu z}) & (71) \\
&= -\frac{1}{2} \frac{dv}{dx} [\gamma_1 + \gamma_2 (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)] . \\
&= -\frac{dv}{dx} [\alpha_3 \cos^2 \theta - \alpha_2 \sin^2 \theta] .
\end{aligned}$$

En el estado estacionario, en el cual el torque de corte desaparece, una orientación estable del director es inducida por el flujo, con un ángulo  $\theta_{flow}$  dado por

$$\cos 2\theta_{flow} = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (72)$$

Concluimos de este capítulo que en un nemático, la reorientación inducida del director (por ejemplo por la acción de un campo externo) puede generar un flujo. Análogamente, si un flujo es generado en el sistema sea por convección o inducido por una inestabilidad electrohidrodinámica, dicho flujo podrá ocasionar una reorientación del director.

Otro aspecto a destacar es la equivalencia entre las acciones de reorientación que ejercen sobre el director los campos eléctricos, magnéticos y acústicos.

## Capítulo II

### 2. Inestabilidades inducidas en cristales líquidos.

Un sistema apartado de su estado de equilibrio, debido a la acción de una perturbación externa, tiene la posibilidad de presentar una respuesta que resulte en la formación de estructuras espaciales periódicas. Si la perturbación externa consiste en condiciones de no-equilibrio constantes, las inestabilidades inducidas en el sistema pueden dar origen a estructuras espaciales estacionarias [1].

Desde un punto de vista simplificado, se espera la observación de un patrón periódico cuando un parámetro de control  $U$ , directamente relacionado a la perturbación externa, supere determinado valor umbral  $U_c$  para el cual una inestabilidad, con un vector de onda  $q_0$  y una frecuencia  $\omega_0$  asociados a las características físicas del sistema, se vuelve macroscópicamente observable. En función de esto se pueden encontrar tres tipos de inestabilidades básicas:

- I Periódicas en el espacio y estacionarias en el tiempo ( $q_0 \neq 0$  y  $\omega_0 = 0$ ) que inducen patrones caracterizados por un vector de onda  $\vec{q}$ .
- II Uniformes en el espacio y periódicas en el tiempo ( $q_0 = 0$  y  $\omega_0 \neq 0$ ) estas inestabilidades no conducen a la formación de un patrón espacial solo a una oscilación periódica uniforme a una frecuencia  $\omega$  que depende de  $R$ .
- III Periódicas en el espacio y en el tiempo ( $q_0 \neq 0$  y  $\omega_0 \neq 0$ ) induciendo la formación de patrones periódicos que se desplazan en el espacio con una relación de dispersión  $\omega(q)$ .

En cristales líquidos, las inestabilidades asociadas con la formación de patrones han sido ampliamente estudiadas mediante el empleo de diferentes tipos de perturbaciones externas, por ejemplo, campos magnéticos [28, 29, 30], eléctricos [31, 4, 6, 32, 9] y acústicos [33, 34, 35]. A continuación se detallan algunas inestabilidades que conducen a la formación de patrones en cristales líquidos.

## 2.1. Inestabilidades acústicas.

Las inestabilidades inducidas en cristales líquidos nemáticos, mediante la aplicación de un campo acústico están, en general, asociadas con flujos de materia inducidos por gradientes de presión. Estos gradientes de presión son originados, por ejemplo en celdas, debido a las oscilaciones de las paredes. Sripaipan et al. emplearon un cristal líquido (MBBA) en su fase nemática colocado en celdas de diferentes espesores (entre 25 y 77  $\mu m$ ) a las que aplicaron un campo acústico con diferentes frecuencias (640  $kHz$  a 1,33  $MHz$ ) [36]. El campo acústico fue aplicado mediante un transductor. Reportaron la observación de patrones de franjas, claras y oscuras, paralelas a la orientación inicial del director (figura10). La longitud de onda de los patrones

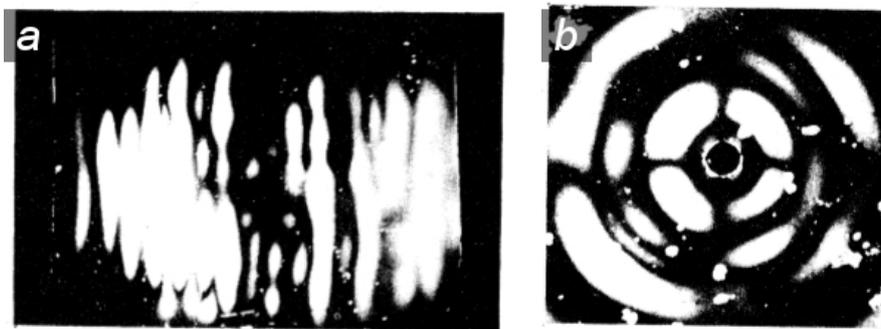


Figura 10: Patrones obtenidos mediante el empleo de campos acústicos [36] (a) estructuras elongadas (área de la imagen  $\sim 150 mm^2$ ), (b) estructuras formadas alrededor de una burbuja de aire (área de la imagen  $\sim 150 mm^2$ ).

mostró una dependencia con el inverso de la frecuencia. Se adjudica el origen de los patrones al establecimiento de una onda estacionaria debida a la oscilación en la dirección horizontal de los gradientes de presión.

Miyano et al. emplearon un transductor interdigitado para aplicar el campo acústico sobre el cristal líquido (MBBA) colocado en celdas (entre 20 y 50  $\mu m$ ) [33]. El arreglo experimental permite que el vector de propagación del campo acústico sea paralelo a las paredes de la celda. La frecuencia usada fue de 12,3  $MHz$ . Los patrones observados fueron franjas brillantes y oscuras alternadas perpendiculares a la dirección de propagación de la perturbación acústica (figura 11). En este caso no se observa un valor umbral definido para la aparición de los patrones. El origen de la inestabilidad también es adjudicado al flujo de materia inducido. El flujo de materia es periódico a lo largo de la dirección del vector de onda. Se reporta una longitud de onda de



Figura 11: Patrones obtenidos mediante el empleo de campos acústicos [33]. El tamaño del área en la imagen es  $\sim 150 \times 125 \mu m$ .

$10 - 20 \mu m$  para celdas de  $30 \mu m$  de espesor.

## 2.2. Inestabilidades magnéticas.

En el estado mas bajo de energía mecánica, la orientación de las moléculas en un cristal líquido es uniforme. En términos generales, la aplicación de un campo magnético, con un valor por encima de un valor crítico necesario para inducir una reorientación molecular, genera un alineamiento relativamente homogéneo. En la mayoría de los compuestos líquidocristalinos la anisotropía de la susceptibilidad magnética es tal que, el director de la mesofase se orienta en forma paralela a la dirección del campo magnético aplicado. Un fenómeno de interés sucede cuando se induce a que la reorientación del director se realice de forma inhomogénea. Esta reorientación inhomogénea puede lograrse, por ejemplo, mediante una rotación de  $90^\circ$  de la muestra en un campo magnético [37] o por la aplicación repentina de este último [29]. En ambos casos, las estructuras originadas durante la transición de Freedericksz son de carácter transitorio. Estas estructuras consisten en franjas equiespaciadas perpendiculares a la orientación inicial del director (figura 12). Las estructuras están formadas por regiones periódicas donde el director se orienta en direcciones equivalentes pero opuestas. Las reorientaciones inhomogéneas del director están acopladas dinámicamente al flujo de masa. Este flujo de masa, a su vez, refuerza las reorientaciones inhomogéneas debido a la viscosidad anisotrópica de la masofase. El modo hidrodinámico excitado por esta per-

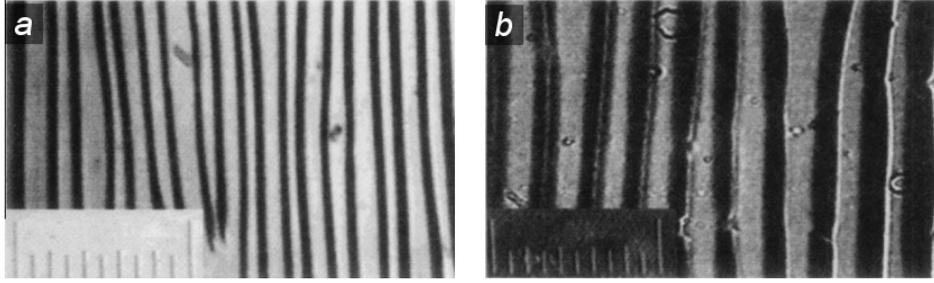


Figura 12: Estructuras transitorias perpendiculares a la orientación inicial del director obtenidas mediante a- aplicando en forma repentina un campo de  $780 \text{ mT}$  a un nemático (PCH5) en una celda de  $100 \mu\text{m}$ . b- girando  $90^\circ$  una celda de  $237 \mu\text{m}$  con un nemático (Mischung 5) en un campo magnético de  $230 \text{ mT}$ . La escala representa  $50 \mu\text{m}$  [30]

turbación esta asociado con la velocidad de respuesta del sistema. Se puede decir entonces que la distorsión periódica del director tiene una respuesta más rápida que la reorientación uniforme. Este comportamiento es debido a que la viscosidad efectiva de la respuesta inhomogénea es menor que la viscosidad de la reorientación uniforme [29, 30]. Esto se aprecia en la razón de crecimiento de las ecuaciones de movimiento linearizadas asociadas a las reorientaciones inhomogéneas,

$$s(\lambda) = \frac{\chi_a H^2 - K_2 (\pi/d)^2 - K_3 (2\pi/\lambda)^2}{\gamma^*}. \quad (73)$$

donde,

$$\gamma^* = \gamma_1 - \alpha_2^2 / [\eta_c + \eta_a (\lambda/2d)^2]. \quad (74)$$

La razón de crecimiento  $s$  es función de la longitud de onda  $\lambda$  de la modulación periódica del director. En las ecuaciones 73 y 74,  $\chi_a$  es la anisotropía magnética,  $H$  es el valor de campo magnético aplicado,  $K_2$  y  $K_3$  las constantes elásticas asociadas con las deformaciones del tipo twist y bend respectivamente,  $d$  es el espesor de la muestra,  $\gamma_1$  es la viscosidad rotacional y  $\eta_a$  y  $\eta_c$  son los coeficientes viscosos de corte. La ecuación 74 representan la viscosidad efectiva para una reorientación inhomogénea con un periodo  $\lambda$  definido. En el caso de una reorientación uniforme ( $\lambda = \infty$ ) la viscosidad efectiva es, simplemente, la viscosidad rotacional  $\gamma_1$ . Por esta razón, la reorientación inhomogénea tiene una razón de crecimiento mayor y suprime la evolución de modos hidrodinámicos más lentos. La relación entre la

longitud de onda del modo con crecimiento más rápido y el campo externo aplicado esta dada por:

$$\left(\frac{B}{B_c}\right)^2 = \left(\frac{1-\alpha}{\eta\alpha}\kappa\right)\left(\frac{2d}{\lambda}\right)^4 + \left(\frac{2\kappa}{\alpha}\right)\left(\frac{2d}{\lambda}\right)^2 + \left(1 + \frac{\kappa\eta}{\alpha}\right) \quad (75)$$

donde  $\alpha = \alpha_2^2/\gamma_1\eta_c$ ,  $\eta = \eta_a/\eta_c$ , y  $\kappa = K_3/K_2$ .  $B_c = (\pi/d)\sqrt{\mu K_2/\chi_a}$  es el campo magnético umbral para una transición de Freedericksz homogénea. De la ecuación 75 se obtiene que la reorientación inhomogénea sucede para valor de campo magnético superiores a un valor umbral dado por:

$$B_s = \sqrt{\left(1 + \frac{\kappa\eta}{\alpha}\right)} B_c. \quad (76)$$

### 2.3. Inestabilidades eléctricas.

Un ejemplo de inestabilidad electroelástica clásica es la observada en el fenómeno de conmutación de un cristal líquido confinado en una celda, fenómeno conocido como transición de Freedericksz. Esta transición es observada en determinadas configuraciones, por ejemplo, cuando un cristal líquido con anisotropía positiva y con una orientación inicial plana u homogénea (las moléculas se encuentran orientadas en forma paralela a las paredes de la celda), es sometido a un campo eléctrico cuya intensidad  $E$  es mayor a determinado valor crítico  $E_c$ . La transición de Freedericksz se debe a una distorsión pura, la orientación del director cambia en una forma puramente estática sin ningún tipo de transferencia de masa. Sin embargo, la reorientación puede no ser homogénea, tal como lo sugieren algunos resultados experimentales [38]. La reorientación molecular tiene lugar debido a la acción desestabilizante del campo eléctrico, el cual actúa sobre las pequeñas fluctuaciones angulares originadas, por ejemplo, por fluctuaciones térmicas.

En el caso de inestabilidades electrohidrodinámicas, los torques ejercidos estabilizan las posibles distorsiones en la orientación molecular. Por ejemplo, celdas con alineamiento plano para materiales con anisotropía dieléctrica negativa ( $\varepsilon_a < 0$ ) y celdas con alineamiento homeotrópico (las moléculas se orientan de forma perpendicular a las paredes de la celda) para materiales con anisotropía positiva ( $\varepsilon_a < 0$ ). Por lo tanto, si la interacción dieléctrica tiende a suprimir el posible origen de las inestabilidades, la conductividad anisotrópica juega un rol importante a la hora de explicar diferentes tipos de inestabilidades observadas. Los casos más representativos de inestabilidades eléctricas que presentan deformaciones periódicas en el espacio, limitándose

solamente a los dominios que aparecen directamente después del estado no perturbado, son los siguientes:

I - Los dominios transversales (respecto al director) de Kapustin- Williams (figura 13) [31]. Ocurren con campos de frecuencia relativamente baja,

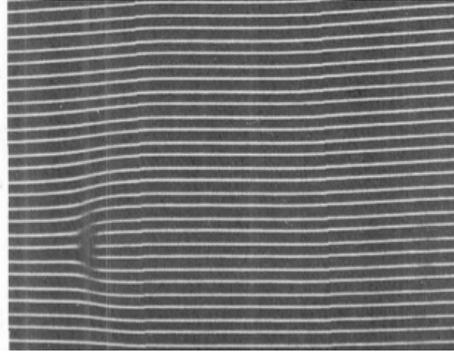


Figura 13: Dominios de Williams en celdas de  $20 \mu m$  con alineamiento homeotrópico [31].

en capas conductivas ( $\sigma \neq 0$ ) de cristales líquidos nemático, con orientación inicial homogénea y permitividad dieléctrica negativa o ligeramente positiva. Se asume un campo eléctrico de intensidad  $E$  y periodo  $T$ . En el tiempo  $t = 0$ , el voltaje aplicado supera determinado valor crítico provocando una acumulación de carga espacial  $Q$  en las regiones de curvatura del material. Al invertir el campo eléctrico al valor  $-E$ , el efecto sobre la carga espacial  $Q$  es estabilizante. En otras palabras, la acción del campo eléctrico desplaza la carga en el sentido opuesto. Si el tiempo de redistribución de cargas es menor que el período del campo aplicado, la carga espacial relajará a cero mientras que la deformación inducida todavía está presente, debido a que el tiempo de reorientación molecular, en general, es mucho mayor que el de redistribución de cargas. Ahora, si el tiempo de redistribución de cargas es mucho menor que el período del campo eléctrico, el tiempo posterior a la relajación de carga espacial será suficiente para crear nuevamente la carga espacial en sentido opuesto. El efecto del campo será nuevamente desestabilizante e incrementará la deformación del material que todavía mantiene el mismo signo. El mecanismo descrito favorece las reorientaciones inhomogéneas que inducen movimiento de materia, dando lugar a la formación del patrón.

II - Los dominios transversales y chevrons son dominios que se manifiestan, comúnmente, en cristales líquidos nemáticos con anisotropía dieléctrica

negativa y conductividad anisotrópica positiva, con orientación inicial homogénea, y sometidos a la acción de campos eléctricos alternos de altas frecuencias (figura 14) [39, 40]. En este caso la configuración experimental es

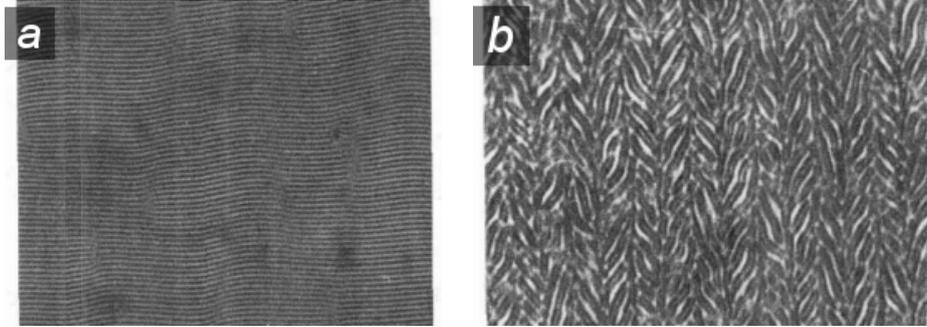


Figura 14: Patrones a- transversales y b- chevrons observados en celdas de  $\sim 20 \mu m$ ) con alineamiento homogéneo [41].

similar a la empleada para la observación de los dominios transversales en el régimen conductivo (bajas frecuencias). A diferencia del caso antes mencionado, el uso de altas frecuencias provoca que el tiempo de redistribución de la carga espacial  $Q$  sea mayor que el periodo del campo eléctrico, con lo cual la oscilación de la carga espacial no sigue completamente al campo eléctrico. En cada inversión del campo eléctrico las fuerzas  $QE$  cambian de signo, lo cual excita las oscilaciones del modo bend, suponiendo que el tiempo de relajación de las deformaciones del tipo bend, en presencia del campo eléctrico y de flujo, es comparable con el periodo del campo externo. La oscilación de las deformaciones bend está acompañada de un flujo de corte que también oscila en el tiempo y a su vez es periódico en el espacio. Ópticamente el resultado de la aplicación de un campo eléctrico con una intensidad igual al umbral, es la sucesión de líneas brillantes y oscuras, perpendiculares al director. Levemente por encima del umbral los “rolls” se vuelven inestables, las moléculas se desvían en forma alternada de la dirección perpendicular a los rolls, y estos se segmentan dando lugar a un patrón llamado chevrons.

III - Los dominios flexoeléctricos son originados por deformaciones estáticas del director. Los cristales líquidos poseen simetría de inversión. Sin embargo, ante una deformación de curvatura, la simetría puede romperse dando lugar a efectos flexoeléctricos. De esta manera un cristal líquido deformado puede presentar una polarización eléctrica espontánea denominada polarización flexoeléctrica. Por lo tanto, la polarización inducida es proporcional a la deformación orientacional del director  $\hat{n}$ . De la misma manera, la polari-

zación flexoeléctrica puede inducir una deformación en el director cuando un campo eléctrico es aplicado. La formación de estructuras periódicas debido a efectos flexoeléctricos fue predicha originalmente por Meyer [6]. Estas estructuras consisten en franjas periódicas paralelas a la orientación inicial del director (figura 15). Dichas estructuras fueron observadas experimentalmente

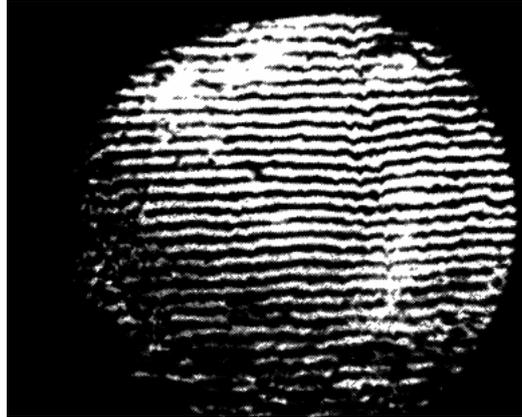


Figura 15: Dominios flexoeléctricos observados en una capa de MBBA en celdas de  $30 \mu m$  aplicando un voltaje DC de  $\sim 1 V$  [11].

mediante el empleo de campo uniformes [7] y no uniformes [8].

IV - Los dominios denominados “cruces de Malta” [5], son generalmente observados en capas delgadas ( $d < 90 \mu m$ ), de nemáticos con orientación inicial homeotrópica y por debajo de una frecuencia de corte de  $2 KHz$  (figura16) [42]. La formación de estos patrones es adjudicada a fenómenos flexoeléctricos, como una extensión de los dominios longitudinales, generando deformaciones splay-bend separadas por disclinaciones, por lo que también son esperados solo en materiales que poseen una anisotropía positiva o negativa muy pequeña. Estos dominios son deformaciones splay-bend que se extienden al volumen. Esta deformación flexoeléctrica posee un comportamiento estático. Se remarca que los dominios en forma de cruces siempre están separados por disclinaciones, a diferencia de algunos dominios flexoeléctricos elongados observados donde es posible una deformación continua del director (sin disclinaciones).

También existen dominios observados en otras fases líquidocristalinas como lo son los dominios en forma de cuadrícula, observados para las texturas planas de cristal líquido colestéricos (CLC) con  $\sigma \approx 0$  y  $\varepsilon_a > 0$  [43], como

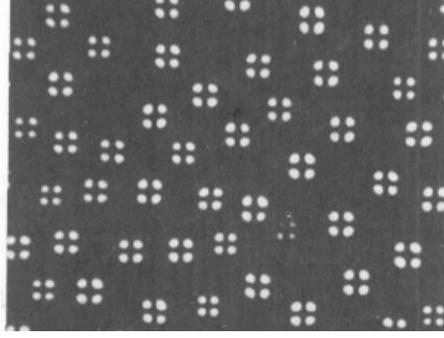


Figura 16: Cruces de Malta observadas en celdas de  $20 \mu m$  con alineamiento homeotrópico [41].

así también con  $\sigma \neq 0$  y  $\varepsilon_a < 0$ . Además, dominios transversales y concéntricos fueron reportados en capas de cristales líquidos esmécticos A orientados en forma homogénea ( $\varepsilon_a > 0$ ) y homeotrópica ( $\varepsilon_a < 0$ ) respectivamente.

De los dominios antes mencionados cabe destacar que existen importantes diferencias entre las inestabilidades que inducen flujo de materia y las que no. Consideremos el caso en el cual solo se tiene en cuenta que el origen de la inestabilidad es puramente un efecto dieléctrico, o en otras palabras, cuando la conductividad eléctrica no es relevante ( $\sigma = 0$ ) y los dipolos moleculares juegan solo un papel indirecto (se desprecia el efecto flexoeléctrico). La distribución en el estado estacionario del director al minimizar la energía libre por unidad de volumen del sistema será:

$$F = F_{elas} + F_{diel} = F_{elas} - \frac{\varepsilon_a}{8\pi} (n \cdot E)^2, \quad (77)$$

donde  $F_{elas}$  y  $F_{diel}$  son las contribuciones debido a las interacciones elásticas y dieléctricas. La minimización se consigue a través de la ecuación de Euler, que describe el balance de torques correspondientes:

$$\Gamma_{elas} + \Gamma_{diel} = K_i \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{\varepsilon_a E^2}{4\pi} \sin \theta \cos \theta = 0. \quad (78)$$

Aquí  $\theta$  es el ángulo de desviación del director en el plano  $xz$ . El campo eléctrico es aplicado en la dirección  $z$  ( $E = E_z$ ), y  $K_i$  es la constante elástica asociada a la deformación. La ecuación (78) se satisface con soluciones periódicas. En la práctica, dicha solución equivale a la observación de patrones periódicos en la celda.

Cuando se consideran inestabilidades eléctricas donde el flujo de materia juega un rol importante, el término de energía cinética debe participar en la expresión de la energía libre. Sin embargo, no se puede minimizar la función de un sistema que no está en equilibrio debido a los procesos disipativos. Así, en este caso, es conveniente comenzar directamente de las ecuaciones que acoplan las fuerzas actuantes con la velocidad de un fluido. El torque adecuado es proporcional al gradiente de velocidad

$$\Gamma_{hidro} \approx \alpha \nabla \vec{v}, \quad (79)$$

donde  $\alpha$  es un coeficiente de fricción que tiene en cuenta la geometría del experimento. En los líquidos de baja conductividad la electroneutralidad del medio puede perturbarse fácilmente y una carga espacial  $\delta q$  puede desarrollarse por diversas razones. Como por ejemplo, la inyección de carga, procesos termoiónicos, degradación química, etc.

En presencia de carga espacial, la acción de un campo eléctrico puede generar un movimiento de materia. Si el campo de velocidades resultantes no es uniforme aparecerá un torque hidrodinámico ( $\Gamma_{hidro}$ ), desestabilizando la orientación inicial del director. Los orígenes de la carga espacial pueden ser variados, pero, por regla general, el valor de  $\delta q$  es proporcional al campo. En consecuencia, la velocidad  $v$  y el torque  $\Gamma_{hidro}$  son proporcionales a  $E^2$ . En este caso, el director responde al valor RMS de un campo AC, y el tiempo de relajación de la carga espacial determina la frecuencia umbral:

$$\tau_q = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma}. \quad (80)$$

Uno de los casos mas importantes de formación de carga espacial es la separación electrolítica de cargas positivas y negativas debido a un campo externo, figura 17a. Esta inestabilidad se observó en una amplia gama de frecuencias tanto para la fase isotrópica como nemática [40], aunque la aparición de patrones depende del tipo de mesofase y su orientación.

Otro mecanismo por el cual se origina una carga espacial se atribuye a la inyección de cargas a través de los electrodos [4]. La distribución de  $\delta q$  sobre el espesor de la celda se muestra en la figura 17b y 17c, para una inyección unipolar y bipolar, respectivamente. Una vez más, la interacción entre la carga espacial y el campo da lugar al movimiento de un líquido en forma de vórtice. Este movimiento (figura 18b), se puede observar en cualquier líquido débilmente conductor colocado en un campo eléctrico DC. La tensión umbral de tal proceso hidrodinámico tiene la forma

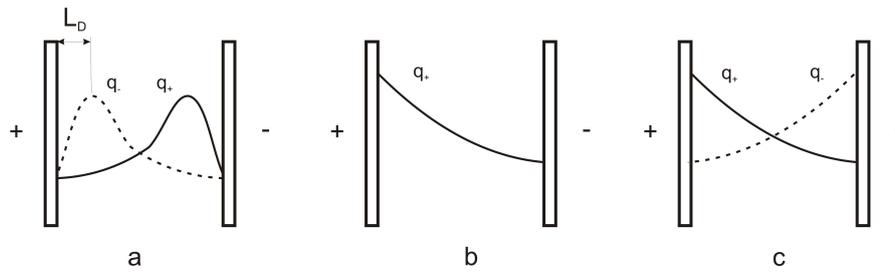


Figura 17: distribución de densidades de cargas espaciales, (a) separación electrolítica, (b) interacción unipolar y (c) interacción bipolar.  $L_D$  es la longitud de Debye.

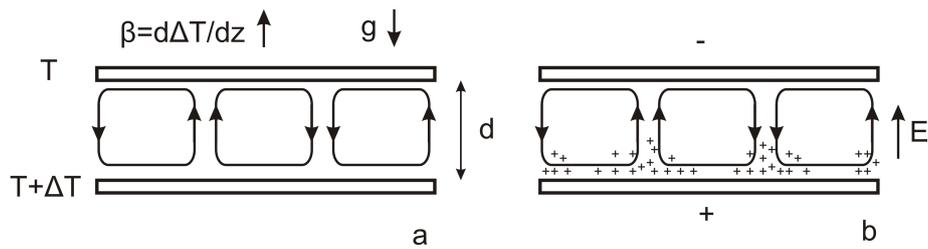


Figura 18: (a) inestabilidad convectiva inducida por diferencias de temperatura y (b) inestabilidad EHD inducida por inyección de carga unipolar.

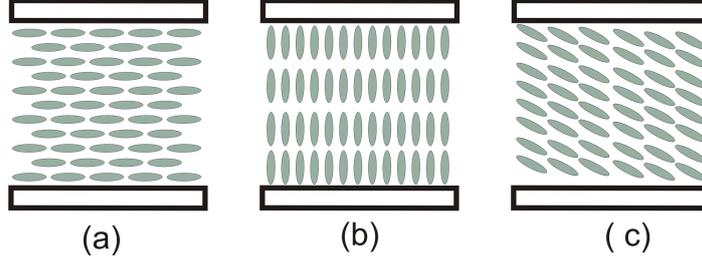


Figura 19: Alineamientos en cristales líquidos nemáticos (a) homogénea, (b) homeotrópica y (c) inclinada respecto de la normal.

$$V_c = \zeta \frac{4\pi\eta\mu_D}{\varepsilon}, \quad (81)$$

donde  $\mu_D$  es la movilidad de iones de arrastre y  $\zeta$  es un parámetro de estabilidad ( $\zeta \approx 10^2$ ) que depende de la intensidad de la inyección de carga. En los cristales líquidos, este movimiento en forma de vórtice desestabiliza la distribución molecular.

### 2.3.1. Inestabilidad de Carr–Helfrich.

Este mecanismo se debe a la anisotropía de la conductividad [10]:

$$\sigma_a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} \neq 0. \quad (82)$$

Considérese una capa de un cristal líquido nemático orientado en forma homogénea, figura 19a, con  $\sigma_a > 0$ . En este caso, el campo  $E_z$  produce el gradiente de carga espacial a lo largo del eje  $x$ ,  $\delta q_x \approx \sigma_a E_z$ . Por simplicidad, se supone  $\varepsilon_a = 0$ . Considerando la ecuación de balance para los momentos elástico e hidrodinámico,

$$K_3 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \alpha_2 \frac{\partial v_z}{\partial x} = 0, \quad (83)$$

donde  $\alpha_2$  es el coeficiente de fricción “activo” que desestabiliza al director. Teniendo en cuenta el acoplamiento entre la velocidad del fluido ( $v_z$ ) y el campo eléctrico, a través de las ecuaciones de Navier-Stokes y las ecuaciones de Poisson, se obtienen soluciones periódicas en el espacio (a lo largo de  $x$ ) para  $v_z$ , y  $\delta q$ . El periodo en  $x$  de la distorsión energéticamente favorable es

de aproximadamente  $\pi/d$  debido a la forma cilíndrica de los vórtices, y la tensión de umbral de la inestabilidad es:

$$V_c^2 = \frac{4\pi^3 K_3 \sigma_{||} \eta_1}{(-\alpha_2) \varepsilon \sigma_a}, \quad (84)$$

donde  $\eta_1$  es una combinación de los coeficientes de viscosidad pasiva que están involucrados en la ecuación de Navier-Stokes para dar cuenta de la disipación de energía asociada con el movimiento de carga  $\delta q$  inducido por el campo. Para  $\varepsilon_a \neq 0$ , debe incorporarse el torque dieléctrico en la ecuación (83), llegando a una fórmula mas compleja para la tensión umbral [10].

De acuerdo con la ecuación (84),  $V_c \rightarrow \infty$  con  $\sigma_a \rightarrow 0$ . Es decir, la inestabilidad es consecuencia de la anisotropía en la conductividad.

El mecanismo de Carr-Helfrich es también responsable de los dominios observables en capas orientadas homeotrópicamente y expuestas a un campo perpendicular al director.

Incrementando la frecuencia hasta un valor crítico  $f_c$  se provoca que la tensión umbral aumente de forma marcada, debido a la disminución de la amplitud de la carga espacial distribuida a lo largo  $x$ . A frecuencias por encima del valor crítico, el régimen de la inestabilidad cambia de manera significativa [39]. La distorsión en el estado estacionario que se muestra en la figura 20b se sustituye por oscilaciones periódicas del director. El campo umbral de este régimen depende de los parámetros anisotrópicos del cristal líquido [44].

A bajas frecuencias y bajo la condición de  $\sigma_a > 0$ , la inestabilidad Carr-Helfrich también se ha observado en cristales líquidos colestéricos y en las fases nemáticos con algún orden esméctico [45, 46]).

Usando el modelo de Carr-Helfrich se puede explicar la formación de dominios longitudinales, en el caso donde la orientación inicial esta inclinada respecto de la normal, figura 19c. La tensión de umbral para este tipo de inestabilidad está dada por:

$$V_c \approx \frac{K^{1/2}}{\sin \theta_0}, \quad (85)$$

donde  $\theta_0$  es el ángulo de inclinación inicial de las moléculas.

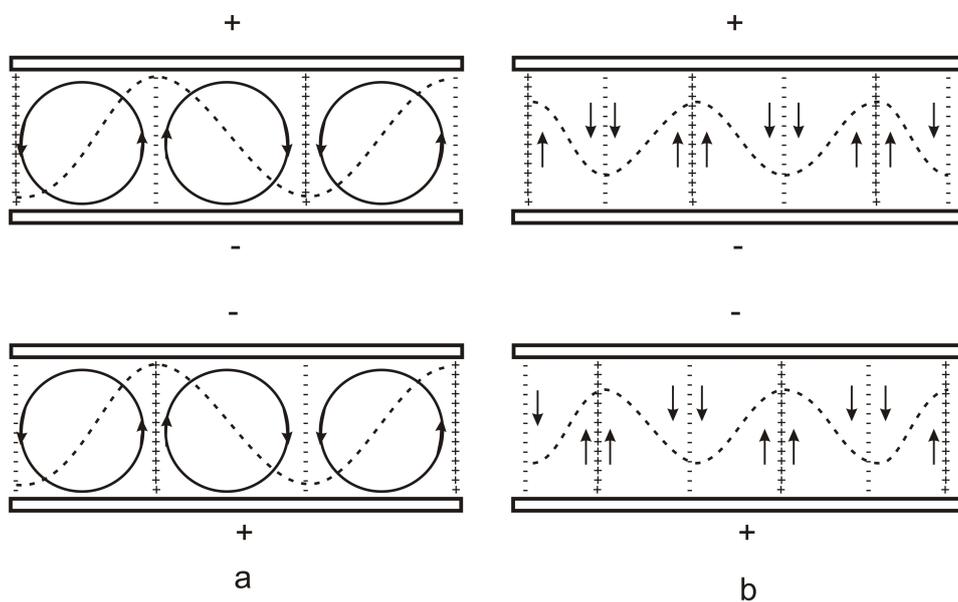


Figura 20: distribución de carga y orientación del director para diferentes polaridades del campo eléctrico para los dominios de Williams (a) por debajo de la frecuencia crítica y (b) régimen dieléctrico, por encima de la frecuencia crítica.

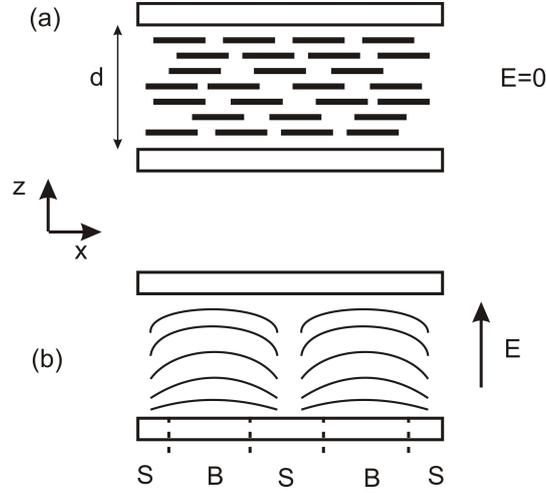


Figura 21: (a) orientación inicial de un cristal liquido nemático, (b) modelo de Meyer para los dominios flexoeléctricos, donde S y B indican las regiones de deformaciones splay y bend respectivamente.

### 2.3.2. Formación de estructuras no-disipativas: flexoelectricidad.

La formación de dominios longitudinales en capas delgadas de cristales líquidos en la fase nemática con orientación homogénea y baja conductividad eléctrica ( $\sigma \approx 0$ ) fue observada por diferentes autores [7, 8, 11]. Las estructuras son observadas cuando el modo de dominios transversales es suprimido [47]. El período de las estructuras depende de la intensidad de un campo eléctrico DC. El origen de estas estructuras es adjudicado a fenómenos flexoeléctricos que inducen una deformación estática del director (figura 21), y no están relacionados con los procesos electrohidrodinámicos (debido a la ausencia de flujo). Los efectos flexoeléctricos pueden ser producidos por la polarización dipolar del medio [6], o interacción cuadrupolar [48]. La contribución a la energía libre está dada por:

$$F_{flexo} = \vec{E} \cdot \vec{P}_{flexo} = \vec{E} \cdot [e_{1z} \hat{n} (\nabla \cdot \hat{n}) + e_{3x} (\nabla \times \hat{n}) \times \hat{n}], \quad (86)$$

donde  $\vec{P}_{flexo}$  es la polarización flexoeléctrica en la dirección del campo, mientras que  $e_{1z}$  y  $e_{3x}$  son los coeficientes flexoeléctricos [6].

De acuerdo a cálculos realizados [49], los dominios longitudinales tienen lugar debido a efectos flexoeléctricos en celdas de espesor finito y bajo la presencia de una condición de anclaje fuerte. La desviación máxima de las

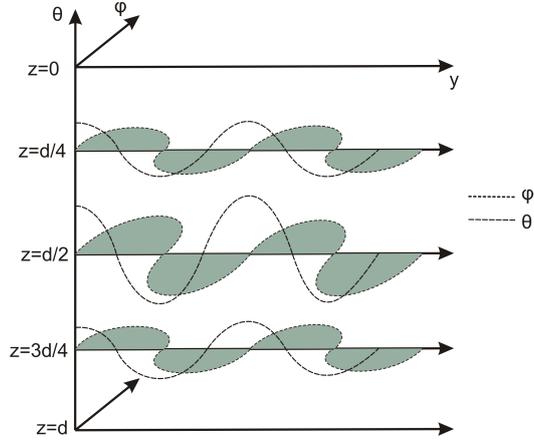


Figura 22: distorsión flexoeléctrica bidimensional.

moléculas respecto de la orientación inicial, se encuentra en el medio de la celda (figura22). La formación de los dominios longitudinales representa una transición de primer orden. El voltaje y el período crítico para la formación de los dominios [49] es:

$$V_c = \frac{2\pi K}{|e^*|(1+\mu)}, \quad \lambda_c = d\sqrt{\frac{1+\mu}{1-\mu}}, \quad (87)$$

donde  $K = K_1 = K_2 = K_3$  bajo la aproximación de única constante elástica,  $e^* = e_1 - e_3$  es la diferencia entre los coeficientes flexoeléctricos  $e_1$  y  $e_3$ , relacionadas a su vez con las deformaciones tipo splay y bend respectivamente, y  $\mu = \varepsilon_a K / 4\pi e^{*2}$ . Queda en claro de la ecuación (87) que los dominios longitudinales inducidos por efectos flexoeléctricos solo son esperados en materiales que satisfagan la relación  $|\mu| < 1$ , o lo que es equivalente:

$$|\varepsilon_a| < \frac{4\pi e^{*2}}{K}. \quad (88)$$

## Capítulo III

### 3. Estructuras periódicas en el volumen.

Se comprobó en ensayos experimentales que es posible observar a simple vista la creación de paredes de inversión en un pequeño volumen de cristal líquido, 5CB, colocado en un tubo de ensayo de  $0,75\text{ cm}$  de diámetro (volumen total  $\sim 0,8\text{ cm}^3$ ). Estas estructuras se consiguen mediante la rotación repentina de la muestra, previamente alineada, en un campo magnético. Este fenómeno ha sido observado y su naturaleza analizada en cristales líquidos confinados en celdas electroópticas [28, 29, 30]. El análisis cuantitativo y cualitativo, particularmente en el volumen, resulta engorroso debido a la necesidad de diseñar un método que permita la captura de imágenes (la cual debe demostrar el carácter tridimensional de la estructura), combinación de las imágenes para determinar la posición en el espacio 3D (incluyendo una serie de correcciones ópticas como lo son las posibles desviaciones de la luz debido a las paredes del contenedor) y el análisis de las estructuras capturadas, entre otras dificultades. Esto se vuelve extremadamente difícil si las estructuras son creadas en un entorno experimental que no admite grandes modificaciones, como sucede en un experimento típico de resonancia magnética nuclear (RMN). Por esta razón, se propuso simplificar la situación trasladando el problema a celdas electroópticas, en las cuales es posible usar técnicas de microscopía para observar en forma directa la formación de dichas estructuras, bajo la acción de campos eléctricos, magnéticos y/o superficies tratadas, pudiéndose aumentar el espesor de la celda hasta lograr un entorno 3D.

#### 3.1. Características de las celdas electroópticas.

Para el desarrollo de los experimentos se emplearon una serie de celdas confeccionadas en el laboratorio, previa capacitación en el Centro de Pesquisas Renato Archer (CEMPRA - San Pablo - Brasil). Se decidió realizar la confección de las celdas electroópticas en el laboratorio, debido a la dificultad para conseguir celdas prefabricadas con espesores superiores a los  $100\ \mu\text{m}$ .

Las celdas fueron construidas utilizando placas de vidrio, con un espesor de  $\sim 0,14\text{ cm}$ , sobre las que yace un depósito de material conductor. En el caso de las celdas de  $50$ ,  $127$ ,  $250$  y  $650\ \mu\text{m}$  de espesor empleadas en los experimentos de microscopía convencional, dicho depósito consta de una

capa delgada de ITO, siglas que provienen de la denominación en inglés “indium tin oxide”, el cual es una mezcla de óxido de indio y estaño, y tiene como propiedades relevantes el ser transparente e incoloro. El electrodo sobre el vidrio se logró empleando la técnica conocida como deposición física de vapor. Para ello se vaporizó el óxido conductor en una cámara de vacío dentro de la cual se encuentra la placa de vidrio. La lámina conductora se forma por la deposición del vapor sobre la superficie de vidrio expuesta. El espesor de dicha capa puede controlarse mediante el tiempo de exposición y la densidad del vapor. Para todas las celdas construidas en el laboratorio, este tratamiento fue realizado en el CEMPRA. En contraste, en las celdas empleadas en los experimentos de microscopía confocal, el espesor del vidrio utilizado se reduce a aproximadamente  $0,1\text{ mm}$  (se emplearon portamuestras para microscopía confocal comerciales). El electrodo se consigue mediante la deposición de una capa de oro de  $5\text{ nm}$  (con el fin de alcanzar una transparencia suficiente sin comprometer la uniformidad de la capa). En este caso, los depósitos conductores fueron realizados por encargo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LabMEM), dependiente de la Universidad Nacional de San Luis.

En ambos casos, las placas de vidrio con el depósito conductor fueron posteriormente tratadas mediante la aplicación de una capa de alcohol polivinílico (PVA, de Sigma–Aldrich) con un espesor de  $0,3 - 0,6\ \mu\text{m}$ , con el fin de inducir alineamiento en las moléculas. Para ello se preparó una solución al 10% de PVA en agua destilada. Esta solución se aplicó mediante goteo sobre las placas de vidrio, las cuales fueron colocadas en una centrifugadora de modo tal de obtener una delgada capa de PVA. Posteriormente, las placas de vidrio tratadas se sometieron a un tratamiento térmico en un horno a  $60^\circ\text{C}$  durante  $\sim 7$  minutos. Pasado este tiempo, las placas fueron retiradas e inmediatamente, en caliente, se procede a frotarlas con un paño suave, en una sola dirección y siempre en el mismo sentido y de manera uniforme, obteniendo de esta forma un arreglo en el polímero, de manera tal que induce una orientación molecular sobre el cristal líquido en la dirección del frotado.

El cristal líquido empleado (5CB de Sigma–Aldrich) fue colocado dentro de las celdas mediante capilaridad. Para celdas con espesor mayor a  $50\ \mu\text{m}$  se empleó una pipeta. En el caso de las celdas cargadas por capilaridad, no fué necesario el sellado de las mismas. Sin embargo, en las celdas gruesas se requirió el sellado a fin de evitar pérdidas. Para ello se empleó un adhesivo de uso odontológico (Adper Single Bond 2 de 3M) de secado por luz ultravioleta.

La figura 23 muestra la disposición de las capas que conforman las celdas

empleadas en los experimentos de microscopía convencional y confocal.

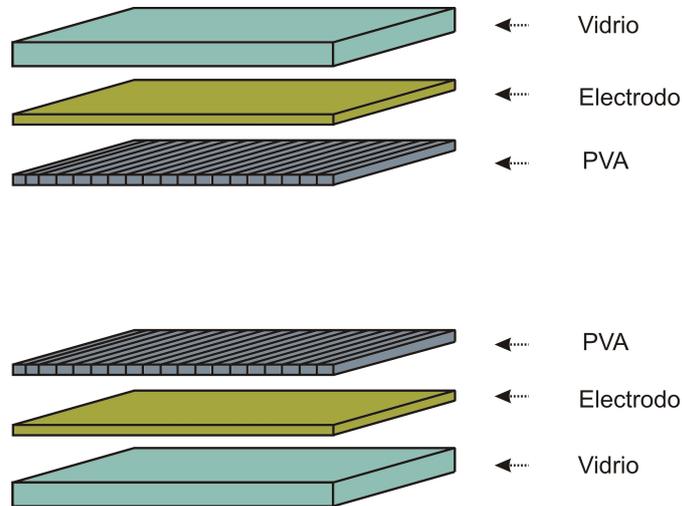


Figura 23: Esquema de las diferentes partes que componen las celdas empleadas. Los polarizados empleados son externos a la celda.

### 3.2. Tipos de alineamientos en celdas electroópticas.

El alineamiento empleado en celdas electroópticas puede pertenecer a dos grandes grupos. El primero está conformado por los alineamientos homogéneo (también llamado plano), tilted (formando un ángulo  $\theta$  con la superficie de la pared) y homeotrópico (el director de la fase en una dirección fija a través de la muestra), Véase la figura 19 en el capítulo II. El segundo grupo reúne

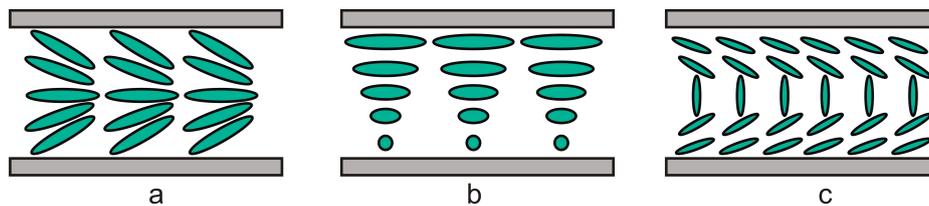


Figura 24: deformaciones permanentes del cristal líquido debido al tratamiento superficial de las paredes, a) splay, b) twist, c) bend.

a los alineamientos splay, bend y twist (figura 24), incluyendo también las variaciones de estas últimas, híbrido y súper twist. En el último grupo, el director no se encuentra en una dirección fija si no que varía dentro de la celda,

de modo que el cristal líquido esta sometido a una deformación permanente.

En los casos homogéneo y homeotrópico las moléculas se alinean de forma paralela o perpendicular a los substratos, mientras que el caso tilted es un estado intermedio: las moléculas forman un ángulo con el substrato. Este ángulo es originado por las técnicas empleadas para inducir la orientación de las moléculas. Generalmente se obtiene mediante el cepillado de una capa de polímeros, como puede ser el alcohol polivinílico (PVA), depositado en una de las caras de las paredes de la celda. En la práctica, un alineamiento tilted con un ángulo menor a los  $10^\circ$  es considerado como un alineamiento homogéneo, y la técnica de cepillado de polímeros ha demostrado ser un buen sistema para la obtención de este alineamiento. Con respecto a los alineamientos híbridos, la técnica empleada consiste en construir una celda donde cada pared presenta diferente alineamiento.

Ya se mencionó antes que una técnica muy empleada en la producción en masa es la de cepillado de capa de polímeros. No obstante, existen técnicas que no implican cepillado, como lo son aquellas que se valen de métodos de fotoalineamiento o la generación de microsurcos en un substrato. El alineamiento homeotrópico es obtenido mediante substratos cubiertos por capas de un material hidrofóbico. También se emplean films de polímeros con cadenas laterales hidrofóbicas. En cualquier caso, estos métodos muestran buenos resultados con una gran variedad de cristales líquidos, debido a una afinidad química entre la capa de alineamiento y las moléculas del cristal líquido.

En celdas de hasta  $\sim 100 \mu m$  de espesor, la orientación de las moléculas del cristal líquido cerca del substrato afecta la orientación de las moléculas en el medio de la celda debido a una interacción molécula-molécula. En la mayoría de los casos se puede considerar que existe una interacción fuerte entre el substrato y las moléculas próximas a éste. Bajo esta consideración, la aplicación de un campo externo que cambie la orientación de las moléculas respecto de su configuración inicial, generará una gran deformación del material cerca del substrato. Esto se debe a que las moléculas en contacto con el substrato no cambian su orientación. En esta situación se dice que el sistema presenta un “anclaje fuerte”. Por el contrario, en el caso donde un campo externo que, después de ser removido, modificó la orientación original de las moléculas cerca del substrato, se dice que el anclaje de las moléculas es débil.

### 3.3. 5CB - Características

El compuesto 5CB (4'-pentyl-4-cyanobiphenyl) es un cristal líquido ampliamente empleado debido a la estabilidad de sus parámetros físicos dentro del rango de temperaturas en el cual manifiesta su carácter nemático. Su gran estabilidad química y fotoquímica despertaron el interés por su uso en dispositivos electroópticos. El 5CB fue sintetizado por primera vez por George William Gray, Ken Harrison, and J.A. Nash en la Universidad de Hull en 1972 y fue el primer miembro de la familia de los cyanobiphenyls. El 5CB es un cristal líquido termotrópico el cual solo presenta una mesofase líquido cristalina, la nemática. Este compuesto presenta una fase cristalina para temperaturas por debajo de los  $18^{\circ}\text{C}$ , una fase nemática entre los  $18^{\circ}\text{C}$  y los  $35^{\circ}\text{C}$  y una fase isotrópica para temperaturas superiores a los  $35^{\circ}\text{C}$ . La transición entre estas fases son enantiotrópicas, estas son reversibles mediante el calentamiento y enfriamiento de la muestra. Su fórmula química es  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$  (figura 25) y su denominación genérica es 5CB. El 5CB es obtenido mediante

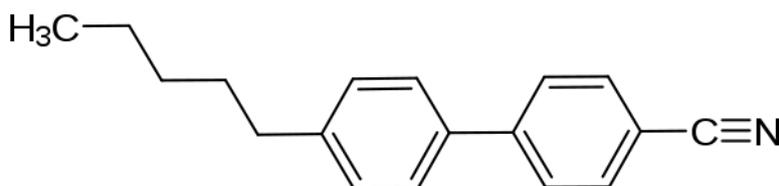


Figura 25: Estructura de la molécula de 5CB.

la modificación del grupo bifenilo en una manera lineal. En primer lugar se agrega  $\text{Br}_2$  al grupo bifenilo para introducir un átomo de bromo al final de la fracción. Posteriormente se añade cloruro de aluminio y  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COCl}$  a la muestra, seguido por la adición de hidróxido de potasio y  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ . En este punto, la molécula tiene un átomo de bromo en un extremo del núcleo rígido y  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  en el otro extremo. La introducción de cobre (I) los resultados de cianuro y DMF resulta en la eliminación del bromo y su sustitución por CN. Este es el paso final en la producción de 5CB [3].

La molécula de 5CB posee un tamaño aproximado de  $20\text{\AA}$  y  $5\text{\AA}$  a lo largo del eje mayor y menor respectivamente. El compuesto 5CB fue sintetizado por primera vez por G. W. Gray, K. Harrison, y J.A. Nash en 1972. Algunos sinónimos de este compuesto son: 4'-Amyl-4-biphenylcarbonitrile, 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl, 4'-Pentyl-4-biphenylcarbonitrile, 4-Amyl-4'-cyanobiphenyl, entre otros.

El compuesto 5CB tiene un peso molecular aproximado de  $249,4 \text{ g/mol}$  y una densidad de aproximadamente  $1 \text{ g/cm}^3$  [14]. Debido al grupo cyano este compuesto presenta un gran momento dipolar a lo largo del eje mayor de la molécula [12]. Lo que lleva a un valor grande de  $\epsilon_{\parallel}$  y consecuentemente una anisotropía dieléctrica grande ( $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ) [50].

El aspecto óptico de este compuesto es transparente incoloro en la fase isotrópica y blanco turbio en fase nemática. El índice de refracción anisotrópico de la fase nemática es  $n_a = 1,532$ . El valor de la anisotropía dieléctrica del 5CB a una temperatura de  $\sim 25^{\circ}\text{C}$  es  $\epsilon \approx 10$ , siendo estable durante su fase nemática esto se puede apreciar en la figura 26 [50].

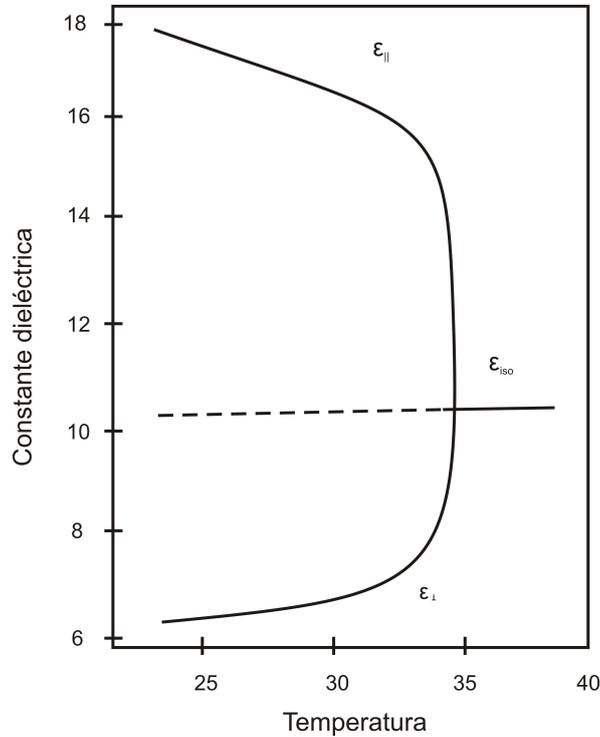


Figura 26: Dependencia de las constantes dieléctricas paralela ( $\epsilon_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $\epsilon_{\perp}$ ) con la temperatura en la fase nemática del 5CB. La línea a trazos representa la extrapolación del valor de la constante dieléctrica de la fase isotrópica [50].

### 3.4. Campos eléctricos aplicados a celdas con alineamiento superficial.

Como se discutió en el capítulo anterior, existe en la literatura una amplia variedad de experimentos realizados con compuestos nemáticos en celdas delgadas, que dan origen a la formación de patrones. En general, estos experimentos fueron realizados en capas de nemáticos, inferiores a los  $50\mu m$ . Uno de los principales aspectos a considerar al incrementar el espesor de la celda, es la pérdida o disminución del efecto de orientación inducido por el tratamiento de las paredes en el centro de la celda. Por otro lado, un incremento excesivo del espesor de la celda influye directamente en una característica fundamental de esta configuración experimental, que es la posibilidad de detectar la distribución del director a través de la transmisión de luz.

Basándose en que la formación de patrones responde, en general, a competencias de torques estabilizantes y desestabilizantes, una aproximación al análisis de estructuras tridimensionales en el volumen puede lograrse realizando una serie de experimentos en celdas gruesas, donde el espesor de la misma se incrementa en forma gradual. De esta manera, se puede analizar como el espesor afecta la formación de patrones en una geometría que posee características de volumen. En este contexto, ello ocurre cuando el espesor de la celda es varios ordenes de magnitud mayor a la longitud de coherencia del orden impuesto por el tratamiento de las paredes.

Para trasladar las características del experimento en el volumen [2] a una celda, es necesario comprender la equivalencia entre los diferentes torques que actúan sobre la orientación del director. En principio, la orientación inducida en el volumen por el campo acústico puede ser reemplazada por el tratamiento superficial de las paredes sumado, eventualmente, al uso de un campo magnético para compensar la región media de la celda. Por otro lado, el campo magnético pulsado empleado en el volumen podría aproximarse mediante el uso de un campo eléctrico pulsado. Esta idea rudimentaria nos llevó a plantear los experimentos que se describen a continuación. Luego, a partir de ciertos resultados inesperados, nos concentramos en la interpretación de diferentes aspectos relacionados con el caso de perturbaciones eléctricas.

### 3.5. Respuesta a campos eléctricos pulsados, continuos y alternos.

Los experimentos iniciales fueron realizados en celdas de  $50\ \mu m$ . El cristal líquido empleado fue 5CB. Las paredes de la celda fueron tratadas para obtener un alineamiento homogéneo. La temperatura a la que se realizaron los experimentos fue de  $(25,0 \pm 0,2)^\circ C$ , mantenida constante durante la medición. La observación se realizó en una estación de videomicroscopía facilitada por el grupo de Física de la Atmósfera – FaMAF (figura 27). Consiste de un microscopio Olympus BH2-SC con una cámara de video RCA TC2014/X. La señal de video se digitalizó utilizando una tarjeta PCI Encore ENLTV-FM, con una resolución de  $720 \times 576$  a  $30\ fps$ . Se emplearon polarizadores cruzados para mejorar el contraste de las imágenes. La aplicación de la perturbación eléctrica se realizó a través de un generador de funciones Agilent 33220A.

En las primeras pruebas realizadas se empleó un voltaje pulsado entre 0 y valores positivos de voltaje (figura 28a), con una duración de los pulsos que varió entre 10 y 200 *mseg*. Con el incremento en pasos del voltaje se observó una reorientación molecular que sucede para valores de voltaje de  $\sim 1V$  (transición de Freedericksz). Incrementando aun más el voltaje aplicado se verificó una orientación uniforme del director hasta un valor de aproximadamente 10 *V*, a partir del cual se apreció la formación de estructuras desordenadas asociadas, claramente, con inestabilidades electrohidrodinámicas (figura 29a). En este caso, la acción del voltaje influye considerablemente en la reorientación molecular induciendo un flujo de materia.

En pruebas posteriores se aplicó un voltaje con una forma de onda cuadrada y una frecuencia entre 20 y 100 *Hz* (figura 28b). La onda cuadrada estuvo centrada en cero y fué simétrica entre ciclos positivos y negativos. Con el incremento del voltaje aplicado se observó la transición de Freedericksz para valores próximos a  $\sim 1\ V_{pp}$ . Posteriores incrementos del voltaje dieron como resultado una orientación uniforme del director (figura 29b) hasta alcanzar un valor de  $\sim 18\ V_{pp}$  donde se observó el inicio de un régimen caótico. Sin embargo, cuando se modificó la simetría entre los ciclos positivos y negativos de la onda cuadrada, se observaron estructuras disipativas similares a las conseguidas mediante pulsos (figura 29a). En este caso, la acción del voltaje aplicado induce, nuevamente, un flujo de materia asociado a la reorientación molecular.

En una nueva serie de experimentos se aplicó un voltaje con una forma de onda sinusoidal pulsada (figura 28c). La frecuencia de la onda sinusoi-

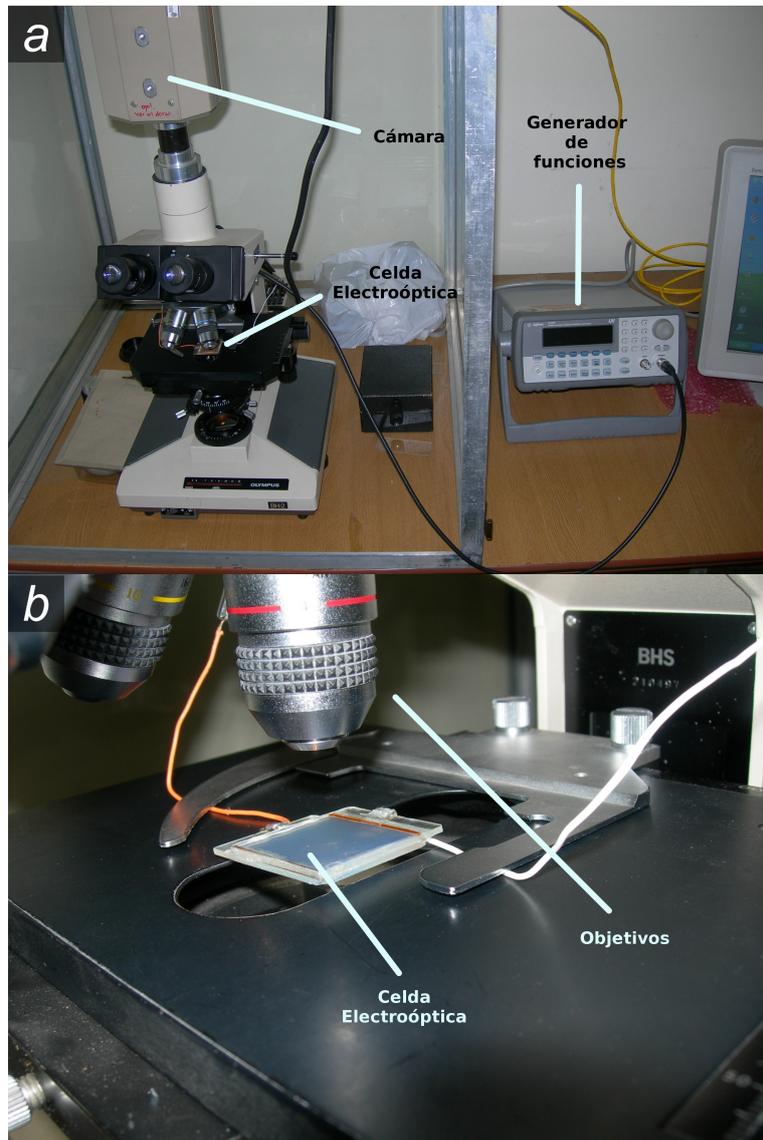


Figura 27: Estación de trabajo empleada en las observaciones mediante microscopía convencional.

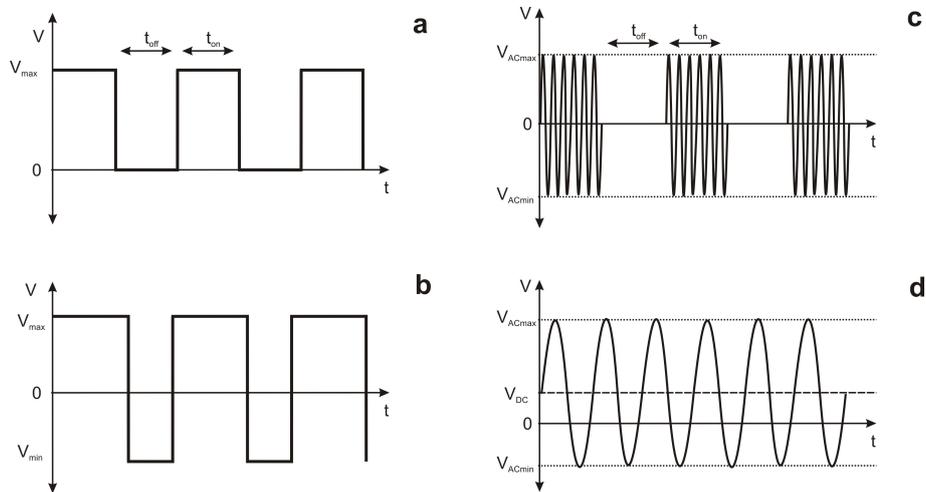


Figura 28: Diagrama de los diferentes tipos de perturbaciones eléctricas empleados. a- pulsos, b- onda cuadrada, c- onda sinusoidal pulsada, d- onda sinusoidal mas una componente DC.

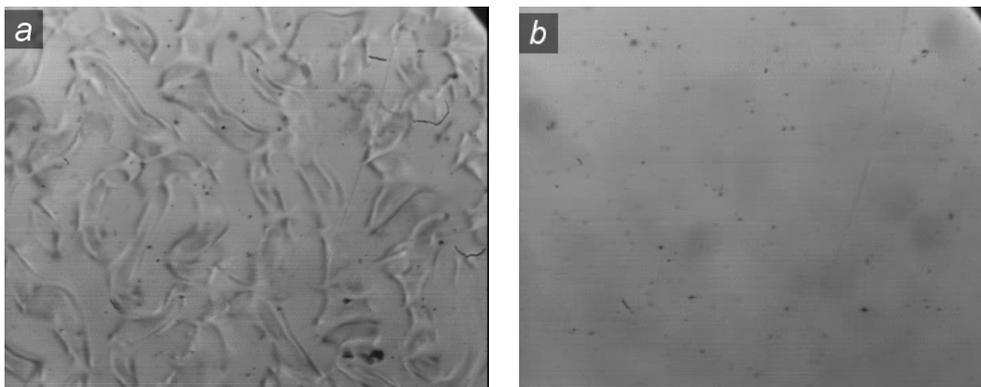


Figura 29: a - Estructura convectiva observada en celdas de  $50\mu m$  aplicando pulsos eléctricos con un valor de  $12 V$ . b - Sin estructura observada al aplicar un campo eléctrico sinusoidal pulsado con un valor de  $12,5 V_{pp}$ .

dal se varió entre  $100\text{ Hz}$  y  $1\text{kHz}$ , mientras que la duración de los pulsos tomó valores entre  $10$  y  $200\text{ mseg}$ . El incremento del voltaje aplicado tuvo como resultado, nuevamente, la transición de Freedericksz alrededor de los valores esperados ( $\sim 1 V_{pp}$ ) seguido por una orientación uniforme del director. Al igual que en el caso de la forma de onda cuadrada, centrada en cero y con simetría entre ciclos, el efecto conseguido fué sólo una reorientación molecular sin flujo inducido. Los resultados obtenidos son independientes de las duraciones de los pulsos y de la frecuencia de la onda sinusoidal, en el rango estudiado. Sin embargo, se observó la aparición de patrones “celulares” cuando la onda sinusoidal contenía un “offset” de continua.

Este último resultado nos llevó a plantear un nuevo experimento donde se aplicó un voltaje AC sinusoidal continuo con una frecuencia fija de  $50\text{ Hz}$ , al que se sumó una componente DC (figura 29d). Un estudio sistemático permitió observar la evolución de diferentes estructuras dependientes de la relación entre los voltajes AC y DC. La evolución del sistema resultó depender fuertemente de la componente DC aplicada y no así de la frecuencia empleada, al menos en el rango estudiado ( $3 - 100\text{ Hz}$ ). Se desarrollaron una serie de mediciones en las cuales se define una relación fija entre los voltajes AC y DC, seguido de un incremento gradual del voltaje manteniendo dicha razón DC/AC constante, con el fin de definir los valores umbrales del voltaje a los cuales se observa la formación de estructuras. Después de cada incremento en voltaje aplicado se dejó evolucionar el sistema durante un intervalo de  $\sim 120\text{ seg}$ . Mas detalles de los resultados obtenidos en estos experimentos son mostrados en el capítulo V.

Los patrones observados demostraron una fuerte dependencia con la relación  $R = V_{AC}/V_{DC}$ . Para valores de  $R < 0,5$  se obtuvieron estructuras del tipo celular (figura 30a), mientras que para valores  $R > 0,5$  se obtenían patrones elongados y desordenados típicos de un régimen caótico (figura 30c). El resultado mas llamativo fue el caso  $R \approx 0,5$ , para el cual las estructuras celulares evolucionan a un patrón hexagonal (figura 30b). Este resultado nos llamó mucho la atención, pues el comportamiento fué reproducido en celdas con espesores de  $127\ \mu\text{m}$  y  $250\ \mu\text{m}$ , pero imposibles de obtener en celdas de  $20\ \mu\text{m}$ ,  $50\ \mu\text{m}$  y  $650\ \mu\text{m}$ . Otro punto llamativo fue el hecho de obtener estos resultados en un compuesto con características eléctricas como las del 5CB ( $\varepsilon_a > 0$  y  $\sigma_a > 0$ ), típicamente excluido de manifestar la formación de patrones dentro de la teoría clásica. En vista de los experimentos realizados concluimos que la componente DC posee un rol determinante en la formación de las estructuras observadas.

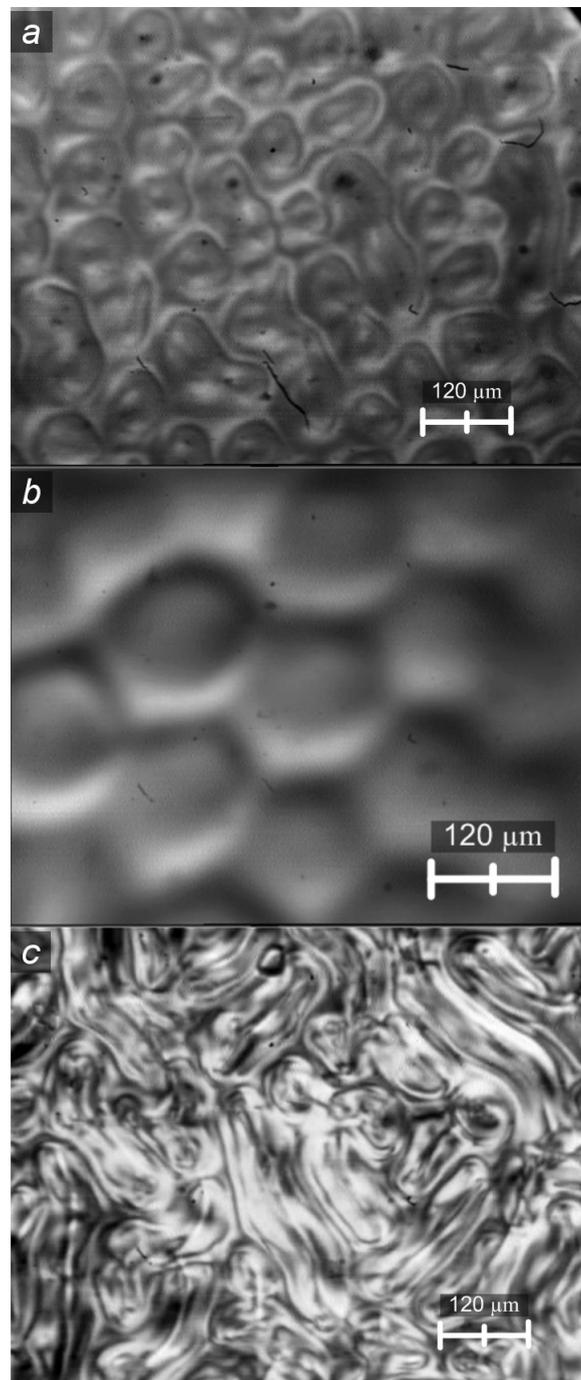


Figura 30: Resultados obtenidos en celdas de  $127 \mu m$  con diferentes valores de  $R$ , a -  $R < 0,5$ , b -  $R \approx 0,5$  y c -  $R > 0,5$ .

El resultado descripto se transformó en la pregunta principal de esta tesis.

### 3.6. Estructuras hexagonales con características 3D.

Un fenómeno posible para la obtención de patrones en celdas electroópticas es el establecimiento de flujo electroconvectivo, el cual genera inestabilidades que se manifiestan generalmente como “rolls” [31, 1]. Dicho proceso electroconvectivo puede dar origen a estructuras bidimensionales, aunque las mismas tienden a ser regulares y se establecen de una manera muy particular (no es necesaria una componente DC para observarlas). En oposición a las estructuras conseguidas mediante superposición de rolls, las estructuras celulares y hexagonales sólo fueron observadas al introducir una componente DC superpuesta al campo AC, fenómeno curiosamente observado solamente en celdas con espesores entre  $50 \mu m$  y  $650 \mu m$ . Ello generó la sospecha de que existe un mecanismo importante adicional en juego, que se manifiesta principalmente en presencia de un campo DC, inhibido en celdas de menor espesor.

Cabe destacar que estudios recientes [51] reportan la observación de estructuras celulares en celdas de  $20 \mu m$  mediante la aplicación de un voltaje AC puro. Sin embargo, existen diferencias claves respecto de nuestro caso: la dependencia con la frecuencia del voltaje umbral y la periodicidad temporal, lo que nos lleva a pensar que el origen de las inestabilidades involucradas son de una naturaleza completamente diferente. Una discusión detalla de estas diferencias se realiza en el capítulo V. En función de estos resultados el problema pasó a ser lograr un entendimiento de los mecanismos relevantes en la configuración experimental empleada al momento de la formación de las estructuras observadas.

Una de las motivaciones originales, la comprobación de estructuras en el volumen, seguía en pie. Con el fin de determinar si las estructuras encontradas se extienden en el volumen o simplemente son estructuras localizadas en las superficies de las paredes (como lo son, por ejemplo, los dominios de cruces [42]), se estudió por medios ópticos la distorsión del director a lo largo del eje  $z$ , elegido en este caso perpendicular a las paredes de la celda. Para este estudio se empleó primeramente el microscopio de transmisión de luz convencional, figura 31. Debido a la resolución en el eje  $z$  de este microscopio ( $10 \mu m$ ), los resultados son cuestionables en cuanto a que la imagen obtenida es en realidad un promedio de la luz transmitida a través del plano focal, mas los planos contiguos que no se pueden diferenciar. Por lo tanto, se optó por el empleo de microscopía confocal, a fin de obtener imágenes precisas de planos

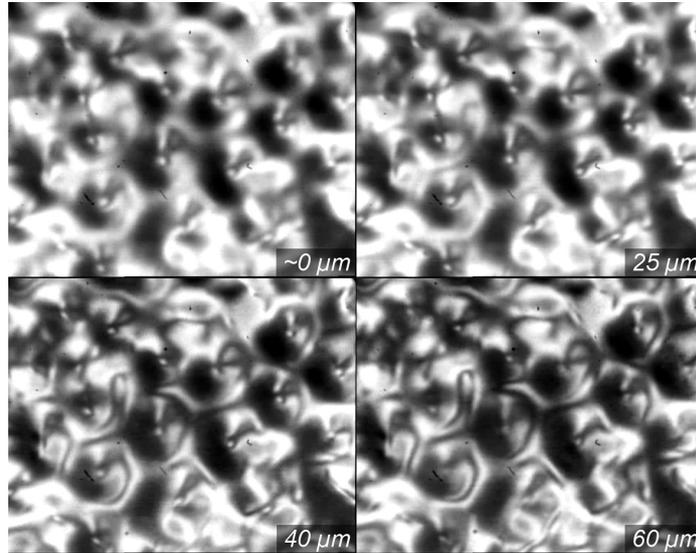


Figura 31: Imágenes de diferentes planos focales en celdas de  $127 \mu m$ , empleando un microscopio de transmisión de luz. Se reportan las distancias tomadas desde la pared superior hacia el centro de la celda.

perpendiculares a  $z$ , y determinar así el grado de extensión y naturaleza de las estructuras.

### 3.7. Determinación de estructuras hexagonales 3D mediante microscopía confocal.

La microscopía confocal es una técnica que incrementa la resolución óptica y el contraste de una imagen microscópica mediante el empleo de iluminación puntual y un diafragma (“pinhole”) (figura 32)[52]. El diafragma actúa como colimador selectivo, permitiendo eliminar la luz desenfocada o destellos de la lente en especímenes que son más gruesos que el plano focal. Las imágenes son adquiridas punto por punto y reconstruidas en una computadora.

Las técnicas de microscopía confocal posibilitan el empleo de marcadores fluorescentes en muestras biológicas. Esto permite la detección y análisis tridimensional de estructuras con mayor detalle. El uso de microscopía confocal en celdas electroópticas con cristales líquidos es escaso [53, 54, 55].

La figura 33 muestra las imágenes obtenidas para diferentes planos focales a lo largo del espesor de la celda. En nuestro caso no se usaron marcadores

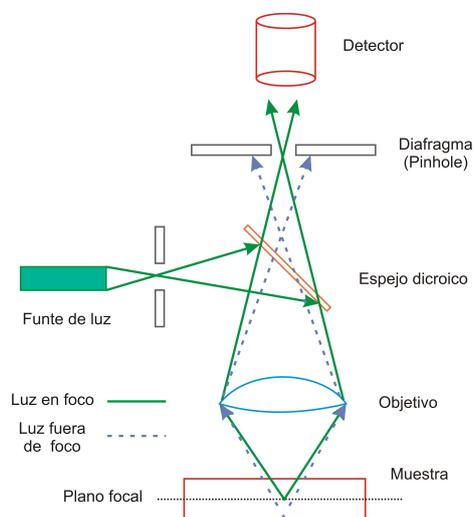


Figura 32: Diagrama del principio del funcionamiento de un microscopio confocal.

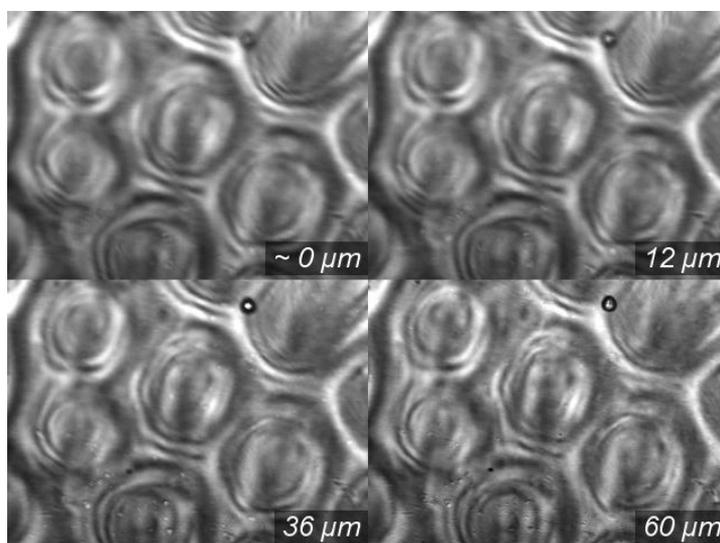


Figura 33: Imágenes de diferentes planos focales en celdas de  $127 \mu m$ , empleando un microscopio confocal. Distancias tomadas desde la región inmediatamente posterior a la capa superior de PVA hacia el centro de la celda.



Figura 34: Microscopio confocal Olympus FluoView FV1000-PME.

fluorescentes. Para ello se empleó un microscopio confocal Olympus FluoView FV1000-PME (figura 34) ubicado en las instalaciones del Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba (CIQUIBIC). La figura 35 muestra un diagrama en bloques del sistema. Se trabajó en el modo de transmisión de luz, empleando objetivos convencionales de 10X. El estudio requirió el diseño de celdas especiales para el trabajo. Las celdas comúnmente empleadas están montadas con placas de vidrio de algunos milímetros de espesor, el cual es demasiado grueso para la configuración del microscopio confocal, provocando una gran dispersión de la luz en la primera cara de la celda. Por ello, se construyeron celdas siguiendo el procedimiento descrito en la sección “Características de las celdas electroópticas” en este mismo capítulo. La figura 33 demuestra que las estructuras conseguidas se extienden en todo el volumen de la celda. Las imágenes obtenidas por microscopía confocal nos permitieron realizar una reconstrucción tridimensional de las estructuras observadas. En la figura 36 se muestran cuatro imágenes de una rotación de  $180^\circ$  del modelo tridimensional de las estructuras hexagonales observadas en celdas de  $127 \mu\text{m}$ . El modelo tridimensional fue construido a partir de 24 imágenes correspondientes a 24 planos focales, con una separación entre plano de  $\sim 5 \mu\text{m}$  (ver archivo “reconstruccion-3d.avi” en el material suplementario adjunto). Estos resultados demuestran claramente el carácter tridimensional de las estructuras observadas. Es de destacar el carácter estático de las mismas. Se regresará sobre este aspecto en el capítulo V.



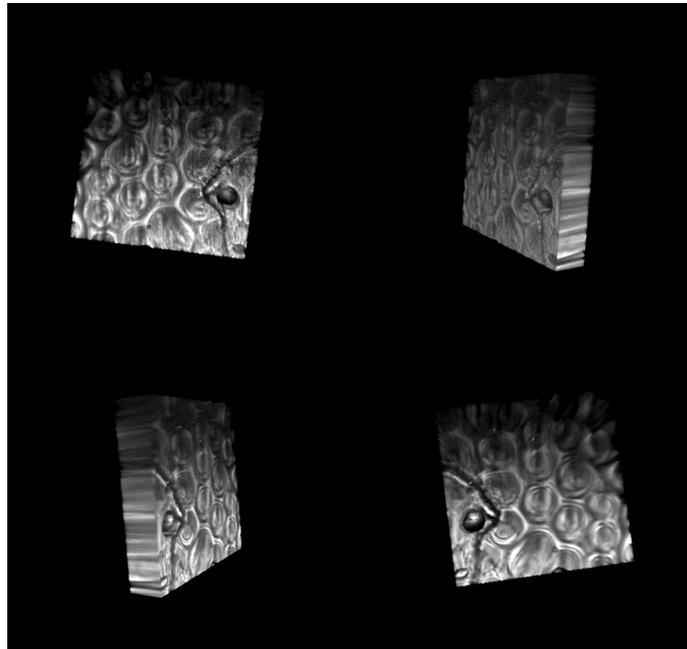


Figura 36: Imágenes del modelo reconstruido de las estructuras hexagonales en celdas de  $127 \mu m$ , en una rotación de  $180^\circ$ .

## Capítulo IV

### 4. Estructuras inducidas por campos eléctricos en celdas delgadas ( $d < 50 \mu m$ ).

La literatura de los últimos 30 años contiene una amplia variedad de estudios acerca de la formación de patrones periódicos en cristales líquidos nemáticos. Los trabajos tratan casos en los cuales se emplean campos magnéticos [28, 29, 30], eléctricos [31, 4, 6, 32, 9] y acústicos [33, 34, 35]. Se reportan diferentes tipos de patrones, en particular para celdas sometidas a campos eléctricos y empleando cristales líquidos con diferentes parámetros físicos. La vasta mayoría de los estudios se realizaron en celdas delgadas de vidrio del orden de  $50 \mu m$  o menor espesor. Aunque algunos efectos están claramente establecidos, todavía hay situaciones poco claras e interpretaciones irreconciliables en la literatura. Las descripciones teóricas son complejas por lo que terminan, en general, con la formulación de modelos simplificados. Dentro de la extensa literatura que trata las inestabilidades inducidas por campos eléctricos, la aplicación simultánea de campos eléctricos AC y DC es muy escasa.

#### 4.1. Estructuras disipativas y estáticas en celdas electroópticas.

La desestabilización electrohidrodinámica (EHD) inducida por campos AC, uno de los procesos mas tratados, se encuentra asociado con la respuesta de la carga espacial distribuida en el volumen del cristal líquido. La carga espacial puede tener diferentes orígenes. Por ejemplo, separación electrolítica [5], la inyección de carga a través de los electrodos (inestabilidad de Felici) [4], efectos de emisión termoiónica [56] o debido a la anisotropía de la conductividad característica del medio nemático (inestabilidad de Carr–Helfrich) [10]. El acoplamiento entre la carga espacial y el campo eléctrico induce un flujo convectivo, análogo a la convección térmica de Rayleigh–Béarnard en fluidos isotrópicos [1]. Las inestabilidades EHD son fácilmente observadas en cristales líquidos nemáticos con anisotropía dieléctrica  $\varepsilon_a$  negativa y conductividad anisotrópica  $\sigma_a$  positiva, siendo menos frecuente los casos donde  $\varepsilon_a > 0$  y  $\sigma_a < 0$  [16].

Por otro lado, los trabajos relacionados con la aplicación de un campo DC son menos comunes. Esto se debe, principalmente a los problemas que

puede producir en celdas electroópticas cuando son sometidas a extensos periodos de excitación (degradación electrolítica, inyección de carga unipolar, posibles efectos de degradación electroquímica tanto del compuesto como de los electrodos, etc.).

El efecto flexoeléctrico representa el acoplamiento lineal entre el campo eléctrico y la distorsión local del cristal líquido [13]. En el trabajo de Meyer [6], la asimetría de las moléculas juega un rol determinante en la observación de los fenómenos flexoeléctricos. También, es posible definir el efecto de “gradiente flexoeléctrico” entre un gradiente de campo eléctrico y el ordenamiento del cristal líquido [48, 57], el cual es aplicable en forma independiente de la asimetría de las moléculas. Los efectos flexoeléctricos pueden tener un carácter dipolar o cuadrupolar y se hacen relevantes sobre todo para campos independientes del tiempo (DC), o campos alternos de baja frecuencia (AC). Aunque la interacción flexoeléctrica se considera generalmente dominante cerca de los electrodos en las superficies [58], dominios flexoeléctricos también pueden existir en el volumen [49, 59]. Mientras que la interacción dieléctrica que provoca la transición de Fredericksz no es sensible a la polaridad del campo eléctrico (surge como una interacción cuadrática con el campo), el efecto flexoeléctrico es dependiente del cambio de signo del campo externo (interacción lineal), al igual que otros procesos de polarización superficial. Este hecho lleva a situaciones totalmente diferentes en el medio de la celda y cerca de los electrodos, especialmente en las celdas gruesas. La condición de anclaje débil favorece la flexopolarización en las superficies de la celda [60]. Incluso la estructura molecular y la interacción con la superficie sólida en la frontera (región próxima al electrodo), juegan un papel importante en la polarización superficial [61, 62].

Bajo ciertas circunstancias puede ocurrir que una estructura estática se origine cerca de la superficie del electrodo. Este escenario puede encontrarse cuando los términos lineales, asociados a los fenómenos flexoeléctricos, son relevantes en respuesta a inestabilidades superficiales que dependen de la polaridad del campo DC (o campo AC de baja frecuencia, o una combinación de campos DC y voltajes AC de altas frecuencias). A altas frecuencias, el campo AC no contribuye a los términos lineales. Las estructuras estáticas pueden formarse si la intensidad de campo eléctrico es lo suficientemente débil como para evitar un proceso disipativo tipo EHD. Con el aumento de la intensidad de campo, el flujo convectivo se manifiesta, y la aparición de un patrón puede “copiar” las estructuras estáticas “no convectivas” ya existentes, mostrando así una textura óptica similar [63].

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, las inestabilidades electrohidrodinámicas en cristales líquidos son un fenómeno ampliamente estudiado. El flujo hidrodinámico se debe al movimiento de carga eléctrica, y las condiciones umbrales para su observación dependen de las características físicas del material, especialmente de la anisotropía dieléctrica  $\varepsilon_a$ . Los patrones inducidos por inestabilidades electrohidrodinámicas son comúnmente obtenidos en materiales con anisotropía dieléctrica pequeña, pudiendo ser ésta positiva o negativa [31, 39, 40]. Para compuestos con este tipo de características físicas, el mecanismo dominante es la inestabilidad de Carr–Helfrich [10]. Sin embargo, este mismo fenómeno es inhibido para compuestos con  $\varepsilon_a$  grande y positivo. En este último caso, independientemente de la alineación inicial, la acción de un campo eléctrico perpendicular a las paredes de la celda tiene como resultado una orientación homeotrópica. Cuando la alineación inicial es homeotrópica, el campo eléctrico ejerce una fuerza estabilizadora. En el caso de una orientación inicial homogénea, el sistema experimenta, como primera inestabilidad, una transición de Freedericksz, alcanzando posteriormente la orientación homeotrópica (al menos en gran parte de la celda, si se considera la condición de anclaje fuerte). Partiendo de una orientación homeotrópica, las inestabilidades de Carr–Helfrich resultan imposibles cuando  $\varepsilon_a$  es positiva y grande [10]. Por esta razón, no es esperable que inestabilidades de este tipo conduzcan a la formación de patrones en materiales con valores altos de  $\varepsilon_a$ .

## 4.2. Caso particular del 5CB: antecedentes.

Efectos electroconvectivos, con orígenes diferentes a las inestabilidades de Carr–Helfrich, han sido observados en materiales con anisotropía dieléctrica positiva ( $\varepsilon_a > 0$ ) y conductividad anisotrópica positiva ( $\sigma_a > 0$ ) [64]. La dependencia con la frecuencia de los voltajes umbrales, define la existencia de dos patrones, un dominio en forma de huellas digitales (fingerprints) encontrado a bajas frecuencias, y un dominio en forma de cruces para frecuencias altas. Estudios recientes [51] se interpretaron en términos de la existencia de dominios electroconvectivos en 5CB, ante la presencia de alineamiento homogéneo y homeotrópico. En este último trabajo los voltajes umbrales dependen fuertemente de la frecuencia del campo eléctrico, a diferencia del número de onda, el cual es prácticamente insensible a los cambios de frecuencia, al menos en el rango estudiado. En otro trabajo anterior se reportan estructuras celulares obtenidas en celdas de 25  $\mu m$  mediante la aplicación de un voltaje DC [65] (figura 37). En este caso se adjudicó el origen de las inestabilidades a los mecanismos de Felici, debido a que los efectos convectivos son evidentes en las observaciones. Otro resultado observado en 5CB fueron estructuras celulares-hexagonales (“honeycomb”) conseguidas mediante

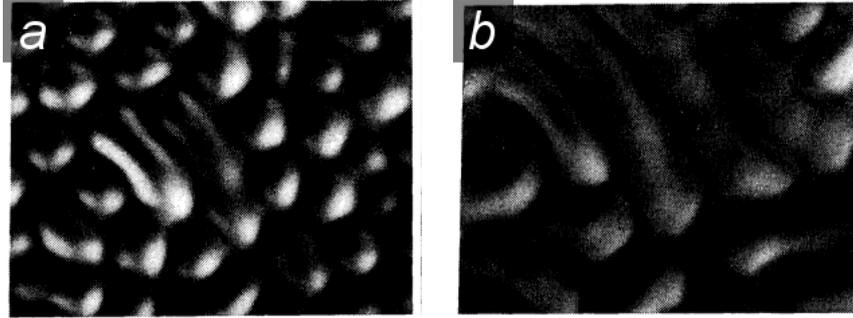


Figura 37: Estructuras observadas por Nakagawa et al. [65] en celdas de  $525\mu m$  con alineamiento homeotrópico, aplicando un voltaje DC. a-  $4,8 V$ . b -  $6,4 V$ .

la aplicación de un voltaje DC en superposición con la acción de un láser [66]. En este caso se adjudica el origen de la inestabilidad a inyección de cargas (Felici).

### 4.3. Experimentos en celdas de $20 \mu m$ con 5CB.

En el marco de una cooperación bilateral entre nuestro laboratorio y el Departamento de Fluidos Complejos del Instituto de Investigación del Estado Sólido de la Academia de Ciencias de Hungría en Budapest, se desarrollaron una serie de experimentos en celdas de espesor  $d = 20 \mu m$ , empleando el compuesto líquido cristalino 5CB en su fase nemática a una temperatura de  $(30,00 \pm 0,05)^\circ C$ . En la temperatura a la que se trabajó las propiedades eléctricas son,  $\varepsilon_a = 17,76$  [67] y  $\sigma = 0,45$  [51]. Se aplicó un campo eléctrico alterno de frecuencia  $f$ , al que se sumó una componente continua. Se emplearon celdas electroópticas comerciales (de EHD Ltd. - Japón) provistas de alineamiento homogéneo. En todos los casos el campo eléctrico fue perpendicular a las paredes de la celda y la orientación inicial del director horizontal.

Se observó que el comportamiento del mismo compuesto en celdas de  $20\mu m$ , presenta claras diferencias con lo observado en celdas gruesas. Las mediciones se realizaron definiendo una razón entre el voltaje alterno AC y el voltaje continuo DC. Una vez definida la razón DC/AC se procedió a incrementar el voltaje en pasos, dejando reposar la celda por un período de  $\sim 150 \text{ seg}$ . Si alguna evolución del sistema era detectada en ese lapso, el tiempo de espera se incrementaba hasta no detectar variaciones en el campo óptico observado.

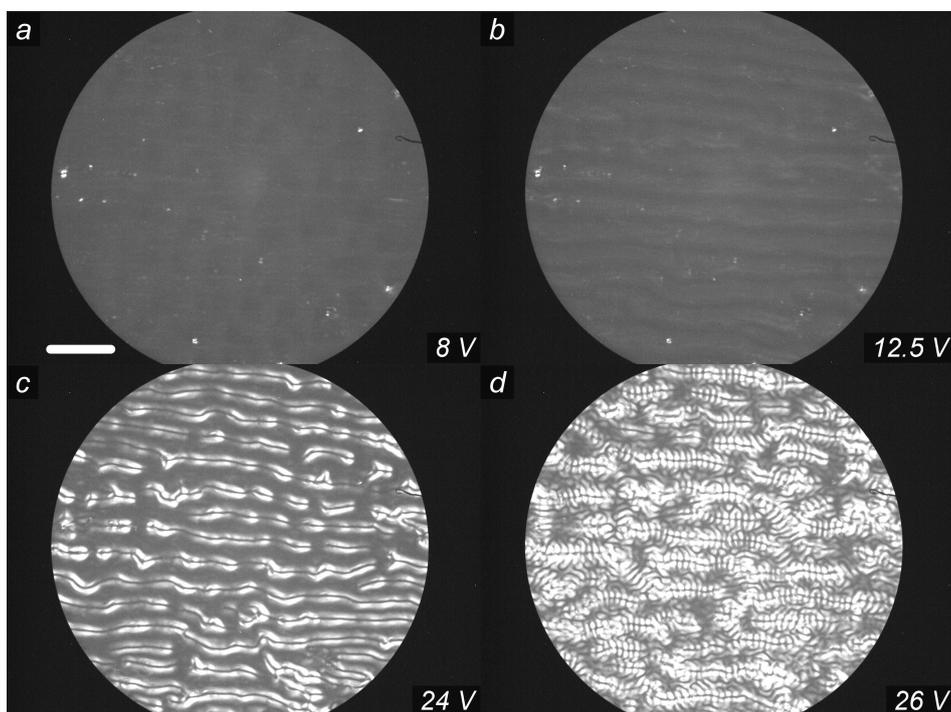


Figura 38: Imágenes de estructuras correspondientes a diferentes valores de voltaje (RMS) a una frecuencia de  $20\text{ Hz}$ , obtenidas en celdas de  $20\mu\text{m}$ . a- Tenue patrón celular observado para valores de voltajes  $V_{AC} = 6,5 V_{RMS}$  y  $V_{DC} = 3,2 V$ , b- Estructura paralela observada con valores de voltaje  $V_{AC} = 10,5 V_{RMS}$  y  $V_{DC} = 5,3 V$ , c- Estado de la estructura paralela para voltajes  $V_{AC} = 24 V_{RMS}$  y  $V_{DC} = 12 V$  y d- Estructura tipo “herringbone” observada con voltajes  $V_{AC} = 24,5 V_{RMS}$  y  $V_{DC} = 12,2 V$ . La línea blanca representa la dirección inicial del director.

La razón DC/AC elegida fué  $R = V_{DC}/V_{AC} = 0,5$  (en el capítulo V se explica el porque de esta elección). Para este valor se detectaron una serie de voltajes umbrales que inducen la formación de estructuras claramente diferenciables a partir de sus características morfológicas. Las estructuras encontradas se observan después de una transición de Freedericksz (la misma ocurre para un voltaje umbral AC de aproximadamente  $1 V_{RMS}$ ). En la figura 38 se pueden apreciar las estructuras observadas mediante el incremento de los voltajes a una frecuencia fija de  $20\text{ Hz}$ . En la figura solo se indican los valores RMS del voltaje AC, teniendo en cuenta la relación  $R \approx 0,5$ .

En la figura 38a se puede apreciar la aparición de una débil estructura celular (cuyo voltaje umbral es  $V_{AC} = 6,5 V_{RMS}$  y  $V_{DC} = 3,2 V$ ), seguida por una estructura elongada en la dirección inicial del director ( $V_{AC} = 10,5 V_{RMS}$  y  $V_{DC} = 5,3 V$ , figura 38b). Para mas detalles ver las imágenes en el material suplementario adjunto. La figura 38c muestra el estado de la estructura elongada previo a la observación de la estructura del tipo “herringbone” (figura 38d). La estructura “herringbone” es observada para valores de voltaje  $V_{AC} = 24,5 V_{RMS}$  y  $V_{DC} = 12,2 V$ . Esta última aparece en presencia de la segunda estructura. Este tipo de comportamiento ha sido observado previamente [42] en celdas de  $45 \mu m$  cargadas con el cristal líquido MBBA, aplicando voltajes AC y DC. Los valores umbrales de las dos primeras estructuras son relativamente bajos, y poseen características de una deformación estática. En particular, las estructuras paralelas a la dirección inicial del director (figura 38b) recuerdan a los dominios flexoeléctricos [42, 11], que en nuestro conocimiento todavía no han sido reportados para el 5CB. Por el contrario, la última estructura observada sucede a campos altos, y se observa como una estructura claramente dinámica (variación posicional en el tiempo). La figura 38c se muestra como una transición entre la estructura estática de la figura 38b y la dinámica de la figura 38d.

El método empleado en las mediciones fue repetido para diferentes frecuencias en un rango entre  $\sim 0 Hz$  y  $80 Hz$ . Este rango de bajas frecuencias fue elegido por coincidir con las frecuencias empleadas anteriormente por el grupo húngaro [51], teniendo de esa manera un comportamiento de referencia para el sistema experimental usado. Detalles de la distribución de estructuras en el rango de frecuencias analizado se puede observar en la figura 39. Los voltajes umbrales mostrados en la figura 39 pueden no tener una relación directa con el campo eléctrico en el interior de la celda debido a fenómenos que pueden modificarlo, por ejemplo, el apantallamiento de Debye, fluctuaciones en la celda, inhomogeneidad del medio, etc. Esto explicaría la dispersión de los puntos correspondiente a los voltajes umbrales medidos. La figura 40 muestra la dependencia del numero de onda crítico  $q = 2d/\lambda$  con la frecuencia.

En las figuras 39 y 40 se observa que las estructuras celulares y paralelas son obtenidas a voltajes relativamente bajos comparado con el valor umbral de las estructuras tipo “herringbone”. Así mismo, el valor umbral para las dos primeras estructuras es prácticamente insensible a la variación de la frecuencia, al menos, en el rango analizado. Lo contrario sucede con las estructuras “herringbone”, cuyo el voltaje umbral depende fuertemente de la frecuencia. De hecho, para esta última estructura, solo se registran valores

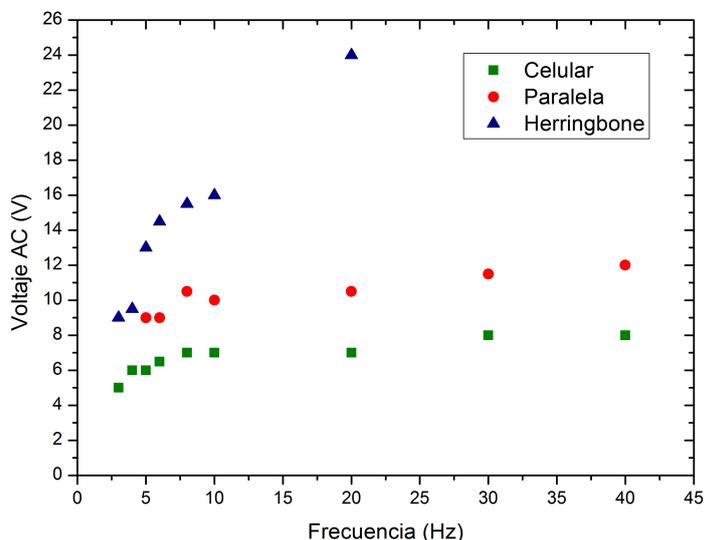


Figura 39: Dependencia con la frecuencia del voltaje umbral en celdas de  $20 \mu m$  para cada una de las estructuras observadas.

umbrales hasta los  $20 \text{ Hz}$ , ya que para frecuencias mayores y manteniendo la razón  $V_{DC}/V_{AC} \approx 0,5$ , el voltaje DC requerido es suficientemente alto como para afectar el normal desempeño de la celda (comprometiendo la reutilización de la misma). Este efecto se constata al observar a simple vista, el ennegrecimiento del borde de los electrodos.

El número de onda  $q$  permanece prácticamente constante para diferentes frecuencias en los casos de estructuras celulares y paralelas. En el caso de las estructuras “herringbone” se observa un sensible cambio a partir de los  $10 \text{ Hz}$  (aunque no se cuenta con suficientes datos para estimar una posible tendencia). Se puede observar en la figura 39 como la estructura paralela solo es conseguida para frecuencias mayores a  $\sim 5 \text{ Hz}$ . Por debajo de esta frecuencia solo se consiguen las estructuras celulares y del tipo “herringbone”.

La figura 41 muestra la corriente medida en la celda de  $20 \mu m$  en función del voltaje DC aplicado. Los valores de corriente medidos son comparables a los obtenidos por Nakagawa et al. en celdas homeotrópicas [65], cuando la frecuencia del campo eléctrico tiende a cero. Se realizaron pruebas en celdas con alineamiento homeotrópico aplicando simultáneamente los voltajes AC y

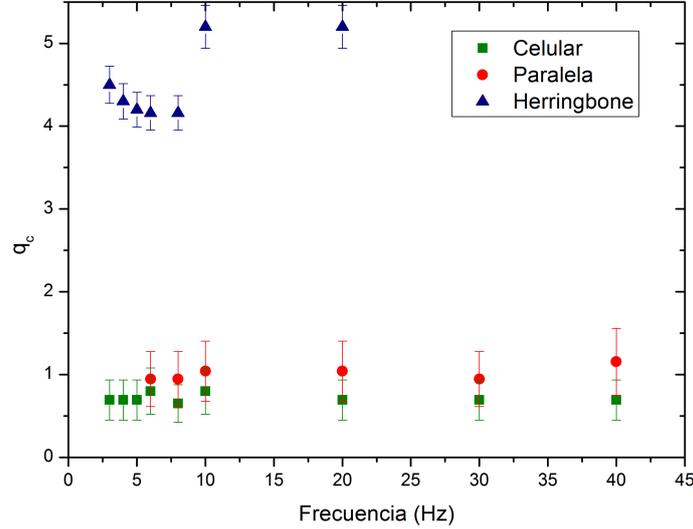


Figura 40: Numero de onda crítico  $q_c$  en función de la frecuencia en celdas de  $20\mu m$ .

DC, a fin de constatar si los efectos reportados por Nakagawa et al. relevantes en nuestra configuración experimental. En los resultados obtenidos no se observa la formación de ningún patrón. Solamente se observó la aparición de puntos aislados en los cuales, mediante el incremento del voltaje, se desarrolla un flujo de materia (figura 42). Los resultados mostrados en la figura 42 demuestran que el voltaje alterno inhibe el mecanismo propuesto por Nakagawa et al. En la distribución de puntos mostrados en la figura 41 se observa un cambio en la tendencia alrededor de  $5 V$  del voltaje DC. Este valor coincide aproximadamente con el voltaje umbral para la observación de las estructuras herringbone. Se recuerda que las estructuras celulares y paralelas son obtenidas para voltajes por debajo de este valor. Por encima de este valor, el incremento en la densidad de carga espacial puede favorecer la formación de estructuras disipativas. En efecto, para tensiones mayores, el aumento lineal de la corriente en la celda y la fuerte dependencia con la frecuencia de la tensión umbral sugieren el carácter disipativo de la estructura herringbone.

Las estructuras observadas en 5CB no pueden ser predichas por el modelo electrohidrodinámico estándar y tampoco lo hace la inclusión en este de efectos flexoeléctricos puros. La aplicación de ambos casos a compuestos líquido

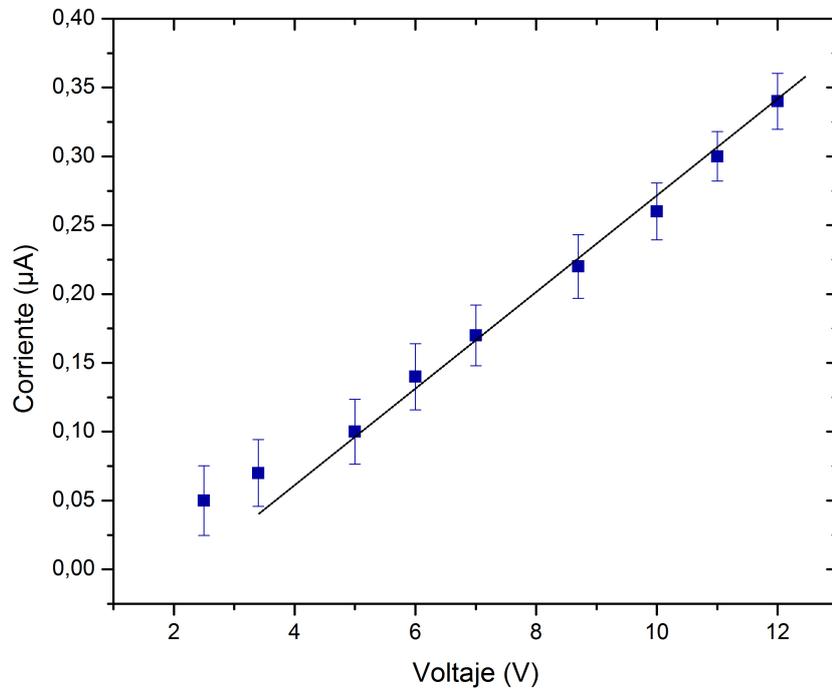


Figura 41: Corriente en función del voltaje DC en celdas de 20  $\mu m$ .

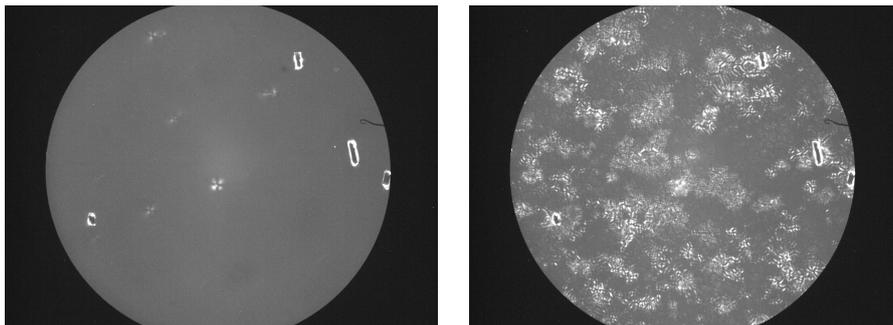


Figura 42: Resultados observados en celdas de 20  $\mu m$  con alineamiento homeotrópico mediante la aplicación simultánea de voltajes AC y DC a-  $V_{AC} = 10,50 V$  (RMS) y  $V_{DC} = 5,25 V$  b-  $V_{AC} = 24,00 V$  (RMS) y  $V_{DC} = 12,00 V$ .

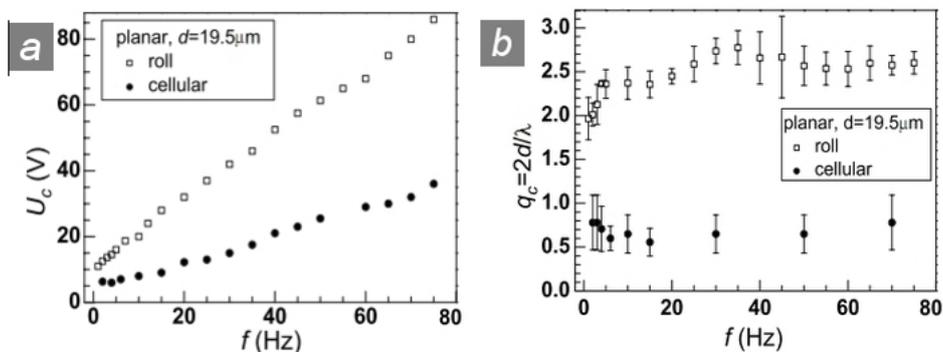


Figura 43: Resultados obtenidos por Kumar et al. [51] en celdas de  $20 \mu\text{m}$  mediante la aplicación de un voltaje AC. a- Voltajes umbrales en función de la frecuencia para estructuras celulares y rolls en celdas con alineamiento homogéneo. b- Número de onda crítico para estructuras celulares y rolls en celdas con alineamiento homogéneo.

cristalinos como el 5CB, donde  $\varepsilon_a > 0$  y  $\sigma_a > 0$ , resulta en la predicción, únicamente, de la transición de primer orden de Fredericksz. Las estructuras “herringbone” obtenidas para  $R = 0,5$  en 5CB son reportadas por primera vez en esta tesis.

El trabajo de Kumar et al. reporta resultados conseguidos con voltajes AC puros, en la misma configuración experimental empleada en este trabajo. Bajo la acción de voltajes AC, se observaron estructuras celulares y rolls (desordenados y perpendiculares a la dirección inicial del director) cuyos voltajes umbrales presentan una clara dependencia con la frecuencia (figura 43).

En contraste, la incorporación de una componente DC permitió observar estructuras celulares y paralelas a la orientación inicial del director, para los cuales los voltajes umbrales son, prácticamente independientes de la frecuencia. En el caso de las dos estructuras reportadas por Kumar et al. (figura 44), el origen es adjudicado a inestabilidades EHD. A las estructuras celulares y paralelas se suma una tercera estructura (“herringbone”), cuyo voltaje umbral sí depende de la frecuencia. Como se mencionó antes la estructura herringbone a sido observada en cristales líquidos como el MBBA debido a la competencia de torques dieléctricos y flexoeléctricos. En nuestro caso, las estructuras celulares y paralelas poseen características similares a las inducidas por efectos flexoeléctricos [11]: voltajes umbrales bajos, leve dependencia con

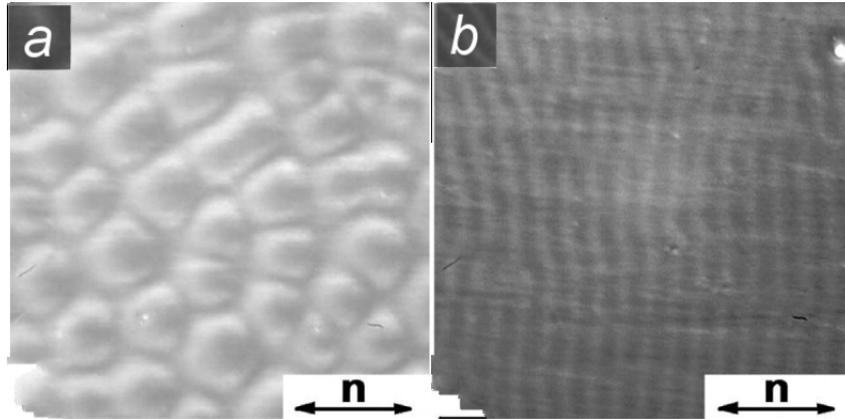


Figura 44: Estructuras observadas por Kumar et al. [51] en celdas de  $20 \mu m$  mediante la aplicación de un voltaje AC. a- Estructuras celulares,  $7 V$  (RMS) a  $4 Hz$  con alineamiento homogéneo. b- Rolls,  $14,4 V$  (RMS) con una frecuencia de  $4 Hz$  con alineamiento homogéneo. En todos los casos el área de la imagen es de  $300 \times 300 \mu^2$ .

la frecuencia, etc. Mientras, que las estructuras “herringbone” comparten las características de una estructura de carácter disipativo.

Otra diferencia se aprecia en el número de onda reportado. En el caso de las estructuras celulares los valores del número de onda son comparables. Sin embargo para las frecuencias entre  $0$  y  $20 Hz$  el número de onda reportado por Kumar et al. presenta una tendencia a decrecer mientras que en nuestro caso permanece próximo a un valor constante.

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales (aplicación simultánea de voltajes AC y DC, empleo de un compuesto líquido cristalino con  $\epsilon_a > 0$  y  $\sigma_a > 0$ , etc.) y las claras diferencias observadas entre las estructuras celulares/paralelas y “herringbone” (dependencia de los voltajes umbrales con la frecuencia, estabilidad temporal, etc.), a nuestro entender, las estructuras celulares y paralelas observadas en nuestro caso, no son estructuras de carácter disipativo.

## Capítulo V

### 5. Estructuras inducidas por campos eléctricos en celdas gruesas ( $d \geq 50 \mu m$ ).

En celdas gruesas, las reorientaciones inducidas por el flujo también pueden contribuir a desestabilizar la orientación molecular. En tales casos, el flujo de materia puede seguir a la transición de Freedericksz, añadiendo un torque hidrodinámico adicional [41]. El modelo hidrodinámico para inestabilidades EHD en nemáticos, teniendo en cuenta el flujo, las ecuaciones de Maxwell y los torques elástico, viscoso y eléctrico, generalmente puede explicar con éxito los casos en que la anisotropía dieléctrica y conductiva tienen signos contrarios. Para estos casos, se considera que el papel del término flexoeléctrico es despreciable, incluso en el régimen de conducción (AC a bajas frecuencias) [68]. Como se mencionó en el capítulo IV, se encontró que la teoría hidrodinámica que involucra las mencionadas interacciones, no puede explicar en forma satisfactoria las inestabilidades EHD encontradas en celdas de alineamiento plano, con compuestos con  $\Delta\epsilon < 0$  y  $\Delta\sigma < 0$  (EHD no-estándar) [69], a menos que la interacción flexoeléctrica sea incluida [70]. La teoría tampoco permite predecir valores umbrales de campo que induzcan una inestabilidad cuando  $\Delta\epsilon > 0$  y  $\Delta\sigma > 0$ . En este último caso, recientemente se observaron patrones celulares en ambos alineamientos, plano y homeotrópico en celdas delgadas [51], los que fueron atribuidos al mecanismo EHD. En dicho trabajo se observó que al incrementar el voltaje, la estructura celular se convierte en rolls. El patrón celular demostró ser casi independiente de la frecuencia. Los autores afirman que la estructura celular se origina en el centro de la celda ( $20\mu m$  de espesor), mientras que los rolls se forman en la superficie de los electrodos. La inclusión de la interacción flexoeléctrica en las ecuaciones parece no ser suficiente para explicar los patrones. Una explicación consistente de los patrones observados, especialmente la estructura celular, aún está pendiente.

En este trabajo se estudia la excitación eléctrica de celdas electroópticas de diferentes espesores, conteniendo un cristal líquido (5CB) con la anisotropía dieléctrica y la conductividad anisotrópica positivas. Se incrementa progresivamente el espesor de la celda con el fin de examinar la dependencia con el espesor de los patrones observados, en un régimen donde las condiciones físicas que influyen en la orientación del director en la región próxima a la superficie de los electrodos son muy diferentes a las que ocurren en el centro de la celda. El espesor de la celda sigue siendo todavía lo suficientemente

delgado como para poder observar la luz transmitida por medios ópticos.

El objetivo principal de este estudio se refiere a la investigación de la acción combinada de excitaciones eléctricas con campos AC y DC aplicados a la celda. Una característica relevante de los resultados obtenidos, son los patrones hexagonales regulares, observados en celdas de  $127$  y  $250\mu m$  cuando la relación entre los voltajes AC y DC es  $R \approx 0,5$ .

### **5.1. Patrones hexagonales inducidos por la combinación de campos eléctricos AC y DC.**

Las celdas electroópticas fueron construidas siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo III. En todos los experimentos realizados la temperatura fue de  $25,0 \pm 0,1^\circ C$ . El polarizador se colocó en paralelo a la alineación inicial del director en la celda, mientras que el analizador se colocó perpendicular. Las celdas electroópticas se alimentaron con un generador de funciones Agilent 33220A. En los experimentos realizados a frecuencia fija, se utilizó una tensión alterna sinusoidal de  $50Hz$ . Por encima de un valor umbral de tensión AC, se obtuvo una transición de Freedericksz homogénea, convirtiendo el alineamiento de la celda en homeotrópico. Este comportamiento es independiente del espesor de la celda.

Se realizaron una serie de experimentos en los cuales se varió la relación entre los voltajes AC y DC. Para cada valor de la relación  $R = V_{DC}/V_{AC}$  estudiado, los voltajes aplicados a la celda se incrementaron en pasos manteniendo fija la relación  $R$ . Entre cada incremento de voltajes se esperó un tiempo de  $\sim 120seg.$  dejando que el sistema evolucione. A partir de este procedimiento, se observaron voltajes umbrales que conducen a la formación de estructuras celulares (figura 45a) y un régimen de flujo caótico (figura 45b) cuando  $R < 0,5$  y  $R > 0,5$  respectivamente. Un resultado que llamó nuestra atención fue el obtenido para  $R \approx 0,5$ , relación que resultó ser decisiva para conseguir estructuras hexagonales. Estas estructuras pueden ser regulares o irregulares como se muestran en la figura 46a y 46b respectivamente.

La figura 47 muestra un diagrama de fases de las estructuras conseguidas a partir de diferentes voltajes umbrales en función de  $R$ . Los puntos representan la ubicación en el diagrama de las imágenes mostradas en las figuras 45 y 46.

Dentro de los rangos de tensión estudiados en los experimentos, se veri-

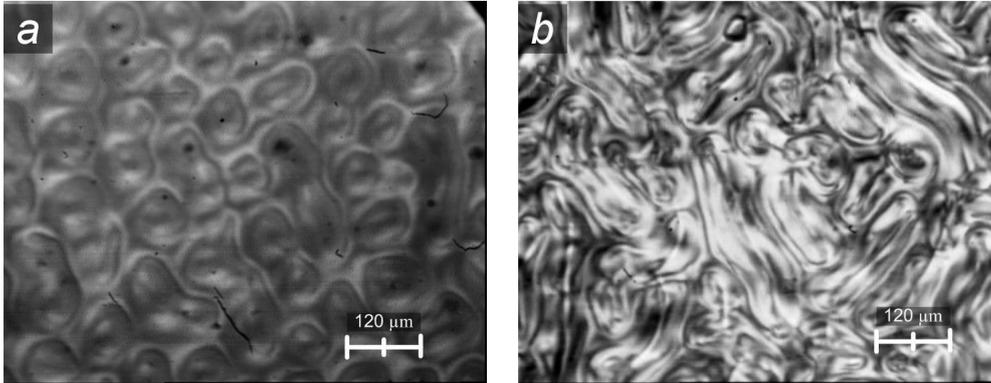


Figura 45: Patrones obtenido en celdas de  $127 \mu m$ . a- Estructura celular con  $R < 0,5$  ( $9 V_{pp}$  AC a  $50 Hz$  y  $3 V$  DC). b- Régimen caótico con  $R > 0,5$  ( $9,5 V$  AC a  $50 Hz$  y  $6,5 V$  DC).

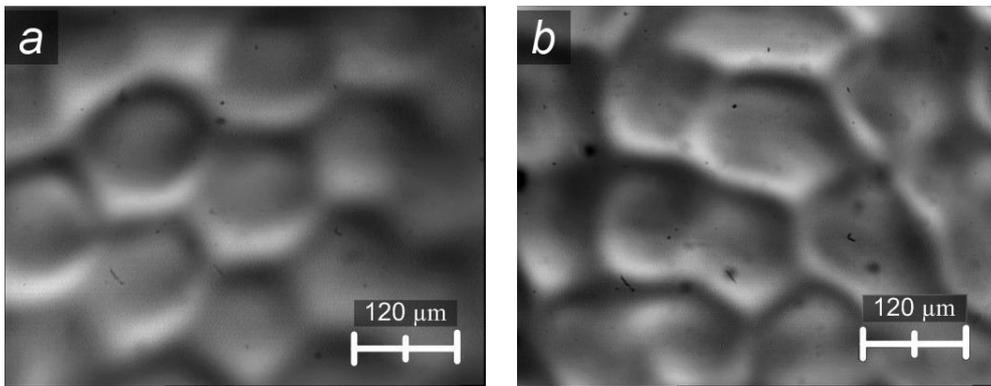


Figura 46: a- Hexágonos regulares obtenidos con  $R \approx 0,5$  en celdas de  $127 \mu m$  mediante la aplicación de un voltaje AC de  $8,5V_{pp}$ . b- hexágonos irregulares obtenidos, bajo las mismas condiciones, en una posición diferente.

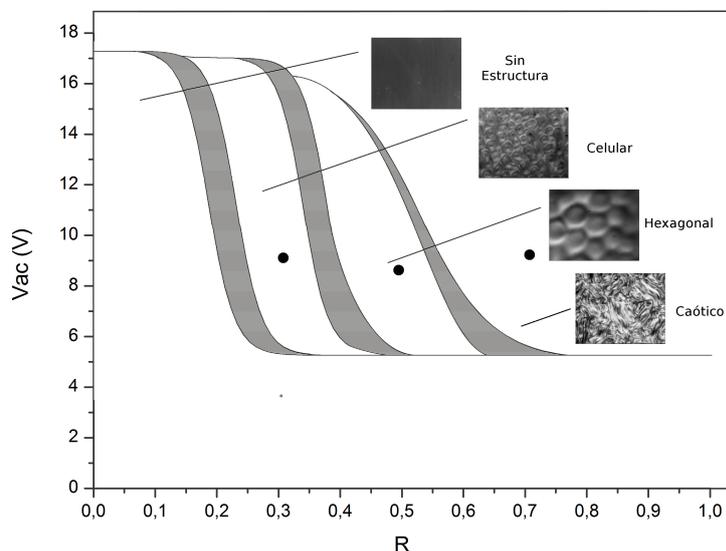


Figura 47: Diagrama de fases de las estructuras observadas en celdas de  $127 \mu m$  para diferentes valores de  $R$ .

ficó experimentalmente que la acción individual de las tensiones AC o DC no inducen la formación de estructuras hexagonales. La estructura celular tiene la misma longitud de onda característica del patrón hexagonal, y su proceso de formación es similar (ver archivo “evolucion-temporal.avi” en el material suplementario adjunto). Cabe destacar que una vez que la estructura llega a un estado de equilibrio, el orden posicional se mantiene. El flujo puede ser claramente observado en el estado caótico, pero no durante la formación del patrón celular, donde apenas se observan fluctuaciones localizadas. Para un  $R < 0,5$ , si el voltaje es incrementado, las estructuras celulares se fusionan formando dominios elongados, en los cuales los efectos convectivos se vuelven apreciables figura 48a. Es decir, se pasa de una región de dominios prácticamente estáticos a un estado claramente convectivo sin la observación de las estructuras hexagonales.

La secuencia de formación de los patrones hexagonales es la siguiente: después de la aplicación combinada del voltaje DC/AC con una razón de  $R \approx 0,5$ , la primera transición observada es la de Fredericksz. Lentamente, después de incrementar el voltaje, se observan puntos brillantes que evolucionan en cruces de Malta (figura 48 b). Repitiendo el experimento, después de

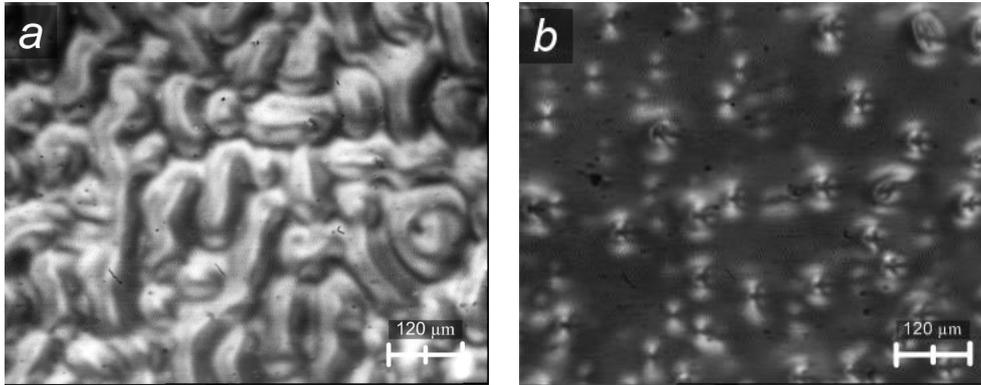


Figura 48: Celda de  $127 \mu m$  (a) fusión de las estructuras celulares en dominios elongados al incrementar el voltaje con una razón  $R < 0,5$  (b) puntos iniciales de la reorientación molecular observados después de la transición de Fredericksz.

borrar la memoria del sistema (por calentamiento de la celda hasta la transición al estado isotrópico), se pudo comprobar que la posición en la que los puntos brillantes aparecen es completamente al azar. Este resultado permite descartar que los mismos sean consecuencia de defectos presentes en la topología de las superficies. Una inestabilidad de propagación circular comienza a desarrollarse a partir de los puntos/cruces hasta que comienzan a interactuar entre sí en un tiempo de aproximadamente 3 minutos. Este patrón se desarrolla hasta alcanzar una estructura hexagonal transcurrido un tiempo del orden de 17 minutos (figura 49 y video “evolucion-temporal.avi”). Un resultado similar se obtiene en la celda de  $250 \mu m$ .

Al interrumpir la acción del campo eléctrico, la celda se vuelve al estado homogéneo (alineamiento plano) en un tiempo de  $\sim 40$  segundos. Si la excitación eléctrica es aplicada nuevamente dentro de un tiempo dado, la estructura hexagonal es recuperada en pocos segundos. El tiempo de relajación de la estructura fue medido mediante el incremento del tiempo de espera entre la remoción y la reaplicación de la perturbación eléctrica. Cuando el tiempo de espera se vuelve mayor que el tiempo de relajación, el proceso de formación vuelve a suceder como se describió anteriormente. El tiempo de relajación medido para la estructura hexagonal fue de  $\sim 15 \text{ min.}$  y  $\sim 17 \text{ min.}$  en las celdas de  $127 \mu m$  y  $250 \mu m$  respectivamente.

La Figura 50 muestra que los centros de las estructuras hexagonales coinciden con puntos brillantes, en particular cuando el plano focal del microscopio

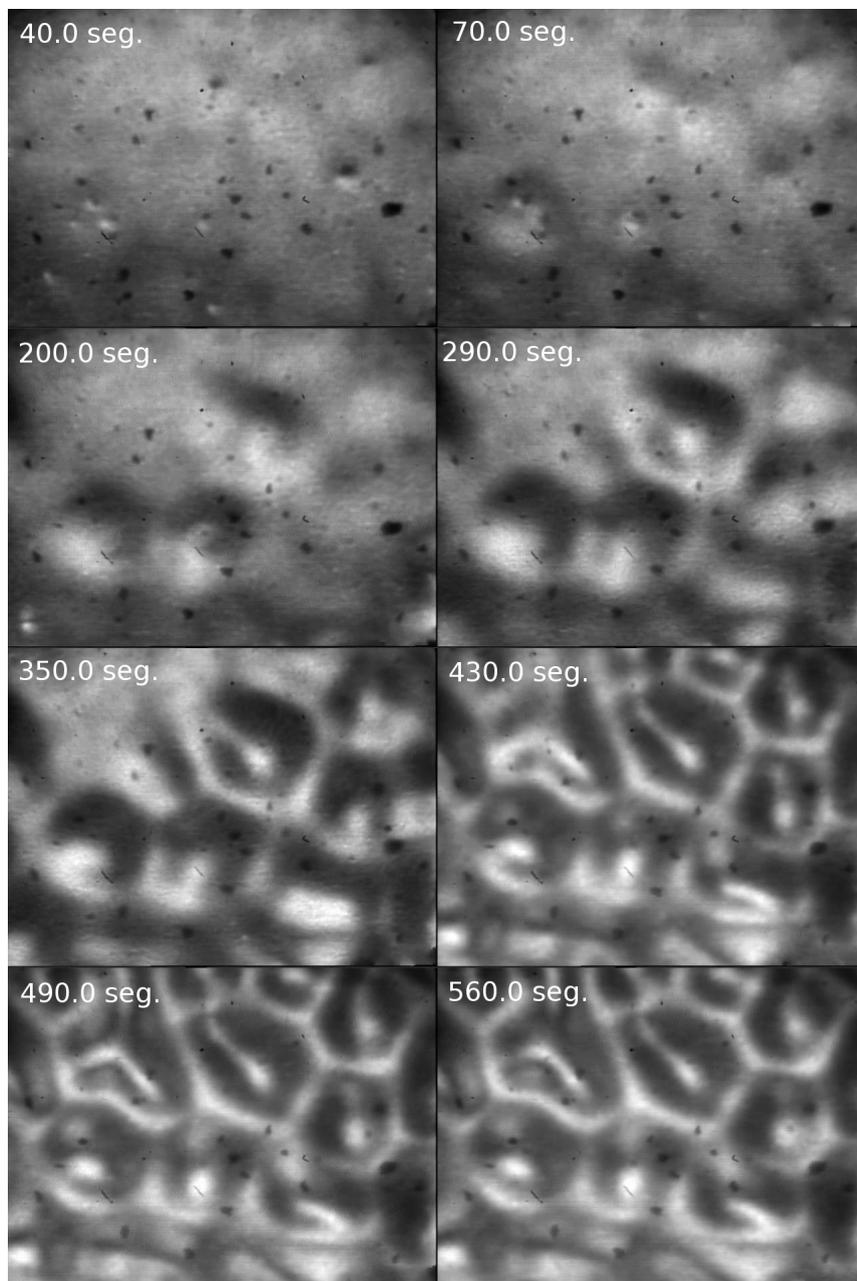


Figura 49: Evolución temporal de la estructura hexagonal en celdas de  $127\mu m$ .

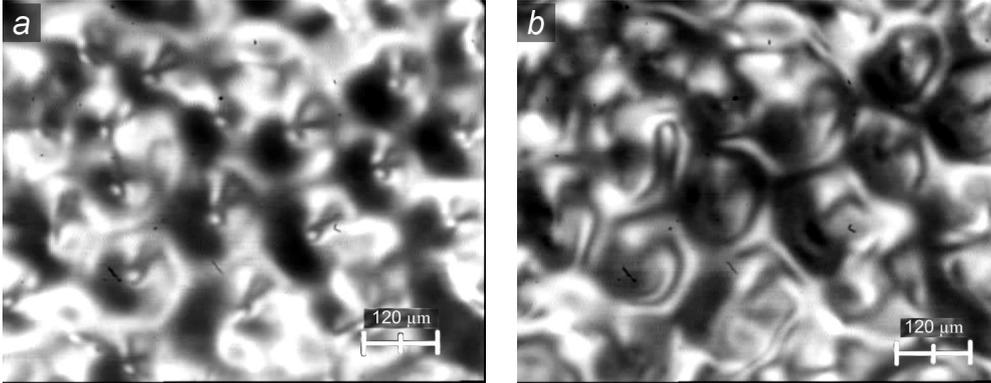


Figura 50: (a) formación hexagonal en la región cercana a la superficie de la celda de  $127\mu m$ , (b) mismo campo donde se ha cambiado el plano focal hacia en el centro de la celda.

pio esta próximo a la zona cercana a los electrodos. Sin embargo, tan pronto como foco se desplaza hacia el interior de la celda, los centros brillantes desaparecen, lo que indica que las distorsiones del director originarias de los puntos/cruces se encuentran principalmente cerca de la superficie de la celda, tal como es de esperar en la formación de cruces de Malta [42].

No se observaron estructuras hexagonales en celdas de  $50\mu m$  ni de  $650\mu m$ , en las que solo se consiguieron estructuras celulares. La distancia transversal de los hexágonos observada fue de  $\sim 100\mu m$  para celdas de  $127\mu m$  mientras que un valor de  $\sim 200\mu m$  se midió para la celda de  $250\mu m$ . Los valores umbrales fueron  $5V_{pp}$  de voltaje AC para espaciamientos de  $127\mu m$  y  $11V_{pp}$  para  $250\mu m$ . Una vez establecido el patrón hexagonal, la estabilidad de la estructura fue comprobada por  $\sim 24\text{ hs}$ , luego de las cuales el patrón se mantuvo sin cambios (manteniendo la celda alimentada).

Tanto el valor umbral de la tensión DC/AC (con  $R \approx 0,5$ ) y el número de onda crítica  $q = 2d/\lambda$  (donde  $d$  es el espesor de la celda y  $\lambda$  la longitud de onda del patrón asociado) permanecen casi independientes de la frecuencia, para frecuencias superiores a  $10\text{ Hz}$  (ver figuras 51 y 52).

## 5.2. Aplicación de la teoría estándar.

El modelo estándar desarrollado a partir de los trabajos de Carr [71] y Helfrich [10] es ampliamente usado para describir fenómenos de electroconvección en cristales líquidos. En este modelo las propiedades eléctricas,

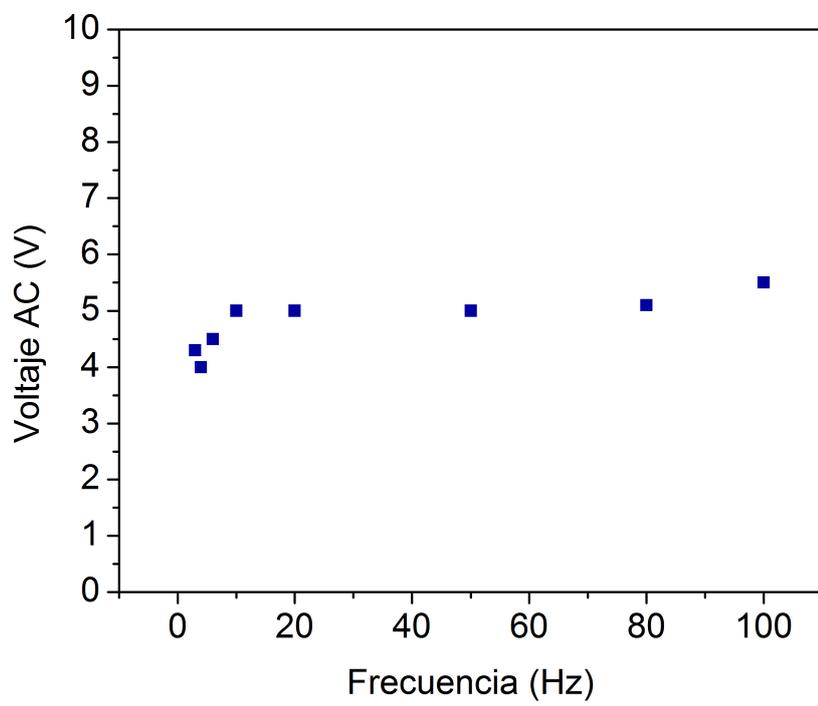


Figura 51: Voltaje umbral en las celdas de  $127\mu m$  en función de la frecuencia del campo eléctrico AC.

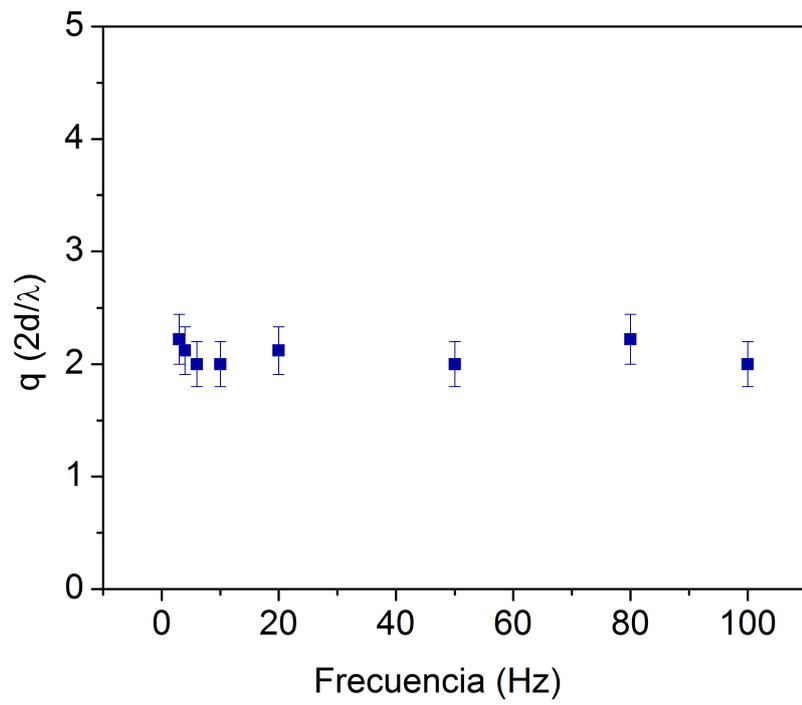


Figura 52: dependencia con la frecuencia del numero de onda crítico en celdas de  $127\mu m$ .

descritas por las ecuaciones de Maxwell, están acopladas al flujo de materia descrito por las ecuaciones de Navier-Stokes. Los torques elásticos, eléctricos y viscosos determinan la dinámica del director de la mesofase.

El modelo propone que las fluctuaciones espaciales del director, en presencia de un campo eléctrico, pueden inducir una densidad de carga espacial, la que provoca la aparición de fuerzas de Coulomb y flujo de materia. Sin embargo, el establecimiento de un fenómeno electroconvectivo depende fuertemente de las propiedades materiales del sistema. De todas las propiedades de un cristal líquido que pueden influenciar el desarrollo de una inestabilidad electroconvectiva se destacan dos cantidades claves: la anisotropía dieléctrica ( $\varepsilon_a$ ) y la conductividad anisotrópica ( $\sigma_a$ ). A estas cantidades se debe sumar el alineamiento inicial del director, el cual también juega un rol importante. En un celda electroóptica donde la orientación del director es homogénea, el modelo estándar requiere para el establecimiento de un proceso EHD que la conductividad anisotrópica sea positiva y la anisotropía dieléctrica negativa (o levemente positiva). En esta configuración se destacan dos regímenes, conductivo y dieléctrico, encontrados para  $f < f_c$  y  $f > f_c$  respectivamente. La frecuencia  $f_c$  es una frecuencia de corte que se relaciona con los tiempos de respuesta del sistema.

En el caso donde la orientación inicial del director es homeotrópica, el modelo estándar también predice inestabilidades electroconvectivas cuando la conductividad anisotrópica es negativa y la anisotropía dieléctrica positiva. Para los casos mencionados, el modelo estándar está compuesto mayormente por un conjunto de ecuaciones que describen el comportamiento del sistema [72]. Estas ecuaciones son:

I - La densidad de energía que incluye las interacciones elásticas (ecuación (6)) y dieléctricas (ecuación (28)) dada por:

$$F_{e+d} = \int \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2 - \frac{\varepsilon_a}{4\pi} (\hat{n} \cdot \vec{E})^2 dV. \quad (89)$$

II - La ecuación de balance de torques,

$$\vec{\Gamma} = \hat{n} \times \vec{S} \quad (90)$$

donde

$$\vec{S} = - \left[ \frac{\delta F_{e+d}}{\delta \hat{n}} + \left( \gamma_1 \vec{N} + \gamma_2 \vec{A} \hat{n} \right) \right]. \quad (91)$$

El primer término de la ecuación (91) es el torque debido a las fuerzas elásticas y eléctricas con la derivada funcional  $\delta/\delta \hat{n} = \partial n_i - \partial_j (\partial n_{i,j})$ . El torque viscoso está dado por los términos restantes de (91) donde  $\vec{N}$  es la variación del director respecto al fluido en movimiento (dada por la ecuación (61) en el capítulo I). La cantidad  $\vec{A}$  es el gradiente de velocidad tensorial definida por la ecuación (59) (capítulo I), donde  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son viscosidades de rotación.

II - La ecuación de movimiento dada por [13, 12]:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \nabla \vec{T} + \vec{f}, \quad (92)$$

donde  $\rho$  es la densidad del medio y  $\vec{v}$  es la velocidad del fluido. La fuerza  $\vec{f}$  debida a un campo eléctrico  $\vec{E}$  es,

$$\vec{f} = \rho_e \vec{E}, \quad (93)$$

donde  $\rho_e$  es la densidad de carga espacial en el medio. En la ecuación (92) en tensor  $\vec{T}_{ij}$  esta dado por:

$$\vec{T}_{ij} = -p\delta_{ij} - \left( \frac{\delta F_{e+d}}{\delta n_{k,i}} \right) n_{k,j} + t_{ij}, \quad (94)$$

donde  $p$  es la presión, el segundo término del lado derecho reúne las deformaciones de segundo orden del director y el último término reúne una combinación de los seis coeficientes de viscosidad  $\alpha_i$  [13]. También es tenida en cuenta aquí la incompresibilidad del material,

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (95)$$

IV - La ecuaciones electrostáticas,

$$\nabla \cdot (\varepsilon \vec{E}) = \rho_e, \quad \nabla \times \vec{E} = 0 \quad (96)$$

y la conservación de la carga,

$$\nabla \cdot \vec{j} + \frac{\partial}{\partial t} \rho_e = 0, \quad \vec{j} = \sigma_a \vec{E} + \rho_e \vec{v}. \quad (97)$$

La aplicación del modelo estándar a compuestos líquidocristalinos con  $\varepsilon_a$  y  $\sigma_a$  de igual signo, no predice inestabilidades convectivas. Esto se debe a que las inestabilidades inducidas por el desplazamiento de la carga espacial no afecta la orientación molecular, ya que la dirección de ambas coincide. El voltaje crítico predicho para inestabilidades EHD queda dado por [10]:

$$V_c = 2\pi \sqrt{\frac{4\pi K_3}{\left[\varepsilon_a \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} + \varepsilon_{\parallel} \frac{\alpha_2}{\eta_2} \left(\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} - \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}}\right)\right]}}. \quad (98)$$

Empleando los valores típicos de los parámetros materiales del 5CB ( $\varepsilon_a \sim 10$ ,  $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} \sim 0,7$ ,  $\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel} \sim 0,5$  [51],  $\alpha_2/\eta_2 \sim 0,1$  [73] y  $K_3 \sim 10 \times 10^{-12}$ ) se obtiene un valor muy pequeño, del orden de  $0,2 \text{ mV}$ , el cual no se comprueba experimentalmente.

La introducción de efectos flexoeléctricos en el modelo estándar permitió explicar los patrones obtenidos en compuestos con  $\varepsilon_a < 0$  y  $\sigma_a < 0$  [70]. Esta modificación es introducida en la ecuación (97) a través de,

$$\rho_e = \nabla \cdot \vec{D}, \quad (99)$$

donde  $\vec{D}$  es el desplazamiento dieléctrico dado por:

$$\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_a \vec{E} + \vec{P}_{flexo}. \quad (100)$$

La polarización flexoeléctrica  $\vec{P}_{flexo}$  está definida por [13]:

$$\vec{P}_{flexo} = e_1 \hat{n} (\nabla \cdot \hat{n}) + e_3 (\hat{n} \cdot \nabla) \hat{n}. \quad (101)$$

Esta modificación al modelo estándar tampoco predice inestabilidades convectivas en compuestos con  $\varepsilon_a > 0$  y  $\sigma_a > 0$ .

Si bien la aplicación del modelo estándar a compuestos con  $\varepsilon_a > 0$  y  $\sigma_a > 0$  no predice inestabilidades convectivas, permite calcular el valor umbral de campo para una transición de Freedericksz:

$$E_F \approx \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{4\pi K_3}{\varepsilon_a}}. \quad (102)$$

A partir de la evidencia experimental presentada se interpreta que las estructuras hexagonales observadas son el resultados de una deformación estática del director, donde los efectos flexoeléctricos pueden ser importantes.

De hecho, estas estructuras parecen formarse a partir de cruces de Malta debido a fuertes deformaciones localizadas del director cerca de los electrodos. Podría plantearse una extensión al volumen del desarrollo que predice la formación de estructuras periódicas, posiblemente de origen flexoeléctrico [49].

### 5.3. Extensión de la interacción flexoeléctrica en el volumen.

Las ecuaciones que describen la distribución de la orientación del director se obtienen de la minimización de la energía libre total del sistema respecto de las componentes del director. La ecuación (89) describe las interacciones elásticas y dieléctricas. Después de la transición Freedericksz, cuando el campo eléctrico es lo suficientemente alto, una fuerte deformación del director  $\hat{n}$  es producida cerca de la superficie, mientras que una alineación homeotrópica toma lugar en el centro de la celda. Esta condición es estable en cuanto el voltaje aplicado a la celda se mantenga. La condición de anclaje fuerte es válida en este caso, sin embargo, la energía de anclaje puede disminuir debido a la adsorción de iones en la región cercana a los electrodos [74]. La atenuación de la energía de anclaje favorece la observación de los efectos flexoeléctricos [75].

Se analiza la extensión de las deformaciones unidimensionales con origen flexoeléctrico [9] a dos dimensiones, considerando condiciones de frontera en  $z = \pm d/2$ . Para esto se tiene en cuenta la contribución en la energía libre debido a los efectos flexoeléctricos [6]:

$$F_{flexo} = \int e_1 \left[ \vec{E} \cdot \hat{n} (\nabla \cdot \hat{n}) \right] + e_3 \vec{E} \cdot [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})] dV, \quad (103)$$

donde  $e_1$  y  $e_3$  son los coeficientes flexoeléctricos relacionados con las deformaciones del tipo splay y bend respectivamente. Para el caso particular del 5CB,  $e_1 + e_3 \sim 13 \times 10^{-12} \text{ C/m}$  [76, 77]. En adición a la idea expuesta por Meyer [6], donde solo se considera la interacción lineal entre un campo eléctrico homogéneo y moléculas asimétricas, debe considerarse que el campo eléctrico DC puede ser inhomogéneo [57].

En la configuración experimental usada, el director puede expresarse como:

$$\hat{n} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \sin \theta), \quad (104)$$

donde  $\theta$  y  $\phi$  son funciones de las coordenadas espaciales  $(x, y, z)$ ,  $\theta =$

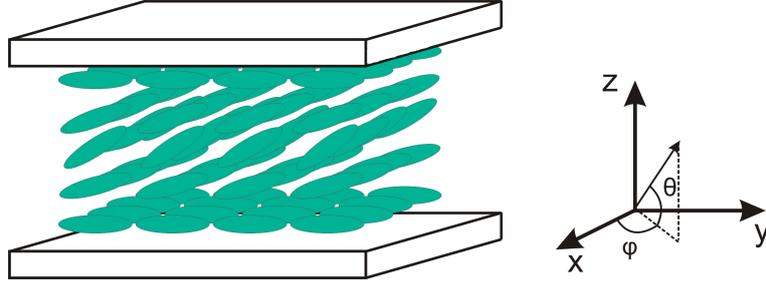


Figura 53: Esquema del sistema referido.

$\theta(x, y, z)$ ,  $\phi = \phi(x, y, z)$  (figura 53). La orientación inicial del director es en la dirección  $x$ . El campo eléctrico es aplicado en la dirección  $z$ :

$$\vec{E} = (0, 0, E). \quad (105)$$

En vista de la dificultad que implica el desarrollo de las ecuaciones, se recurre a hacer uso de una serie de simplificaciones. Una de estas simplificaciones es la aproximación de una única constante elástica:  $K_1 = K_2 = K_3 = K$ . Otra simplificación empleada es la aproximación de ángulo pequeño,  $\theta, \phi \ll 1$ , con la cual la ecuación (104) se convierte en,

$$\hat{n} = (1, \phi, \theta). \quad (106)$$

Minimizando las ecuaciones (89) y (103) respecto de  $\theta$  y  $\phi$ , se obtiene:

$$\begin{aligned} K \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) - e^* E \frac{\partial \theta}{\partial y} &= 0 \\ K \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) + e^* E \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\varepsilon_a E^2}{4\pi} \theta &= 0 \end{aligned} \quad (107)$$

donde  $e^* = e_1 - e_3$ . Para el 5CB la diferencia entre los coeficientes es del orden de  $\sim 10^{-12}$  C/m.

Teniendo en cuenta la condición de anclaje fuerte, obtenemos como condiciones de contorno  $\theta(x, y, z) = \phi(x, y, z) = 0$  para  $z = \pm d/2$  donde  $d$  es el espesor de la celda. Las soluciones propuestas tienen la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_0 \cos(q(x+y)) \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right) \\ \phi &= \phi_0 \sin(q(x+y)) \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right). \end{aligned} \quad (108)$$

Estas soluciones son de articular interés ya que con la combinación lineal de este tipo de expresiones se obtienen formas periódicas bidimensionales [78]. En particular, cuando existen al menos tres vectores de propagación (asociados a sus respectivos números de onda  $q$ ) equiespaciados en el plano  $xy$ , se obtiene una estructura hexagonal.

Reemplazando (108) en (107), se obtiene una relación entre el campo eléctrico  $\vec{E}$  y el numero de onda  $q$ ,

$$E = \frac{K}{e^*} \sqrt{\frac{[2q^2 + (\pi/d)^2]^2}{q^2 + \beta [2q^2 + (\pi/d)^2]}} \quad (109)$$

con

$$\beta = \varepsilon_a K / 4\pi e^{*2}. \quad (110)$$

Minimizando la ecuación (109) respecto de  $q$ , se obtiene el campo crítico para el cual puede esperarse una inestabilidad:

$$E_c = \frac{2\pi K}{|e^*| (1 + \beta) d} \quad q_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{1 - \beta}{1 + \beta}}. \quad (111)$$

Teniendo en cuenta posibles inhomogeneidades del campo eléctrico, estas ecuaciones solo conducen a inestabilidades para ciertos materiales con adecuados parámetros físicos. En otras palabras, aquellos que satisfagan  $|\beta| \leq 1$ , de manera tal, que el valor del numero de onda crítico dado en la ecuación (111) sea real. Teniendo esto en cuenta, materiales como el 5CB ( $\varepsilon \sim 12$ ,  $\sigma \sim 0,5$ ,  $K \sim 10^{-12}$  N,  $e^* \sim 13 \times 10^{-12}$  C/m), para los cuales  $|\beta| \gg 1$  quedan excluidos de posibles inestabilidades posteriores a la transición de Fredericksz, aún luego de incluir la interacción flexoeléctrica en el volumen. La transición de Fredericksz si está contemplada por esta teoría, ocurriendo cuando  $q_c = 0$ , siendo esta una posible solución de la ecuación (109). En tal caso, el valor crítico del campo está dado por la ecuación (102). En conclusión, la incorporación de los efectos flexoeléctricos tampoco conduce a un valor umbral para la formación de estructuras en 5CB.

## 5.4. Discusión.

A continuación se analizan los diferentes factores que pueden influir en la formación de las estructuras observadas. Dado que el voltaje umbral para la formación de las estructuras depende del espesor de la celda, aunque no

lo haga en una manera lineal, sugiere la presencia de un fenómeno asociado al campo eléctrico. Se supone que la acumulación de carga se encuentra dentro de un espesor del orden de la longitud de apantallamiento de Debye ( $\sim 0,5\mu m$ ). Sin embargo, con los datos experimentales que tenemos, no podemos especular sobre el origen de la misma (separación electrolítica, emisión termoiónica, etc.) La capa de PVA puede evitar parcialmente la inyección de iones de los electrodos, aunque este proceso no es totalmente eficiente.

Debido a las imperfecciones de la superficie y defectos topológicos, la presencia de partículas de polvo no deseadas y/u otros elementos disueltos en el cristal líquido y, las distorsiones del director cerca de las superficies, el campo eléctrico no es completamente uniforme como tampoco lo es el medio líquidocristalino. Cerca de los electrodos, el gradiente de campo eléctrico interactúa con las cargas superficiales, las que a su vez interactúan entre ellas, generando así una distribución de carga no uniforme a lo largo de la superficie. Además, en la superficie hay un rompimiento de simetría en la alineación del director, desarrollando una polarización superficial macroscópica [62]. La contribución relativa a este proceso debido al voltaje AC es menor. A valores bajos para el voltaje DC, la polarización superficial y la distribución de cargas pueden ser efectivas para la formación de estructuras sin el establecimiento relevante de corrientes eléctricas a través de la celdas, particularmente en las temperaturas mas bajas de la mesofase [56]. No se observaron estructuras en las celdas sin el tratamiento con PVA de la superficie. Este hecho pone de manifiesto el papel fundamental de la manipulación de la superficie en los patrones resultantes. Tras el escenario descrito, fuertes distorsiones locales de las orientaciones moleculares pueden ocurrir en las superficies, donde los gradientes de campo eléctrico son mayores que en el volumen. En consecuencia, una notable energía flexoeléctrica puede originarse en esas posiciones de la superficie [60, 11]. Tal como se mencionó anteriormente, esta interacción flexoeléctrica podría ser responsable de las cruces de Malta, a partir de las cuales se origina la evolución reorientacional que culmina con las estructuras celulares o hexagonales observadas.

Debido al hecho que la respuesta dieléctrica de la celda es mucho más rápida (transición Freedericksz, unos pocos segundos) que la evolución posterior (formación de patrones, varios minutos), no hay ninguna diferencia práctica entre la aplicación del campo DC después que la celda ha alcanzado su equilibrio con el campo AC, o la aplicación simultánea de los campos AC y DC. La distribución de carga a lo largo de la superficie afecta a la energía de anclaje, dependiente a su vez del valor del voltaje DC [79]. Asimismo, la polarización de la superficie afecta a las propiedades de anclaje [80]. La

existencia de cruces de Malta indica que las condiciones de anclaje al excitar la celda son débiles, indicando la posición de dichas cruces las regiones donde el director está fuertemente distorsionado [41, 56, 42]. El mismo resultado se registró en la literatura en condiciones similares, pero en una celda de  $50\mu m$  [81].

Como puede ser observado en la figura 49 y el video *evolucion-temporal.avi* (material suplementario adjunto), la propagación de la inestabilidad se inicia a partir de centros bien definidos. El proceso de reorientación circular tarda varios minutos. Un flujo localizado puede observarse, probablemente debido a un proceso disipativo incipiente. Sin embargo, la propagación de la inestabilidad ocurre en una forma que parece no estar asociada con un efecto de flujo. Por el contrario, parece responder a una propagación reorientacional del director que ocurre de forma radial. Cuando dos frentes de propagación interactúan se estabilizan formando una pared de inversión [37]. Los puntos donde se inician las reorientaciones tienden a estar en posiciones equidistantes (figuras 48(b) y 50(a)), de modo que los frentes que interactúan se estabilizan para formar una estructura hexagonal estática.

El patrón celular mostrado en la figura 45a fue también observado en celdas de  $50\mu m$  y  $250\mu m$ . Debido a los valores relativamente bajos de voltaje AC empleados, la componente DC fue indispensable para la generación de estructuras. En todos los casos la longitud de onda característica fue comparable con el espesor de la celda. El patrón celular presenta características comparable con el trabajo de Nakagawa et al. [65] realizados en celdas de  $25\mu m$  con alineamiento homeotrópico, empleando el mismo compuesto líquido cristalino y una excitación DC únicamente. También se ha de mencionar los dominios circulares observados por Helmeier [82] en materiales nemáticos con  $\varepsilon_a > 0$ . Nakagawa et al. explican las observaciones en función de las inestabilidades inducidas por inyección de cargas (Felici), basados en el hecho que el flujo puede ser observado en forma directa en la imagen microscópica. Por el contrario, Helmeier interpreta sus observaciones en términos de una deformación estática del director, originada por un efecto flexoeléctrico. Incrementando el voltaje DC, Nakagawa encontró que los dominios celulares se fusionaban hasta formar estructuras elongadas. En nuestro caso ocurre una situación similar, en forma independiente del espesor de la celda (figura 48). Claramente un proceso disipativo toma lugar por encima de cierto voltaje crítico, conduciendo a un régimen caótico (figura 45). También ha sido demostrado que, formada una estructuras estática, los procesos convectivos ajustan su régimen a la estructura existente [63].

Los patrones celulares, recientemente observados por Kumar et al. [51] en 5CB, tanto para alineamiento homogéneo como homeotrópico, fueron también interpretados en términos de inestabilidades EHD. Este trabajo es el primer reporte de estructuras posiblemente inducidas por inestabilidades electroconvectivas en 5CB mediante el empleo de un voltaje AC solamente. Las estructuras son observadas en celdas de  $20 \mu m$  con alineamiento homogéneo y homeotrópico. Una diferencia importante con nuestro trabajo es que el voltaje umbral para la observación de los patrones en el caso reportado por Kumar et al. presentan una fuerte dependencia con la frecuencia (figura 43 en el capítulo IV). Por el contrario, en nuestro caso el voltaje umbral es prácticamente indiferente a las variaciones de la frecuencia, al menos en el rango de estudiado. Sin embargo, el rango de frecuencias estudiado coincide con el rango de frecuencias cubiertas por el trabajo mencionado. Por otro lado, el campo eléctrico en el caso de los patrones celulares observados por Kumar et al. es al menos un orden magnitud mayor comparado con nuestro caso (celdas de  $20 \mu m$ ). Otra diferencia entre el presente trabajo y el reportado por Kumar et al. es que en este último la longitud de onda característica de la estructura celular oscila entre 3 y 4 veces el espesor de la celda, mientras que en nuestro caso es del orden del espesor de la celda, al igual que lo reportado por Nakagawa et al.

También se observaron dominios hexagonales irregulares (denominados “honeycomb” por los autores) en celdas electroópticas de  $120 \mu m$  empleando 5CB, mediante la combinación de un láser con una excitación eléctrica DC [66]. Los tamaños de los dominios y los tiempos de evolución son coincidentes con los resultados aquí presentados. Los autores adjudican el origen de la inestabilidad a la inyección de carga a través de los electrodos (Felicci). En nuestra opinión, en esta configuración el láser induce una reorientación molecular [83], que en alguna medida, puede crear acción desestabilizante frente a la excitación eléctrica DC. Bajo estas condiciones la contribución del láser puede ser comparable con el voltaje AC empleado en nuestro caso. En la figura 54 se muestran los resultados obtenidos por Song et al. (figura 54a) y el obtenido por nosotros (figura 54b) en celdas de  $100 \mu m$  y  $127 \mu m$  respectivamente. En nuestro caso se empleó una relación  $R < 0,5$ . En el video evolucion-temporal-2.avi (material suplementario adjunto) se observa la evolución temporal de estas estructuras. También se destaca el detalle de que las estructuras pueden observarse sin el uso de polarizadores como se comprueba en los primeros minutos del video.

La estructura caótica obtenida para  $R > 0,5$  (figure 45(b)) es una clara consecuencia de la aparición de una inestabilidad EHD. Un patrón similar fue

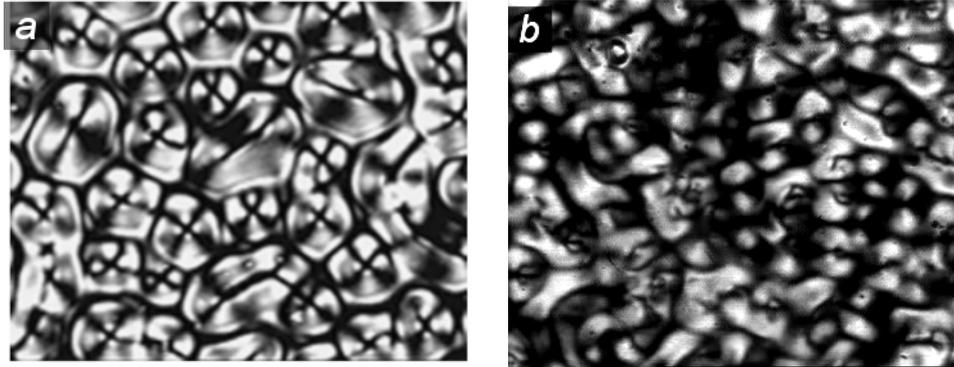


Figura 54: a- Estructuras “honeycomb” en celdas de  $100 \mu m$  reportadas por Song et al. [66] mediante el empleo de un láser y una componente DC. b- Estructura celular obtenida mediante voltajes DC/AC con una relación  $R < 0,5$ .

reportado por Rout et al. para 8CB bajo una excitación DC, e interpretado en términos de la inestabilidad EHD del tipo Felici [56].

En vista de los resultados obtenidos y a pesar de encontrar aspectos comunes con otros autores, solo en este trabajo se reportan patrones hexagonales estáticos, regulares e irregulares para  $R \approx 0,5$

## Capítulo VI

### 6. Conclusiones.

La aplicación en forma simultánea de voltajes AC y DC ha demostrado ser efectivo en la formación de estructuras empleando compuestos con  $\varepsilon_a > 0$  y  $\sigma_a > 0$  como el 5CB, confinado en celdas delgadas ( $d < 0,5 \mu m$ ) y gruesas ( $d \geq 50 \mu m$ ).

La comparación con los resultados obtenidos por otros autores revelan algunas características compartidas. Sin embargo, esta es la primera vez, en nuestro entender, que se reportan estructuras hexagonales en celdas gruesas ( $d > 50 \mu m$ ) con 5CB conseguidas mediante la aplicación simultánea de voltajes AC y DC con una razón  $R = V_{DC}/V_{AC} \approx 0,5$ .

Con respecto a la comparación con otros resultados existentes en la literatura, se destacan dos trabajos en particular. El primero de ellos corresponde a Nakagawa et al. [65] en cual se describe la formación de estructuras celulares y elongadas (sin una dirección particular) en celdas de  $25 \mu m$  y alineamiento homeotrópico empleando 5CB. Las inestabilidades son inducidas mediante la aplicación de un voltaje DC únicamente. Las estructuras son observadas a medida que el voltaje es incrementado, observando un patrón tipo celular a bajas tensiones, el cual evoluciona a estructuras elongadas originados en la fusión de células al aumentar la tensión. Algunas de las características comparables son: el espesor de las celdas (comparado con nuestro trabajo en celdas de  $20 \mu m$ ), el valor de la corriente medida en celdas de similar espesor y el uso del mismo compuesto líquido cristalino (5CB). En cuanto a las diferencias se destaca la estimulación eléctrica empleada: en el caso de Nakagawa et al. solo emplean un voltaje DC, mientras que en nuestro caso, aplicamos simultáneamente un voltaje AC y DC. Evidentemente, la componente alterna del voltaje inhibe de alguna manera el mecanismo que provoca la formación de las estructuras reportadas por Nakagawa et al., como se mostró en la figura 42 en el capítulo IV. A esto se le suma el hecho de que el origen de la inestabilidad (inyección de cargas a través de los electrodos) es dependiente del campo eléctrico como lo demuestran las mediciones realizadas por Nakagawa et al. Por lo tanto, cabría esperar, por ejemplo en celdas de  $127 \mu m$ , un incremento de al menos cinco veces en el voltaje umbral. Sin embargo, esto no ocurre. Otra diferencia está relacionada con las características conductivas, Nakagawa et al. reportan un claro movimiento de materia entre el centro de las estructuras celulares y las paredes de estas. Este fenómeno no

es apreciado en nuestro caso donde solo se observa un movimiento localizado.

El segundo de los trabajos encontrados en la literatura que presenta características comparables con las de nuestros experimentos, es el trabajo reportado por Kumar et al. [51]. En este trabajo se observa la formación de estructuras celulares y rolls convectivos en celdas de  $20 \mu m$  con alineamiento homogéneo y homeotrópico, empleando como compuesto líquido cristalino al 5CB. Las inestabilidades son inducidas mediante la aplicación de un voltaje alterno puro. Como características comparables se pueden nombrar: el espesor de la celda (para el caso donde empleamos celdas de  $20 \mu m$ ), el cristal líquido usado, y el rango de frecuencias estudiadas. Con respecto a la diferencia, la más notable es la perturbación eléctrica empleada: un voltaje AC puro en el caso de Kumar et al. y una combinación de voltajes AC y DC en nuestro caso. Siendo el trabajo reportado por Kumar et al. el único que trata la formación de patrones convectivos en 5CB, las diferencias encontradas entre este trabajo y el nuestro, refuerzan la idea de que las estructuras descritas en esta tesis están dadas mayormente por una distorsión estática del director. Una de estas diferencias es la dependencia del voltaje umbral con la frecuencia. Como se mostró en la figura 43 en el capítulo IV, el voltaje umbral, tanto para la formación de estructuras celulares como para la formación de rolls, depende fuertemente de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. En nuestro caso el voltaje umbral, para la observación de estructuras celulares y paralelas (en celdas de  $20 \mu m$ ) y hexagonales (celdas  $127 \mu m$ ) es levemente sensible a las variaciones en la frecuencia. Una tendencia al incremento del voltaje umbral debido al incremento de la frecuencia es también observada en compuestos que muestran efectos electroconvectivos clásicos [84].

Más allá de las características comparables con estos trabajos citados, la aplicación simultánea de voltajes alternos y continuos en celdas de  $20 \mu m$ , mostró la formación de una estructura periódica paralela a la dirección inicial del director, que no fue observada ni por Kumar et al. ni por Nakagawa et al. Esta estructura paralela es comparable con las estructuras de origen flexoeléctrico conseguidas en otros compuestos líquido cristalinos como el MB-BA (que posee una anisotropía dieléctrica negativa) en celdas de  $45 \mu m$  [42], empleando voltajes alternos de baja frecuencia o continuos. Los autores le adjudican una importancia determinante a las posibles inhomogeneidades del campo eléctrico introducidas por las grandes deformaciones splay-bend que pueden ocurrir en las regiones cercanas a las paredes. Esto explicaría por que las estructuras paralelas no son observadas en las celdas más gruesas. En celdas delgadas la combinación de voltajes alternos y continuos inducen un el campo eléctrico necesario para desarrollar la formación del patrón parale-

lo. Sin embargo, en celdas mas gruesas, la acción estabilizadora del voltaje eléctrico alterno se vuelve dominante (interacción que depende con el cuadrado del campo eléctrico) antes de que la acción combinada AC y DC induzcan una inestabilidad que lleve a la formación del patrón paralelo.

En función de los resultados observados, una pregunta que surge relacionada con las características morfológicas de las estructuras reportadas es: ¿Por qué no se observan estructuras hexagonales en celdas de 20 y 50  $\mu m$  de espesor? La pregunta esta referida al establecimiento de una estructura hexagonal regular como es observada en la figura 46 en el capítulo V, siendo que en esencia, los centros de las estructuras celulares están distribuidos en una red hexagonal. Puede existir algún mecanismo inducido por la combinación de voltajes que será favorecido por el espesor de la celda, de la misma manera que los mecanismos reportados por Nakagawa et al. son menos efectivos al incrementar el espesor de la celda. Una diferencia entre las celdas delgadas y las celdas gruesas es que en las primeras los gradientes de campo eléctrico serán relevantes en gran porción de la celda. Mientras que en el caso de celdas gruesas, estos gradientes estarán restringidos a las regiones próximas a las paredes. Permitiendo la existencia de un campo eléctrico mas homogéneo en el centro de la celda. Este comportamiento podría inducir la evolución de las estructuras celulares a estructuras paralelas en el caso de celdas delgadas o a la formación de hexágonos en celdas gruesas.

Los experimentos realizados permiten verificar que la formación de estructuras tridimensionales es posible en compuestos líquido-cristalinos. Sin embargo, es importante establecer en que contexto se define una estructura tridimensional. Una interpretación de estructuras tridimensionales relacionadas con fenómenos electroconvectivos en cristales líquidos fué propuesta por Rossberg [85]. En esta interpretación, Rossberg propone dos condiciones para definir una estructura tridimensional “genuina”:

- I El período espacial de la estructura no tiene que estar determinado por el tamaño de la muestra.
- II Las dimensiones espaciales de la muestra en todas las direcciones deben ser grandes comparadas con el período de la estructura.

Ambas condiciones están dirigidas a estructuras convectivas inducidas por campos eléctricos. Sin embargo, se ha demostrado que la periodicidad de las estructuras electroconvectivas depende de la configuración del sistema donde se forman [86], y no necesariamente al espesor de la celda. En nuestro caso, las estructuras hexagonales pueden formarse en la región próxima a uno de

los electrodos y extender la distorsión del director al resto de la celda. Si esta distorsión estática se extiende por varias decenas de micrones, a nuestro criterio, conforma una estructura tridimensional.

Un simple análisis permitió comprobar que la descripción teórica de las estructuras observadas requiere de la elaboración cuidadosa de las ecuaciones que describen los fenómenos físicos involucrados. Bajo las aproximaciones normalmente empleadas (única constante elástica y ángulo pequeño), la teoría descrita no permite explicar las estructuras observadas. Este punto requiere de un análisis teórico profundo que no fué posible concretar hasta el momento.

## 7. Apéndice

### 7.1. Interacción entre el campo acústico y el director en la fase nemática.

Un campo acústico puede acoplarse a la dinámica colectiva de especímenes nemáticos y esmécticos A. La manipulación de dicho acople fue observada experimentalmente a través de estudios de la relajación magnética nuclear espín-red [87]. Estos estudios permitieron comprender la naturaleza del acople entre un campo acústico y el director de la mesofase a través de los cambios sufridos en la dispersión de la relajación espín-red bajo estimulación acústica [22].

Para la interpretación de los resultados es fundamental la comprensión del mecanismo de interacción entre el campo acústico (en este caso representado por una onda vectorial  $\vec{k}$ ) y el director  $\hat{n}$  de la mesofase. Fue anticipado por Helfrich que el campo acústico tiene una acción de orientación sobre el director [19]. La naturaleza de la interacción fue identificada posteriormente para nemáticos mediante experimentos empleando técnicas de relaxometría magnética nuclear [21] y ópticas [23]. La interacción de energía propuesta para la fase nemática tiene la forma:

$$\langle f_n \rangle = \frac{1}{2} a^2 (\vec{k} \cdot \hat{n})^2, \quad (112)$$

donde los corchetes  $\langle \rangle$  indican promedio temporal sobre oscilaciones rápidas,  $a^2 = \xi_n I \rho / v^3$ , siendo  $I$  la intensidad de ultrasonido,  $\rho$  la densidad media,  $v$  la velocidad del sonido y  $\xi_n$  la constante de acoplamiento entre el director y los gradientes de densidad inducidos por el campo acústico, definido como la susceptibilidad acústica nemática. La inclusión de este término de interacción en la densidad de energía libre permitió interpretar con éxito los cambios inducidos por el ultrasonido en la dispersión de  $T_1$  en nemáticos [88, 89].

### 7.2. Extensión del resultado a la fase esméctica.

El modelo se extendió más tarde a la fase esméctica A (SmA) [90]. La naturaleza esméctica del problema se simplificó en primer lugar, considerando un nemático en el límite de anisotropía grande para las constantes elásticas. Sin embargo, en este límite, el comportamiento previsto para la dispersión de la relajación bajo estimulación acústica demostró ser inconsistente. Un refinamiento fue introducido considerando el acoplamiento entre el orden esméctico y las fluctuaciones de dicho orden [88]. Este modelo refinado ha sido aplicado con éxito, explicando las dispersiones de  $T_1$  observado en la fase SmA [90]. En

ese trabajo sin embargo, aun cuando la naturaleza esmética del problema se incluyó a través de una expansión de Ginzburg–Landau en términos de los parámetros de orden esméticos, la contribución de la interacción acústica seguía siendo la misma que se había propuesto para la fase nemática.

El modelo utilizado para explicar la dispersión observada en  $T_1$  puede ser mejorado mediante la inclusión de una descripción mas rigurosa de la hidrodinámica esmética. La comprensión de este punto se consideró esencial para una correcta interpretación de los resultados experimentales. En esencia, nos referiremos a la pregunta de si la ecuación (112) tiene validez en la fase esmética.

Dos variables hidrodinámicas relevantes en la fase nemática son  $\vec{n}(\vec{r})$  y  $\rho(\vec{r})$ , siendo  $\vec{r}$  la posición. Debido a la simetría intrínseca de la fase nemática y el hecho de que la energía de interacción debe ser una cantidad escalar, todos los términos de la energía de interacción deben ser proporcionales al producto  $n_i n_j$ , donde  $i, j = x, y, z$ , convenientemente contraídos con un tensor incluyendo información sobre los gradientes de densidad. Pueden construirse dos tensores para mostrar los gradientes de densidad inducidos acústicamente:  $\partial_i \partial_j \rho$  y  $(\partial_i \rho)(\partial_j \rho)$ . Después de un promedio sobre oscilaciones rápidas, solo la contracción con el segundo gradiente de densidad tensorial contribuye al término de interacción de la ecuación (112) [23].

La fase SmA se puede considerar como un nemático de tres dimensiones con una modulación de la densidad en una sola dimensión. Por simplicidad, esta modulación de la densidad suele interpretarse como arreglos moleculares dentro de planos equidistantes (planos esméticos). Dentro de este panorama, una nueva variable hidrodinámica es necesaria: el desplazamiento de los planos  $u(\vec{r}, t)$ . Esta variable indica la deformación de la estructura esmética como consecuencia de las fluctuaciones térmicas o cualquier perturbación externa. Cuando el sonido se aplica a la estructura esmética, la modulación natural de la densidad será perturbada. Incluso en la ausencia de efectos de dislocación inducidos por el sonido, los nuevos gradientes de la densidad afectarán la dependencia espacial y temporal de  $u(\vec{r}, t)$ . En particular, si una componente del campo acústico es aplicada a lo largo de la normal de las capas esméticas, aparecerá un gradiente de compresión inducido por el sonido. Puesto que  $u$  es una variable relacionada con el rompimiento de la simetría hidrodinámica en la fase esmética, en analogía con el caso nemático, podemos contraer  $n_i n_j$  con un tensor que contenga información sobre la dependencia espacial de  $u$ :

$$f_s = \zeta_s n_i n_j (\partial_i \partial_j u) + \xi_s n_i n_j (\partial_i u) (\partial_j u), \quad (113)$$

donde  $f_s$  es ahora la energía de interacción entre el campo acústico y director en la fase de SmA, y  $\xi_s$ ,  $\zeta_s$  son las correspondientes susceptibilidades acústicas de la fase esméctica. La expansión del segundo término nos arroja:

$$\begin{aligned} n_i n_j (\partial_i u) (\partial_j u) = & n_x n_x (\partial_x u) (\partial_x u) + n_x n_y (\partial_x u) (\partial_y u) + n_x n_z (\partial_x u) (\partial_z u) \\ & + n_y n_x (\partial_y u) (\partial_x u) + n_y n_y (\partial_y u) (\partial_y u) + n_z n_x (\partial_z u) (\partial_x u) \\ & + n_z n_y (\partial_z u) (\partial_y u) + n_z n_z (\partial_z u) (\partial_z u). \end{aligned} \quad (114)$$

Trabajando algebraicamente la ecuación 114, obtenemos:

$$\begin{aligned} n_i n_j (\partial_i u) (\partial_j u) = & n_x^2 (\partial_x u)^2 + n_y^2 (\partial_y u)^2 + n_z^2 (\partial_z u)^2 + 2n_x n_y (\partial_x u) (\partial_y u) \\ & + 2n_x n_z (\partial_x u) (\partial_z u) + 2n_z n_y (\partial_z u) (\partial_y u). \end{aligned} \quad (115)$$

Se puede demostrar fácilmente que esta última expresión es simplemente  $(\hat{n} \cdot \nabla^2 u)^2$ , por lo tanto:

$$f_s = \zeta_s n_i n_j (\partial_i \partial_j u) + \xi_s (\hat{n} \cdot \nabla^2 u)^2. \quad (116)$$

Supongamos ahora que el sistema está sometido a un campo acústico caracterizado por un vector de onda  $\vec{k}$  y la frecuencia  $\omega$ . Se observa que tal perturbación introduce una dependencia temporal periódica en  $u$ :

$$u(\vec{r}, t) = u_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (117)$$

donde  $u_0$  es la amplitud de ondulación. Después de reemplazar esta solución en la ecuación (116) obtenemos:

$$f_s = -\zeta_s (\hat{n} \cdot \vec{k}) u_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) + \xi_s (\hat{n} \cdot \vec{k})^2 u_0^2 \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t). \quad (118)$$

Siendo  $\tau = 2\pi/\omega$ , por último promediando sobre oscilaciones rápidas, es decir, durante un tiempo  $T$  tal que  $T \gg \tau$ :

$$\langle f_s \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^{\infty} f_s(t) dt.$$

Entonces se obtiene la expresión deseada [91]:

$$\langle f_s \rangle = \frac{1}{2} \xi_s u_0^2 (\hat{n} \cdot \vec{k})^2 = \frac{1}{2} a^2 (\hat{n} \cdot \vec{k})^2 \quad (119)$$

Esta última ecuación muestra que la interacción resulta equivalente al mecanismo propuesto para el caso nemático. Este resultado parece razonable si tenemos en cuenta que los gradientes de  $u$  y de las densidades pueden estar relacionados por la acción del campo acústico. Este resultado valida el uso de la energía de interacción sonido-director del caso nemático en la fase de SmA, tal como se había propuesto anteriormente [88, 90].

### 7.3. Manipulación magnetoacustica del orden nemático.

La modificación del orden de la fase nemática mediante un campo acústico ha sido estudiada a través de la relajación magnética nuclear espín-red [2]. Para un nemático inmerso en un campo magnético y sometido a la acción de un campo acústico, la amplitud media cuadrática de los modos hidrodinámicos puede ser expresada como:

$$\langle |n_\alpha(\vec{q})|^2 \rangle = \frac{K_B T V}{f(\vec{q}) - \beta I}, \quad (120)$$

donde  $n_\alpha(\vec{q})$  representa los modos hidrodinámicos desacoplados,  $T$  es la temperatura,  $V$  el volumen,  $K_B$  la constante de Boltzmann,  $I$  la intensidad del campo acústico,  $q$  es la magnitud del vector de onda hidrodinámico  $\vec{q}$ .  $\beta = 2\xi\rho_0 k^2/v^3$  donde  $\xi$  es la intensidad del acoplamiento entre el director y el gradiente de densidad inducido,  $k$  es la magnitud del vector de onda acústico y  $v$  la velocidad del sonido.  $f(\vec{q}) = K(\vec{q})^2 + (\chi_a/\mu_0)B^2$  donde  $B$  es la densidad de flujo magnético,  $K$  la constante elástica promedio,  $\chi_a$  la susceptibilidad magnética anisotrópica y  $\mu_0$  la permeabilidad magnética del vacío. El tiempo de relajación viscoelástico de los modos  $n_\alpha(\vec{q})$  puede expresarse como:

$$\tau_\alpha(\vec{q}) = \frac{\eta_\alpha}{f(q) - \beta I}. \quad (121)$$

Las ecuaciones anteriores sugieren que es posible excitar modos hidrodinámicos mediante el ajuste de la intensidad del campo acústico. Los modos excitados serán aquellos para los que se cumpla  $I = f(q)/\beta$ . Además, los modos excitados incrementan su tiempo de relajación, sugiriendo que varios modos pueden ser excitados de forma simultánea modulando la amplitud del campo acústico. La perturbación del sistema mediante un campo acústico modulado en amplitud y un campo magnético pulsado, modifica notablemente la dispersión observada de  $T_1$ . Este resultado fué interpretado en términos de la creación de estados metaestables, los cuales también presentan efectos de memoria. El trabajo presenta clara evidencia experimental del efecto de

reorientación que el campo acústico ejerce sobre el director. Sin embargo, la naturaleza del orden metaestable inducido en el volumen continúa siendo una incógnita.

#### 7.4. Estructura de $a^2$ en la fase esméctica A.

Según vimos en la sección anterior, la inclusión de una modulación de la intensidad del campo acústico puede añadir inestabilidades en el orden de la fase nemática [2]. Se analizó la estructura de  $a^2$  para la fase SmA, y predecimos un efecto similar para el orden esméctico mediante la inclusión de una modulación en frecuencia del campo acústico, cubriendo una o mas autofrecuencias del sistema [91].

Un esméctico tridimensional tiene una estructura constituida por capas con un orden unidimensional en la dirección normal a las capas, con propiedades elásticas de compresión y un comportamiento viscoelástico dentro de las capas. Se elige el eje  $z$  como la dirección de rompimiento de simetría, la densidad de energía libre considerando las interacciones elásticas [13] y acústicas, esta dada por:

$$f_e = \frac{1}{2} [B (\nabla_z u)^2 + K (\Delta_\perp u)^2] + f_a, \quad (122)$$

donde  $B$  y  $K$  son, respectivamente, las constantes de compresión y de ondulación elástica de la capa. El último término de la ecuación (122) corresponde a la contribución acústica dada por:

$$f_a = - \int u(r, t) p_a(r, t) d\vec{r}. \quad (123)$$

Como una cuestión práctica despreciamos las interacciones de la capa, la tensión superficial, la penetración y los rolls. Para la ecuación de movimiento sólo tenemos en cuenta las fuerzas elásticas  $-\partial f_e/\partial u$  y viscosas  $\eta_3 \partial/\partial t \nabla_\perp^2 u$ , siendo  $\eta_3$  la viscosidad de corte. El enfoque esta orientado a proporcionar una idea general del problema y no una descripción teórica detallada por lo que muchas propiedades relevantes de la fase esméctica son excluidas.

En la aproximación lineal la ecuación de movimiento tiene la forma:

$$\rho \frac{\partial^2 u(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = (B \nabla_z^2 - K \Delta_\perp^2) u(\vec{r}, t) + \eta_3 \frac{\partial}{\partial t} \nabla_\perp^2 u(\vec{r}, t) + p_a(\vec{r}, t). \quad (124)$$

Suponemos una onda acústica plana que se propaga en el medio con una frecuencia  $\omega$  y un vector de onda  $\vec{k}$ :

$$p_a(\vec{r}, t) = p_0 \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t). \quad (125)$$

La solución de la ecuación de movimiento contendrá una contribución del estado transitorio en función de las condiciones iniciales. Este término decae con el tiempo y no es de interés. Sólo estamos interesados en la solución del estado estacionario, independiente de las condiciones iniciales:

$$u(\vec{r}, t) = \text{Re} \left[ u_0 \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right]. \quad (126)$$

Reemplazando las formas propuestas de  $u(\vec{r}, t)$  y  $p_a(\vec{r}, t)$  en la ecuación diferencial (124) y resolviendo, suponiendo que la onda acústica coincide con un automodo del sistema, se tiene:

$$u(\vec{r}, t) = \frac{p_0}{p} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 + D_q^2 - \omega^2)^2 + (2D_q\omega^2)^2}} \sin(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \delta), \quad (127)$$

con

$$D_q = \frac{\eta_3 q_\perp^2}{2\rho}, \quad (128)$$

siendo  $\eta_3$  la viscosidad de corte y  $q_\perp$  la componente transversal del vector de onda hidrodinámico  $\vec{q}$ , con componentes  $q_\perp^2 = q_x^2 + q_y^2$ . En la ecuación (127)

$$tg(\delta) = \frac{\omega_0^2 + D_q^2 - \omega^2}{2D_q\omega^2}. \quad (129)$$

Por último, a partir de las ecuaciones 119 y 129, obtenemos:

$$a^2 = \frac{\xi_s p_0^2}{\rho^2} \frac{1}{(\omega_0^2 + D_q^2 - \omega^2)^2 + (2D_q\omega^2)^2}. \quad (130)$$

Si  $\vec{k}$  es casi paralela  $\vec{n}$ , es decir  $k_z \gg k_\perp$ , la última ecuación se reduce a:

$$a^2 \approx \frac{\xi_s p_0^2}{\rho^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}. \quad (131)$$

Una característica sobresaliente de las ecuaciones anteriores es que si la frecuencia  $\omega$  de la fuente acústica externa coincide con la frecuencia  $\omega_0$  de un auto modo propagativo (condición de resonancia hidrodinámica), la interacción acústica-director puede mejorar aún a una potencia acústica moderada.

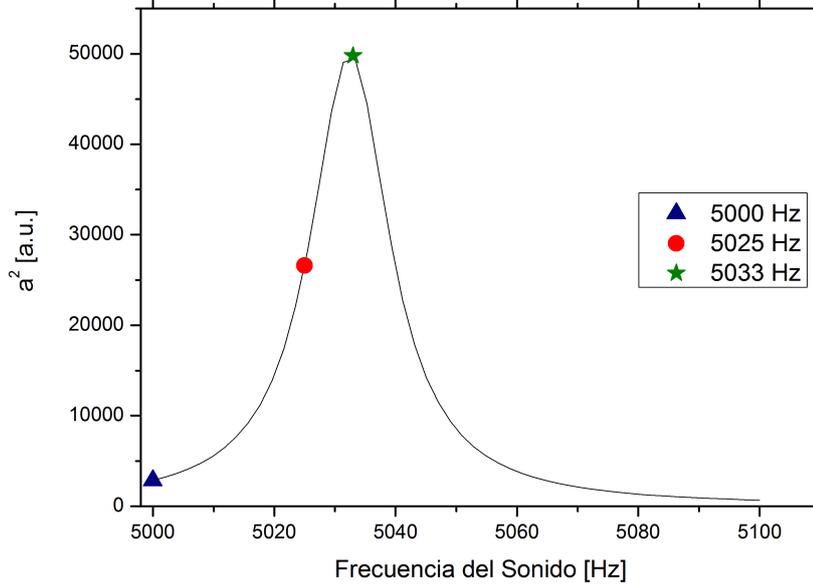


Figura 55: simulación de  $a$  en función de la frecuencia de un campo acústico externo. Tres de estas frecuencias son indicadas en la curva de resonancia.

En particular,  $a^2$  se vuelve divergente en resonancia si  $\vec{k}$  y  $\vec{n}$  son paralelos.

Anteriormente se demostró teórica y experimentalmente que un campo acústico puede ser acoplado a la dinámica colectiva en una fase SmA [88]. Los experimentos se llevaron a cabo con una frecuencia fija de  $30kHz$ , mientras que  $a^2$  se ajusta cambiando la potencia del generador de ultrasonido. Se observó que al aumentar la potencia acústica (y como consecuencia  $a^2$ ), la curva de dispersión de  $T_1$  cambia indicando una clara mejora de la interacción acústica-director [90].

La intensidad de la interacción también se puede controlar mediante el cambio de la frecuencia acústica cerca de la resonancia hidrodinámica. La figura 55 muestra una simulación de  $a^2$  (ecuación 130) cerca de un automodo de baja frecuencia para  $\eta_3 = 0,1Ns/m^2$ ,  $\rho = 10^3kg/m^3$ ,  $B = 10^6N/m^2$ ,  $K = 10^{-11}N/m^4$ ,  $q_z = q_{\perp} = 10^3m^{-1}$  y  $\xi_s p_0^2 / \rho^2 = 5 \times 10^{18}N/m^2s^2$  (este último se calculó para tener  $a^2$  en el orden de  $10^4N/m^2$ ). En la simulación mostrada en la figura 56 podemos observar como la dependencia de  $a^2$  con la frecuencia se reflejaría en la dispersión de  $T_1$ .

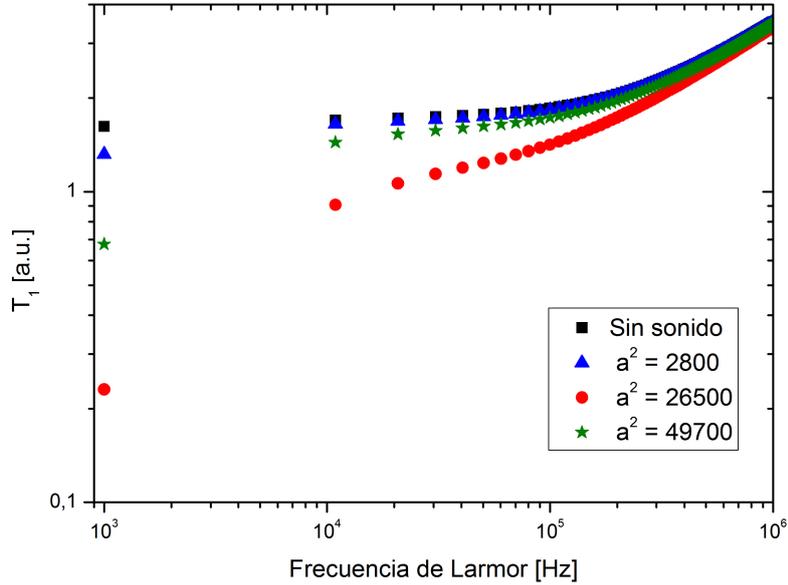


Figura 56: simulación de la dispersión de  $T_1$  sometida a sonicación para un esméctico A con  $a$  determinado por la ecuación 130. las diferentes curvas corresponden a las diferentes frecuencias de la figura 55.

Los parámetros utilizados para simular las curvas de dispersión son los mismos que se utilizan en la referencia [88]. Este resultado muestra que  $T_1$  a bajas frecuencias de Larmor, puede ser una herramienta sensible para la identificación de posibles resonancias como se describe en este trabajo.

En determinadas condiciones, una transición de orden puede ser inducida en la fase nemática mediante la inclusión de una modulación de la amplitud de la intensidad acústica [2]. Los resultados aquí presentados traen la pregunta de si tal proceso puede ser inducido en una fase laminar a través de una modulación de la frecuencia del campo acústico. La figura 55 sugiere claramente que la interacción campo acústico-director puede ser modulada barriendo la frecuencia acústica en cierto modo entre la frecuencia de resonancia y un cierto corrimiento  $\Delta\omega$  de esta. Otro punto se refiere a la posibilidad de inducir una transición de orden o la perturbación del orden esméctico con una potencia acústica moderada a través del mecanismo mencionado.

La teoría hidrodinámica de los cristales líquidos anticipa la existencia de modos de propagación acústica en el volumen [13, 92]. El análisis teórico de los automodos ha sido discutido en el marco de delgadas láminas de esmécticos. El número de capas en una lámina puede variar desde solo un par a miles, incluyendo por tanto un cruce intrínseco para comparar el comportamiento de dos dimensiones y tres dimensiones. Los modelos pueden ser discretos [93] o continuos [94]. En cualquier caso, la hidrodinámica subyacente para las ecuaciones de movimiento es lo mismo que para el volumen, acompañadas de condiciones de frontera particulares.

## Referencias

- [1] M. C. Cross and P. C. Hohenberg. *Rev. Mod. Phys.*, 65(3):851, Jul 1993.
- [2] E. Anoardo and R. Kimmich. *Chem. Phys. Lett.*, 440(4-6):352 – 356, 2007.
- [3] E. Anoardo. *C. R. Physique*, 11(2):160, 2010. Multiscale NMR and relaxation.
- [4] N. Felici. *Rev. Gen. Electr.*, 78:17, 1969.
- [5] R. A. Kashnow and H. S. Cole. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 23:329, 1973.
- [6] R. B. Meyer. *Phys. Rev. Lett.*, 22:918, 1969.
- [7] W. Haas, J. Adams, and J. B. Flannery. *Phys. Rev. Lett.*, 25(19):1326–1327, Nov 1970.
- [8] Jacques Prost and P. S. Pershan. *J. Appl. Phys.*, 47(6):2298–2312, 1976.
- [9] L. M. Blinov. *Sov. Phys.-Usp.*, 17:658, 1975.
- [10] W. Helfrich. *J. Chem. Phys.*, 51:4092, 1969.
- [11] A. G. Petrov and A. Derzhanski. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 41:41, 1977.
- [12] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 1977.
- [13] J. Prost P.G. de Gennes. *Liquid Crystals*. Clarendon Press, 1993.
- [14] Iam-Choon Khoo. *Liquid Crystals*. Jhon Wiley & Sons, 2007.
- [15] Stephen, Michael J., Straley, and Joseph P. *Rev. Mod. Phys.*, 46(4):617–704, Oct 1974.
- [16] K. Skarp, S.T. Lagerwall, and B. Stebler. *Mol Cryst Liq. Cryst*, 60:215, 1980.
- [17] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill. *Handbook of Liquid Crystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH. D-60469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1998.
- [18] Shri Singh. *Liquid Crystals, Fundamentals*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002.
- [19] W. Helfrich. *Phys. Rev. Lett.*, 29:1583, 1972.

- [20] J.L. Dion. *J. Appl. Phys.*, 50:2965, 1979.
- [21] F. Bonetto, E. Anoardo, and R. Kimmich. *Chem. Phys. Lett.*, 361:237, 2002.
- [22] E. Anoardo and F. Bonetto. Acoustically stimulated nmr relaxometry: Application to the study of molecular dynamics in liquid crystalline materials. In *Modern Magnetic Resonance*, pages 1–6. Springer, Amsterdam, 2006.
- [23] J. Selinger, M. Spector, V. Greanya, B. Weslowsky, D. Shenoy, and R. Shashidhar. *Phys. Rev. E*, 66:051708, 2002.
- [24] Lev M. Blinov. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2011.
- [25] F. M. Leslie. *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, 19(3):357–370, 1966.
- [26] J. L. Ericksen. *Physics of Fluids*, 9(6):1205–1207, 1966.
- [27] O. Parodi. *J. Phys. (Paris)*, 31:581, 1970.
- [28] E. Guyon, R. Meyer, and J. Salan. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 54:261, 1979.
- [29] F. Lonberg, S. Fraden, A. J. Hurd, and R. E. Meyer. *Phys Rev. Lett.*, 52:1903, 1984.
- [30] M. Grigutsch, N. Klöpffer, H. Schmiedel, and R. Stannarius. *Phys. Rev. E*, 49(6):5452–5461, Jun 1994.
- [31] R. Williams. *J. Chem. Phys.*, 39(2):384–388, 1963.
- [32] W. Helfrich. *Appl. Phys. Lett.*, 17:531, 1970.
- [33] K. Miyano and Y. R. Shen. *Phys. Rev. A*, 15(6):2471–2485, Jun 1977.
- [34] K. Miyano and Y. R. Shen. *Appl. Phys. Lett.*, 28(9):473–475, May 1976.
- [35] S. Nagai, A. Peters, and S. Candau. *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, 12:21–30, 1977.
- [36] C. Sripaipan, C. F. Hayes, and G. T. Fang. *Phys. Rev. A*, 15(3):1297–1303, Mar 1977.
- [37] W. Helfrich. *Phys. Rev. Lett.*, 21(22):1518–1521, Nov 1968.

- [38] A. Buka, M. de la Torre Juárez, L. Kramer, and I. Rehberg. *Phys. Rev. A*, 40(12):7427–7430, Dec 1989.
- [39] Orsay Liquid Crystal Group. *Phys. Rev. Lett.*, 25(24):1642–1643, Dec 1970.
- [40] M. I. Barnik, L. M. Blinov, M. F. Grebenkin, and A.N. Trufanov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 37:47, 1976.
- [41] L. M. Blinov. *J. Phys. Colloque C3*, 40:247, 1979.
- [42] H. P. Hinov and L. K. Vistin. *J. Phys.*, 40:269, 1979.
- [43] C.J. Gerritsma and P. Van Zanten. *Phys. Lett.*, 37A:47, 1971.
- [44] M. I. Barmk, L. M. Blinov, M. F. Grebenkin, S. A. Pikin, and V. G. Chigrinov. *Phys. Lett.*, 51A(mm):175, 1975.
- [45] W. Helfrich. *J. Chem. Phys.*, 55:839, 1971.
- [46] P. Huraultj. *J. Chem. Phys.*, 59:2068, 1973.
- [47] M. I. Barmk, L. M. Blinov, A. N. Trufanov, and A. Umanskib. *J. Physique*, 39:417, 1978.
- [48] J. Prost and J. P. Marcerou. *Le Journal de Physique*, 38:315, 1977.
- [49] Y. P. Bobylev and S. A. Pikin. *Eksp. Teor. Fiz.*, 72:369, 1977.
- [50] B. R. Ratna and R. Shashidhar. *Pramana*, 6:278, 1976.
- [51] P. Kumar, J. Heuer, T. Tóth-Katona, N. Éber, and Á. Buka. *Phys. Rev. E*, 81(2):020702, Feb 2010.
- [52] T. R. Corle and G. S. Kino. *Confocal scanning optical microscopy and related imaging systems*. 1996.
- [53] I. I. Smalyukh, S. V. Shiyanovskii, and O. D. Lavrentovich. *Chemical Physics Letters*, 336(1-2):88 – 96, 2001.
- [54] I. Dierking. *ChemPhysChem*, 2(11):663–664, 2001.
- [55] O. Lavrentovich. *Pramana*, 61:373–384, 2003. 10.1007/BF02708317.
- [56] D. K. Rout and R. N. P. Choudhary. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23:329, 1989.

- [57] H. P. Hinov, I. Bivas, M. D. Mitov, K. Shoumarov, and Y. Marinov. *Liq. Cryst.*, 30:1293, 2003.
- [58] W. Helfrich. *Appl. Phys. Lett.*, 24:451, 1974.
- [59] Y. Marinov, H. P. Hinov, and A. G. Petrov. *J. Otoelectr. Adv. Mat.*, 7:277, 2005.
- [60] M. Monkade, Ph. Martinot-Lagarde, and G. Durand. *Europhys. Lett.*, 2:299, 1986.
- [61] N. M. Shtykov, V. P. Panov, and M. I. Barnik. *J. Exp. Theo. Phys.*, 91:126, 2000.
- [62] L. M. Blinov, M. I. Barnik, M. Ozaki, N. M. Shtykov, and K. Yoshino. *Phys. Rev E*, 62:8091, 2000.
- [63] O. D. Laventrovich, V. G. Nazarenko, V. V. Sergan, and G. Durand. *Phys. Rev. A*, 45:R6969, 1992.
- [64] M. I. Barnik. *Sov. Phys. JETP*, 45:396, 1977.
- [65] M. Nakagawa and T. Akahane. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 52:3773, 1983.
- [66] L. Song and W.-K. Lee. *Opt. Commun.*, 259:293, 2006.
- [67] H.J. Coles and M.S. Sefton. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 4:123–130, 1987.
- [68] L. Kramer, E. Bodenschatz, W. Pesch, W. Thom, and W. Zimmermann. *Liq. Cryst.*, 5:699, 1989.
- [69] T. Tóth-Katona, A. Cauquil-Vergnes, N. Éber, and Á. Buka. *Phys. Rev. E*, 75(6):066210, Jun 2007.
- [70] A. Krekhov, W. Pesch, N. Éber, T. Tóth-Katona, and A. Buka. *Phys. Rev. E*, 77:021705, 2008.
- [71] E. F. Carr. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 7:253, 1969.
- [72] E. Bodenschatz, W. Zimmermann, and L. Kramer. *J. Phys. France*, 49:1875, 1988.
- [73] Sudeshna DasGupta and Soumen Kumar Roy. *Phys. Lett. A*, 306(4):235 – 242, 2003.

- [74] G.F. Mazenko, Ramaswamy, and J. Toner. *Phys. Rev. A*, 28:1618, 1983.
- [75] R. Holyst. *Phys. Rev. A*, 44:3692, 1991.
- [76] L. A. Beresnev, L. M. Blinov, S. A. Davidyan, S.G. Kononov, and S.B. Yablonskii. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 45:592, 1987.
- [77] A. Zakharov and A. Vakulenko. *Crystallography Reports*, 48:686–692, 2003. 10.1134/1.1595197.
- [78] P. Matthews. *Phys. D*, 116:81, 1998.
- [79] G. Barbero, D. Olivero, N. Scaramuzza, G. Strangio, and C. Versace. *Phys Rev. E*, 69:021713, 2004.
- [80] A.V. Zakharov and R.Y. Dong. *Phys. Rev. E*, 64:042701, 2001.
- [81] E. Rjuntsev and S. G. Polushin. *Liq. Cryst.*, 13:623, 1993.
- [82] G. H. Helmeier. *Advan. Chem. Ser.*, 63:68, 1967.
- [83] E. Braun, L. P. Faucheux, and A. Libchaber. *Phys. Rev. A*, 48(1):611, Jul 1993.
- [84] E. Kochowska, S. Németh, G. Pelzl, and A. Buka. *Phys. Rev. E*, 70(1):011711, Jul 2004.
- [85] Axel G. Rossberg. *Phys. Rev. E*, 62(6):8114–8132, Dec 2000.
- [86] H. Bohatsch and R. Stannarius. *Phys. Rev. E*, 60(5):5591–5599, Nov 1999.
- [87] R. Kimmich and E. Anoardo. *Prog. NMR Spectrosc.*, 44:257, 2004.
- [88] F. Bonetto and E. Anoardo. *Phys. Rev. E*, 68:021703, 2003.
- [89] F. Bonetto, E. Anoardo, and R. Kimmich. *J. Chem. Phys.*, 118:9037, 2003.
- [90] F. Bonetto and E. Anoardo. *J. Chem. Phys.*, 121:554, 2004.
- [91] J. Perlo, L. E. Aguirre, J. Revelli, and E. Anoardo. *Chem. Phys. Lett.*, 450(1-3):170 – 174, 2007.
- [92] P. C. Martin, O. Parodi, and P. S. Pershan. *Phys. Rev. A*, 6(6):2401–2420, Dec 1972.

- [93] V.P. Romanov and S.V. Ulyanov. *Phys. Rev. E*, 63:031706, 2001.
- [94] A. N. Shalaginov and D. E. Sullivan. *Phys. Rev. E*, 62:699, 2000.