Curso introductorio de cristales líquidos I: fases y propiedades estructurales

H. Híjar
Centro de Investigación, Universidad La Salle México,
Benjamín Franklin 45, 06140, Ciudad de México, México.
Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Investigación Científica,
04510, Ciudad de México, México.

Received 13 February 2024; accepted 10 August 2024

Los cristales líquidos son el prototipo de la llamada materia condensada suave. En términos simples, son "líquidos con estructura" que históricamente han recibido mucho interés tanto por ser fuente de nuevos conceptos y conocimientos en Física, como por tener aplicaciones electroópticas importantes, *e. g.* en las pantallas de computadoras portátiles y teléfonos celulares. Más recientemente, se ha descubierto que los cristales líquidos podrían aplicarse en la fabricación de metamateriales y en biomedicina, donde son potencialmente útiles en la identificación de tejidos, la repartición controlada de fármacos y la detección de bacterias y virus. No obstante, en México, los cursos sobre cristales líquidos se incluyen en muy pocos programas universitarios de Física y en la mayoría de los casos son optativos. Por ello, es escasa la literatura en español para la enseñanza sobre cristales líquidos. En este artículo discutiremos sobre la Física elemental de los cristales líquidos y las herramientas matemáticas que permiten analizarlos. Principalmente, explicaremos cómo caracterizar analíticamente la simetría y el orden de los cristales líquidos nemáticos uniaxiales estáticos, la fase de cristal líquido más sencilla de todas. Conduciremos esta explicación en términos básicos, apropiados para estudiantes de ciencias o ingenierías a un nivel intermedio de licenciatura, con conocimientos de álgebra lineal y cálculo vectorial, que deseen acercarse por primera vez a este tema. Nuestro objetivo es objetivo es apoyar a la comunidad científica mexicana en la formación de recursos humanos en este campo.

Descriptores: Materia suave; anisotropía; autoensamblaje; transiciones de fase; parámetros de orden; álgebra tensorial.

Liquid crystals are the prototype of the so-called Soft Condensed Matter. In simple terms, they are "structured liquids" that historically have received a lot of interest because they help to generate new concepts and knowledge in physics, and possess important electro–optical applications, *e.g.*, in displays of mobile computers and telephones. More recently, it has been discovered that liquid crystals could be applied in the fabrication of metamaterials and in biomedicine where they are potentially useful for tissue identification, controlled drug delivery, and detection of bacteria and viruses. However, in Mexico, liquid crystals courses are included only in a few undergraduate programs on physics, being elective in most of the cases. Therefore, literature for teaching about liquid crystals in Spanish is scarce. In this paper we will discuss about the elementary physics of liquid crystals and the mathematical tools that permit us to analyze them. We will explain, mainly, how to analytically characterize the symmetry and order of static uniaxial nematic liquid crystals, the simplest of all liquid crystal phases. We will conduct this explanation in basic terms, suitable for science and engineering students at intermediate undergraduate level, with knowledge about linear algebra and vector calculus, willing to approach to this subject for the first time. Our goal is to support the Mexican scientific community in preparing human resources in this field.

Keywords: Soft matter; anisotropy; self-assembly; phase transitions; order parameters; tensor algebra.

DOI: https://doi.org/10.31349/RevMexFis.22.020217

1. Introducción

Los cristales líquidos (CL) son fases de la materia que ocurren entre los cristales sólidos y los líquidos ordinarios [1]. Estas fases combinan propiedades de cristalinidad y de fluidez y, sin embargo, exhiben fenómenos exclusivos que no se presentan ni en los cristales ni en los líquidos simples. Lo anterior genera un enorme interés por estudiarlas y hace factible su aplicación en numerosas tecnologías [2]. No obstante, el carácter único de los CL requiere de la formulación de variables nuevas y modelos que resultan más complejos que la simple combinación de las teorías del estado sólido y la mecánica de fluidos [3,4].

Aunque a primera vista nos pueda parecer contradictorio, una manera breve de explicar qué son los CL, sería decir que son "líquidos con estructura" [1]. La ciencia de estos "líquidos estructurados" es multifacética, multidisciplinaria, compleja matemáticamente y enorme en cantidad de fenómenos. Así que resulta imposible abarcarla totalmente sólo en una monografía. Ese no es el propósito de este manuscrito. Más bien, se toma un enfoque pedagógico para presentar algunos de los conceptos básicos de la Física y las Matemáticas de los CL relacionados con la descripción de su estructura. En la Sec. 2 se incluye un resumen histórico de cómo los CL se establecieron como un campo de estudio relevante en la ciencia. En la Sec. 3 se discute sobre los conceptos de autoensamblaje y anisotropía. En las Secs. 4, y 5 respectivamente, se describen de las fases líquido-cristalinas termotrópicas y liotrópicas. En la Sec. 6 se da una explicación pormenorizada de las variables que describen la estructura de fases de CL con la simetría más simple (llamadas fases nemáticas). En la Sec. 7 se explica la manera en la que se cuantifican dos de las contribuciones energéticas características de las fases nemáticas: la energía de Landau–de Gennes y la energía elástica. Todos estos temas se abordan de manera autocontenida y con detalle aún en los cálculos básicos, para que puedan estudiarse autodidácticamente o bien para que el material pueda servir como

guía para su enseñanza. Finalmente, en la Sec. 8 se realizan algunas reflexiones finales y se plantean las próximas extensiones de este curso.

2. El establecimiento de la ciencia de los CL

2.1. El descubrimiento

El descubrimiento de los CL se atribuye a Friedrich Reinitzer (1857–1927) [5-8]. Como muchos descubrimientos importantes en la ciencia, el de los CL fue casual. Reitnitzer trabajaba como botánico en la sección alemana de la Universidad de Praga y realizaba experimentos para determinar si el colesterol extraído de fuentes vegetales y animales era un compuesto único o un conjunto de compuestos emparentados. En 1888, al analizar el comportamiento físico de un compuesto en particular, el *benzoato de colesterilo*, descubrió para su sorpresa que éste no se fundía ni se solidificaba como lo hacían las substancias estudiadas hasta entonces. Las substancias ordinarias puras son sólidas a temperaturas bajas y se funden a una temperatura precisa y repetible cuando se calientan. Si el líquido resultante se enfría, se solidifcará a la misma temperatura a la cual se fundió previamente.

El benzoato de colesterilo difería en el hecho de que aparentaba tener dos temperaturas o puntos de fusión. A 145.5°C su fase sólida se fundía en un líquido turbio. Si este líquido turbio se calentaba más, se volvía transparente a los 178.5°C. Si el líquido transparente se enfriaba, el proceso se revertía a las mismas temperaturas [9][i]. Cerca de las temperaturas previas, Reinitzer observó una notoria coloración azul–violeta del benzoato de colesterilo. Sin embargo, dado que su formación académica era en botánica, no pudo dar una explicación más profunda de este fenómeno fisicoquímico. Por ello, decidió buscar tal explicación con la ayuda de alguien más y en marzo de 1888 compartió su descubrimiento con un profesor experto en microscopía y cristalografía, llamado Otto Lehmann (1855–1922). No es muy claro por qué Reinitzer optó precisamente por Lehmann, pero es probable que al buscar en la literatura y preguntar, haya identificado que la coloración llamativa en sus muestras tenía que ver con un fenómeno cristalino.

Para analizar los cambios del benzoato de colesterilo, Lehmann utilizó el "microscopio de cristalización", un microscopio inventado por él mismo, equipado con polarizadores y con una platina que podía calentar o enfriar controladamente las muestras. En particular, Lehmann estudió el paso de la luz a través del benzoato de colesterilo y concluyó que, en el rango de temperaturas donde tiene el aspecto de líquido turbio, exhibe la propiedad de *birrefringencia*. En los materiales birrefringentes, el índice de refracción depende de la dirección de propagación de la luz, lo que se manifiesta en que un haz de luz incidente puede refractarse en dos haces diferentes. Hasta entonces, la birrefringencia se había observado exclusivamente en los cristales.

Lehmann estaba ante un fenómeno nuevo. En este estado el benzoato de colesterilo era birrefringente, pero también podía fluir. Si, *e. g.*, levantaba o presionaba la lámina superior del portaobjetos, la substancia era succionada hacia arriba o se desparramaba hacia los lados, respectivamente. El estudio sistemático de este y otros compuestos relacionados, le condujo a concluir que estos "líquidos con birrefringencia" eran una nueva fase de la materia, que combinaban todas las propiedades de fluidez y cristalinidad. En 1900, tras haber utilizado varios nombres tentativos para ellas como *fliessende Kristalle* (cristales que fluyen) o *kristallinischer Flüssigkeiten* (líquidos cristalinos) [10,11], las nombró como las conocemos hoy, *flüssige Kristalle*, en español, CL [12].

2.2. Primeras investigaciones: entre el asombro y el escepticismo

Los estudios de Lehmann abrieron un campo nuevo en el que participaron inicialmente muchos físicos y químicos alemanes y franceses. Un ejemplo es el de Ludwig Gattermann (1860–1920) y A. Ritschke, quienes en 1890 sintetizaron los primeros CL artificiales [13]. Uno de éstos, el *para*-azoxianisol (PAA), mostró cambios con la temperatura y propiedades ópticas y de fluidez similares a las de los compuestos de Lehmann y se convirtió en uno de los materiales estándar para el análisis de los CL. También puede mencionarse a Daniel Vorländer (1867–1941), quien clasificó diferentes compuestos de acuerdo con su capacidad de dar lugar o no a CL, siendo su contribución más importante el notar que aquellos que sí lo hacen están formados por moléculas alargadas [14,15]. Esto hecho será muy importante, tal como lo veremos en la Sec. 3.

Sin embargo, la idea de que podían existir cristales que fluyen no fue aceptada de manera generalizada. Resultaba fácil desestimar a los CL como líquidos ordinarios que albergaban impurezas en la forma de pequeños cristales o bien, como emulsiones, en las que gotas de un líquido están suspendidas en otro[ii]. Algunos críticos sugerían con muy poco tacto que el concepto de CL se basaba en experimentos con errores, descuidos o interpretaciones incorrectas. Tal fue el caso de Gustav Tammann (1861–1938) quien en los primeros años del siglo XX publicó diversos artículos, algunos con títulos sarcásticos como "Sobre los así llamados cristales líquidos" [16,17], en los que defendía fuertemente la hipótesis de la emulsión. Según Tammann, las substancias de Lehmann eran mezclas en las que se observaban diferentes puntos de fusión porque las diferentes componentes cambiaban de fase a temperaturas distintas. Otro ejemplo es el de Georges Friedel (1865–1933) y François Grandjean (1882–1975), quienes llegaron a reportar en 1910 que si los "cristales líquidos de Lehmann" se analizaban correctamente, en realidad no eran birrefringentes [18].

Estas críticas fueron desmentidas por el propio Lehmann y otros de sus contemporáneos, como Rudolf Schenck (1870–1965), quien demostró mediante el uso de diferentes técnicas y sin dejar lugar a dudas, que los CL eran substancias puras [19]. Por otra parte, el mismo año en que Fridel y Grandjean negaron la birrefringencia de los CL, Charles Mauguin

(1878–1958) reportó observaciones, mediante un método independiente al de Lehmann, que arrojaban una birrefringencia de una magnitud similar [20]. A éstas le siguió una serie de experimentos [21,22] con una calidad científica tal, que no sólo resultó inútil volver a cuestionar la birrefringencia de los CL, sino que la investigación sobre ellos pasó de una etapa más bien cualitativa a otra de análisis sistemático que permitiría comprenderlos a un nivel más profundo.

2.3. Decaimiento y retorno

Para finales de los años 1920, los CL eran ya completamente aceptados como estados genuinos de la materia. Paradójicamente, la investigación sobre ellos declinó y se volvió más lenta, si bien nunca se detuvo por completo. Alrededor de ese periodo y en las décadas subsecuentes (tiempo en el que debe tomarse en cuenta la ocurrencia de las dos guerras mundiales), son notables las contribuciones de Carl Wilhelm Oseen (1879–1944), Hans Zocher (1893–1969) y Frederick Charles Frank (1911–1998) a la teoría de la elasticidad de los CL [23-25], la cual presentaremos más adelante en la Sec. 7.2. Asimismo, puede destacarse el trabajo de Wilhelm Maier (1913–1964) y Alfred Saupe (1925–2008) sobre una teoría estadística que permite predecir la transición hacia fases líquido-cristalinas [26].

Industrias como RCA, Bell Laboratories e IBM renovaron la investigación sobre CL en los años 1960. Sus actividades fueron acompañadas intensamente por grupos académicos entre los que destacaron los de las universidades de Orsay (hoy Paris-Saclay) en Francia, así como Harvard y Kent State en Estados Unidos. Por encima de todos sobresale el nombre de Pierre-Gilles de Gennes (1932–2007), fundador del grupo de Orsay, quien fue pionero en notar similitudes profundas de los CL con sistemas aparentemente ajenos como los superconductores, los polímeros y los materiales magnéticos [27]. Esto le permitió, entre otras cosas, unificar modelos matemáticos para los CL y así interpretar correctamente su naturaleza física, explicar la dispersión de luz que les da su apariencia turbia y describir transiciones entre algunas de sus diversas fases (el modelo de de Gennes para la transición más sencilla será analizado en la Sec. 7.1). Por el descubrimiento de estos métodos le fue otorgado el Premio Nobel de Física a de Gennes en 1991, un poco más de cien años después de los hallazgos originales de Reitnizer y Lehmann[iii].

En gran medida, el resurgimiento de la ciencia de los CL en la segunda mitad del siglo XX se produjo porque fue hasta entonces que se destacó su enorme potencial tecnológico, siendo su aplicación más popular la de las pantallas planas de bajo consumo de energía, que evolucionaron desde las carátulas de siete segmentos de los relojes digitales y calculadoras, hasta los LCDs (por las siglas del inglés *Liquid crystal displays*) que utilizamos a diario en nuestros teléfonos celulares, computadoras y pantallas de televisión [28]. También son notables los sistemas de distribución de fármacos basados en la habilidad de los CL para encapsular y liberar substancias [29,30], al igual que los sistemas ópticos y optoelectrónicos como ventanas inteligentes, láseres sintonizables, lentes ajustables y moduladores ópticos en fibras ópticas y sistemas de comunicación [31-34]. Todos estos avances han requerido de continuar la síntesis y producción de nuevos CL con propiedades aptas para las aplicaciones y desarrollar un conocimiento profundo de su naturaleza e interacción con otras fases de la materia y campos externos.

Hoy en día, la sensibilidad, respuesta y estructura de los CL pueden diseñarse a tal grado, que se vuelve factible su uso para la fabricación de sistemas de separación de iones y moléculas [35,36], sistemas de control de bacterias [37,38], detectores de bacterias y virus [39,40], músculos artificiales [41] y metamateriales (materiales artificiales ideados para presentar propiedades que no existen en los materiales naturales) [42]. Por todo esto, es posible afirmar que la investigación sobre CL no se agotará en el futuro cercano, sino que estas fases de la materia seguirán siendo de interés en las ciencias fundamentales y aplicadas.

3. Características fundamentales de los cristales líquidos

3.1. Anisotropía y autoensamblaje

El rasgo esencial que distingue a los CL de los líquidos simples es la *anisotropía*. Este término se refiere al hecho de que en los CL existen una o más direcciones espaciales en las que las propiedades materiales toman valores diferentes. En contraste, los líquidos ordinarios son *isotrópicos*, es decir, sus propiedades son idénticas en todas la direcciones. La anisotropía se manifiesta en muchos parámetros físicos relevantes de los CL. Por ejemplo, en un líquido isotrópico el calor se propaga al mismo ritmo en todas las direcciones, mientras que en un CL la transferencia de energía en forma de calor depende de la dirección en la que esta ocurre, de tal manera que un CL puede tener al menos dos coeficientes de conducción del calor. De manera similar, los CL tienen por lo menos dos índices de refracción (de allí que sean birrefringentes), dos susceptibilidades dieléctricas, dos coeficientes de difusión, etc. La anisotropía de los CL es consecuencia de dos efectos fundamentales: la anisotropía molecular y el *autoensamblaje*, ambos conceptos se explican a continuación.

3.1.1. Anisotropía molecular

La anisotropía a nivel molecular significa que las moléculas que forman a los CL tienen una estructura marcadamente alejada de la simetría esférica y en la que se distinguen direcciones preferentes. Por ejemplo, las moléculas que constituyen a los CL pueden tener una forma alargada. Tal es el caso de las moléculas que se muestran en la Fig. 1, las cuales corresponden al benzoato de colesterilo estudiado por Reinitzer y a los compuestos orgánicos conocidos como MBBA y 5CB. Tanto

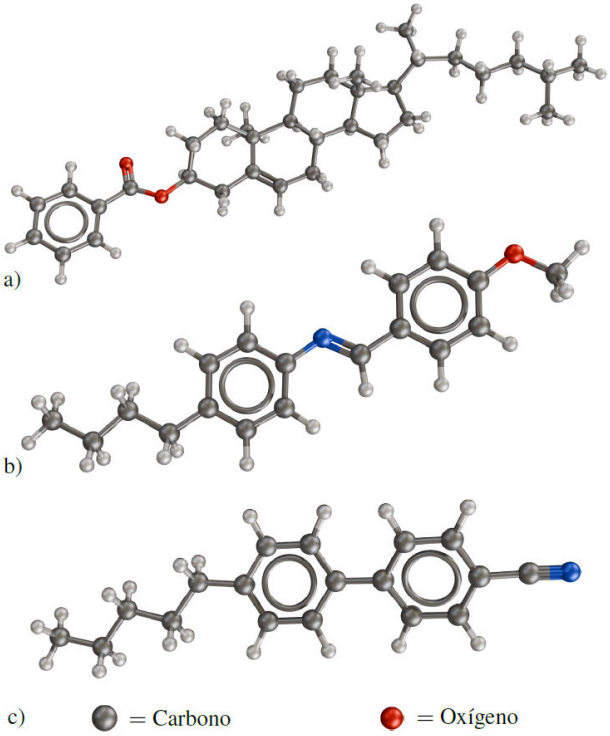


FIGURE 1. Estructuras tridimensionales de moléculas que forman fases de CL: a) benzoato de colesterilo, b) MBBA (N-(4-metoxibencilideno)-4-butilanilina) y c) 5CB (4-ciano-4′-pentilbifenilo). La parte inferior indica la representación de cada átomo en la estructura.

el MBBA como el 5CB fueron sintetizados a principios de los años 1970 siendo los primeros compuestos en exhibir fases de CL a temperatura ambiente, concretamente entre los 21.0°C y los 48.0°C, en el caso del MBBA, y entre los 22.5°C y los 35.0°C, en el caso del 5CB. La Fig. 1 illustra que la masa en estas moléculas se distribuye mayoritariamente a lo largo de una dirección espacial que puede considerarse el eje de simetría principal de la estructura. Los CL formados por moléculas como las que se ilustran en la Fig. 1, cuya forma puede aproximarse burdamente como la de una varilla o una barra, son llamados CL *calamíticos*.

Otro grupo de moléculas que dan lugar a CL lo forman estructuras "aplastadas" que semejan discos debido a que sus átomos están distribuidos principalmente en un plano y de manera simétrica. Estas estructuras están basadas en anillos de benceno, los cuales tienen una forma hexagonal regular en la que cada vértice está ocupado por un átomo de carbono unido a uno de hidrógeno. El benceno es muy estable y le proporciona una alta rigidez a la estructura molecular. Los anillos de benceno también pueden identificarse en las moléculas de los CL calamíticos de la Fig. 1. Ejemplos de moléculas con forma de disco que originan CL son los llamados benceno-hexa-n-alcanoatos y diversas moléculas con cuatro anillos de benceno unidos en el centro (trifenilenos) [43]. La Fig. 2 ilustra la estructura particular del benceno-hexa-n-hexanoato. Este fue analizado experimentalmente en 1977 por el físico indio Sivaramakrishna Chandra-

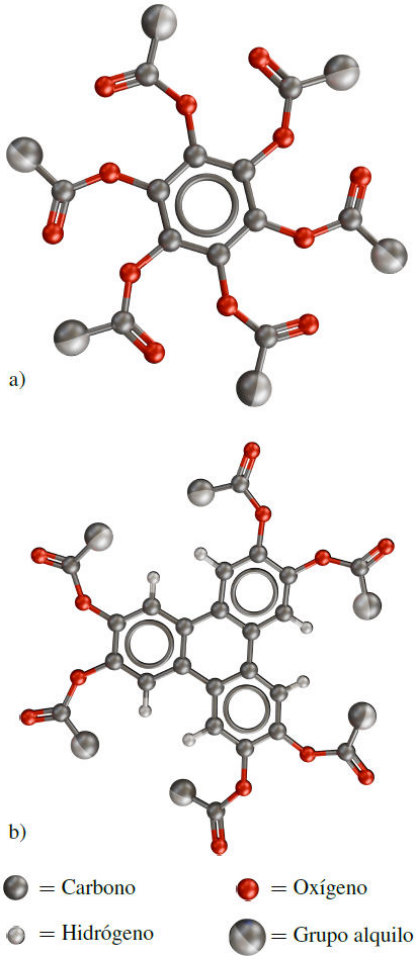


FIGURE 2. Moléculas con forma de disco que dan lugar a CL: a) hexa-n-alcanoato de fenilo o BHA y b) hexaalcanoato de trifenileno. Los grupos alquilo son cadenas lineales o ramificadas de hidrocarburo, *i.e.*, que contienen sólo átomos de hidrógeno y carbono.

sekhar (1930–2004) siendo uno de los primeros compuestos con forma de disco en presentar una fase de CL. También se muestra en la Fig. 2 la estructura general de las moléculas con trifenilenos centrales que originan CL. Los CL constituidos por moléculas tipo disco se denominan *discóticos*.

3.1.2. Autoensamblaje

El autoensamblaje puede definirse como la aparición espontánea de ordenamiento molecular en un material como resultado del balance entre fuerzas intermoleculares y efectos térmicos [1]. Un sistema autoensamblado no es forzado por ningún agente externo a adorptar ninguna configuración particular. En vez de ello, las fuerzas entre sus moléculas son quienes promueven una estructura colectiva ordenada en la que el sistema se encuentra en equilibrio. Tal equilibrio es termodinámicamente riguroso. En él, el potencial termodinámico que describe al sistema adopta un valor extremo, es decir, máximo o mínimo. Considermos el caso de un sistema con temperatura fija T. La función característica es la llamada energía libre de Helmholtz,

$$F = U - TS, \tag{1}$$

en donde U es la energía interna y S la entropía [44]. En equilibrio, F es mínima.

En la Ec. (1), U consiste de la suma de la energía potencial de las interacciones moleculares más la energía cinética de las moléculas. Por otra parte, S indica el número de posibles configuraciones que puede adoptar el ensamble molecular. La entropía crece con la cantidad de información que se requiere para especificar la posición y velocidad de las moléculas del sistema. El término TS en la Ec. (1) representa la cantidad de energía disipada en los grados de libertad moleculares y que no es utilizable como trabajo. Siguiendo estas ideas, F consiste de la energía que cuesta formar el material menos la energía de los movimientos térmicos.

Por una parte, las moléculas son atraídas unas con otras por las fuerzas intermoleculares. Por otra, la temperatura las mantiene moviéndose en una constante agitación errática. El delicado balance entre estos dos efectos determina la estructura que adquirirá el material a nivel molecular a la temperatura T. Si T es alta, la agitación térmica impedirá que las moléculas formen una estructura regular. Por el contrario, si T es baja, la interacción molecular podrá sobreponerse al ruido térmico. En este caso, dependiendo del potencial intermolecular, el material podría condensarse en una fase suave en donde aún persista alguna regularidad a nivel molecular. Dada la enorme diversidad de estructuras moleculares naturales y artificiales, los arreglos resultantes pueden ser también muy diversos y muchas de estas fases suaves estructuradas son CL.

Los CL son más ordenados que los líquidos isotrópicos. La formación espontánea de estas fases, bajo condiciones apropiadas, puede entenderse al interpretar la Ec. (1) desde otro punto de vista. Si bien la aparición de ordenamiento molecular implica una disminución de la entropía y un consecuente aumento de F, el proceso está acompañado de una disminución más pronunciada de la energía interna que logra llevar la energía libre a un mínimo.

El concepto de autoensamblaje se ha vuelto muy importante no sólo por el estudio de los CL sino en el ámbito más amplio de la materia condensada suave, dentro de la cual se encuentran materiales tan diversos como los plásticos, las gomas, los geles, las pinturas y la mayoría de los alimentos y tejidos biológicos. Todos estos son de enorme importancia en los niveles indrustrial y de la ciencia básica.

4. Fases líquido-cristalinas

Como se ha discutido en la Sec. 3.1.2, las moléculas de los CL se encuentran más ordenadas que las de los líquidos isotrópicos. Sin embargo, este orden no alcanza a ser tan alto como el que se presenta en un cristal sólido. Entre el orden perfecto de un cristal y el desorden total de un líquido simple, pueden tenerse diferentes niveles de orden asociados con simetrías que dan lugar a muchas fases distintas de CL. Estas fases de la materia se denominan en general, *mesofases*, al encontrarse a medio camino entre los sólidos y los líquidos ordinarios. Algunas de éstas se analizarán en esta sección, iniciando con aquella que tiene la estructura más sencilla.

4.1. Fase nemática

La mesofase con el ordenamiento molecular más simple es la mesofase *nemática*[iv]. Esta se ilustra esquemáticamente en la Fig. 3, en la cual se muestran también los arreglos moleculares del sólido cristalino y el líquido isotrópico. En la Fig. 3 se ha adoptado una escala en la cual los detalles atómicos de las moléculas no son relevantes y su forma se ha simplificado a la de barras rígidas debido a su simetría. La Fig. 3 corresponde, entonces, a un material calamítico. El eje horizontal en la Fig. 3 indica la temperatura y el CL nemático (CLN) se muestra en el centro.

A temperaturas bajas, menores a $T_{\text{S-N}}$, el material forma un cristal perfecto en el que las moléculas ocupan los sitios de una red regular y todas apuntan en la misma dirección. En el cristal, el conjunto molecular tiene tanto orden en la posición como en la orientación. En el extremo opuesto de temperaturas, cuando $T > T_{\text{N-I}}$, la agitación térmica hace que ambos tipos de orden se pierdan. En esa situación, las moléculas pueden desplazarse por todo el volumen de la muestra y giran arbitrariamente, pudiendo apuntar con la misma probabilidad en cualquier dirección. Lo más notable es que para muchos materiales existe un rango de temperaturas, $T_{\text{S-N}} < T < T_{\text{N-I}}$, en el cual las moléculas tienen un orden intermedio: no presentan orden en la posición pero el autoensamblaje les permite preservar orden en la orientación.

De manera más detallada, en un CLN los centros de masa moleculares se mueven de manera similar a como lo hacen en un líquido isotrópico, teniendo la libertad de desplazarse por toda la muestra. Sin embargo, mientras las moléculas se trasladan arbitrariamente, su eje de simetría principal permanece orientado cerca de una dirección que es común al ensamble. En la Fig. 3, tal dirección se ha representado mediante el vector unitario $\hat{\mathbf{n}}$, al cual se le llama *vector director* o, simplemente, *el director*.

El preservar *orden orientacional* y carecer de *orden posicional* es la característica distintiva de los CL. Esta dualidad

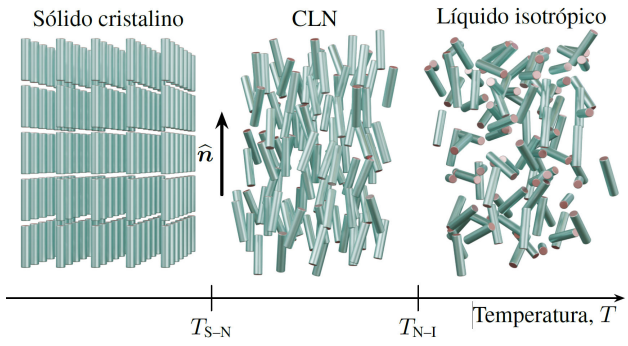


FIGURE 3. Arreglos moleculares en un sólido cristalino, un CLN y un líquido isotrópico. El material ilustrado transita entre los tres estados como función de la temperatura.

es también el rasgo más valioso de los CL por lo que respecta a sus aplicaciones tecnológicas. Esto se debe a que el desorden posicional implica que los CL son suaves y capaces de fluir como los líquidos comunes, mientras que el orden orientacional los hace comportarse ópticamente como un cristal. Así, los CL son materiales con propiedades ópticas cristalinas que pueden manipularse con energías muy bajas debido a que son extremadamente suaves.

La Fig. 3 permite entender que la anisotropía de las mesofases se origina por el orden orientacional que poseen. En la fase isotrópica se carece de ese orden y el material luce idéntico (igualmente desordenado), en cualquier dirección que se explore. Por el contrario, en un CLN, $\hat{\mathbf{n}}$ representa una dirección en la que podemos esperar que las propiedades materiales tomen un valor especial, distinto al que se observa en la dirección perpendicular. Por ejemplo, la luz se propagará con velocidades distintas si viaja paralela o perpendicularmente al director y, consecuentemente, el CLN tendrá dos índices de refracción. La luz que viaja en la dirección perpendicular a $\hat{\mathbf{n}}$ será afectada por un índice de refracción llamado ordinario, $n_{\rm o}$, mientras que aquella que se propaga paralelamente a $\hat{\mathbf{n}}$ lo hará a una velocidad dictada por un índice de refracción llamado extraordinario, $n_{\rm e}^{v}$. De manera similar, al aplicar un campo magnético a un CLN, la magnetización resultante es distinta si dicho campo apunta en la dirección de $\hat{\mathbf{n}}$ o en la dirección perpendicular.

Otra característica importante de la fase nemática es que es invariante ante rotaciones alrededor de $\hat{\mathbf{n}}$. El director representa el único eje preferencial de esta mesofase, a la cual también se le asigna el nombre más preciso de *fase nemática uniaxial*. En la Sec. 6 se describirán otros aspectos y variables que son relevantes en el análisis de los CLN.

4.2. Fases esmécticas

Los CLN carecen de orden posicional. Otras mesofases pueden formarse al incluir cierta cantidad de orden en la posición molecular, sin que este llegue a ser tan alto como lo es en los cristales. La familia de los CL esmécticos (CLE) se distingue porque las moléculas exhiben orden orientacional similar al que tienen en la fase nemática y, además, orden orientacional en una dimensión[vi]. La Fig. 4 ilustra la estructura de algunas fases esmécticas representativas. A simple vista resalta el hecho de que los CLE forman capas igualmente espaciadas de moléculas. Las moléculas tienen libertad de moverse dentro de cada capa, pero la probabilidad de que transiten de una capa a otra es despreciable. Mientras las moléculas se desplazan, permanecen orientadas a lo largo de una dirección que es común a la capa. Así, cada capa molecular puede considerarse un CLN bidimensional mientras que el conjunto completo tiene orden posicional en una dimensión debido a la periodicidad con la que las capas están distribuidas.

Las fases esmécticas se presentan a temperaturas más bajas que las nemáticas, debido a que poseen más orden. La estructura estratificada de los CLE fue verificada por primera vez mediante experimentos de difracción de rayos X realizados por Edmont Friedel y Maurice de Broglie (hermano

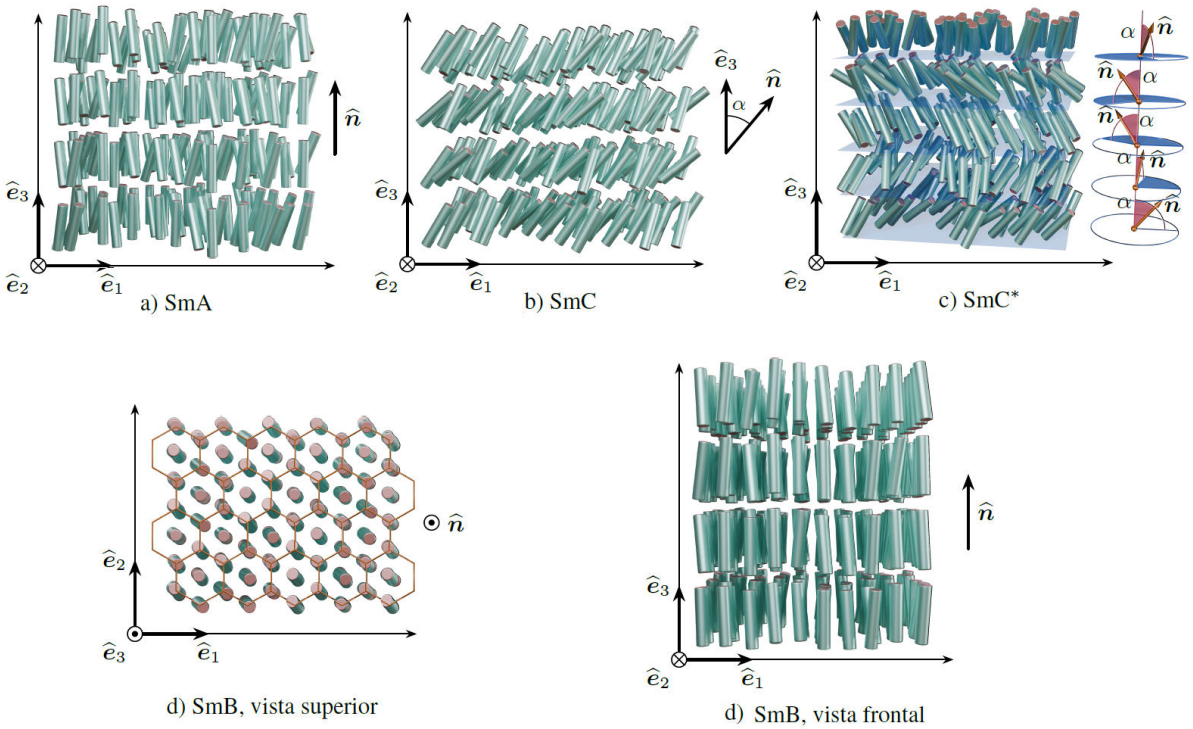


FIGURE 4. Estructura de cuatro tipos de CLE: a) Esméctico A (SmA), b) Esméctico C (SmC), c) Esméctico C* (SmC*) y d) Esméctico B (SmB). Este último se muestra en dos perspectivas que permiten apreciar el acomodo molecular en las capas que forman la fase.

de Louis de Broglie quien es famoso por formular la hipótesis de la dualidad onda–partícula) [45]. Típicamente, la separación entre las capas moleculares en los CLE es de 2 a 4 nm [46].

La categoría esméctica abarca múltiples fases distintas que se distinguen unas de otras por el comportamiento de la orientación molecular promedio en las diferentes capas, así como por poder presentar un tipo especial de orden posicional dentro de ellas. Las fases esmécticas se representan mediante la abreviatura Sm (por esméctico en inglés), seguida de una letra asignada de acuerdo a un sistema estándar que refleja las características del orden posicional y orientacional de las moléculas en las capas. Las estructuras en la Fig. 4 representan esquemáticamente a cuatro integrantes comunes de la familia esméctica.

En un esméctico A, SmA, el director es perpendicular a las capas y uniforme, *i. e.*, no cambia de capa a capa. Esta fase se presenta en la Fig. 4a) donde el sistema cartesiano expandido por la base ortonormal de vectores $\{\hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2, \hat{\mathbf{e}}_3\}$ se ha introducido como referencia, siendo $\hat{\mathbf{n}} \parallel \hat{\mathbf{e}}_3$. En un esméctico C (SmC) Fig. 4b), $\hat{\mathbf{n}}$ también es uniforme pero forma un ángulo de inclinación α con repecto a $\hat{\mathbf{e}}_3$. En la fase esméctica C*, SmC*, también llamada *fase esméctica quiral*, la proyección de $\hat{\mathbf{n}}$ a lo largo del eje $\hat{\mathbf{e}}_3$ es constante, al igual que en la fase SmC, pero $\hat{\mathbf{n}}$ rota de capa a capa, dibujando una hélice alrededor de $\hat{\mathbf{e}}_3$, tal como se aprecia en la Fig. 4c). La Fig. 4d) ilustra a un esméctico B, SmB, cuya estructura es muy similar a la de la fase SmA, sólo que en la primera las moléculas dentro de cada capa se acomodan de acuerdo con un patrón hexagonal.

Dado que la estructura de los CLE es periódica en la dirección de $\hat{\mathbf{e}}_3$, la densidad de masa, ρ, puede expandirse en una serie de Fourier

$$\rho(x_3) = \rho_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \rho_m \cos\left(2\pi m \frac{x_3}{d}\right), \tag{2}$$

donde ρ_0 representa la densidad promedio, mientras que

$$\rho_m = \frac{1}{d}\int_{-d/2}^{d/2} dx_3\, \rho(x_3) \cos\left(2m\pi \frac{x_3}{d}\right), \tag{3}$$

es el m–ésimo coefficiente de Fourier y d es la distancia de separación entre las capas esmécticas. La expansión dada por las Ecs. (2) y (3) es exacta dada la periodicidad de la densidad. El orden translacional de los CLE se mide en función de los coeficientes ρ_m. Usualmente, el primer harmónico domina la modulación de la densidad y la expansión en la Ec. (2) puede reducirse a

$$\rho(x_3) = \rho_0 + \rho_1 \cos\left(2\pi \frac{x_3}{d}\right). \tag{4}$$

El coeficiente ρ_1 tiene la característica de anularse cuando no hay orden posicional. Esto puede verificarse al reemplzar $\rho(x_3)$ por el valor constante ρ_0 y $m = 1$ en la Ec. (3) e integrar,

$$\rho_1 = \frac{1}{d}\int_{-d/2}^{d/2} dx_3\, \rho_0 \cos\left(2\pi \frac{x_3}{d}\right) = 0.$$

Además, cuando la distancia entre capas es constante, $\rho(x_3)$ tiene máximos pronunciados en $x_3 = j\,d$, para $j \in \mathbb{Z}$. Lo anterior implica valores grandes de ρ_1, quien sin embargo, no puede ser mayor que ρ_0, pues ello implicaría densidades negativas. En otras palabras, para un sistema muy estructurado en capas, ρ_1 se aproxima a ρ_0, sin sobrepasarlo.

Para medir el grado de orden posicional unidimensional puede definirse el llamado *parámetro de orden de espaciamiento entre capas* como

$$S_{\rm LS} = \frac{\rho_1}{\rho_0}. \tag{5}$$

Por lo discutido anteriormente, se tiene $S_{\rm LS} \in [0, 1]$. $S_{\rm LS}$ se anulará cuando no existan capas y será mayor que cero en la fases esmécticas. Los valores típicos de $S_{\rm LS}$ para algunas fases SmA, SmC y SmC*, se encuentran entre 0.2 y 0.8 [4,47,48]. Valores de $S_{\rm LS}$ cercanos a 1 indican un alto grado de ordenamiento molecular en capas.

4.3. Fase colestérica

Otra mesofase importante es la llamada fase *colestérica* o *quiral*[vii]. La estructura de esta fase, la cual se ilustra en la Fig. 5, se caracteriza porque los ejes moleculares se alinean alrededor de una orientación común cuando se observan en planos con alguna coordenada constante. Además, conforme se recorren diferentes planos, el director gira periódicamente y dibuja una hélice alrededor del eje normal a los planos. En la Fig. 5, los planos referidos están descritos por la ecuación $x_3 = $ cte.

Es usual encontrar esquemas en internet y la literatura especializada en los que los CL colestéricos (CLC) se representan mediante un conjunto de planos apilados dentro de los cuales las moléculas están casi perfectamente alineadas [49-52]. En tales esquemas, la separación entre planos se considera constante y al pasar de un plano al siguiente también se supone un giro constante de la orientación promedio. Es importante resaltar que este tipo de representaciones, si bien sirven para visualizar la estructura helicoidal de los CLC, no pueden considerarse físicamente válidas ya que las moléculas no forman capas en la fase colestérica. En vez de ello, están distribuidas uniformemente en el espacio. Por tanto, el director no cambia de manera abrupta de un plano a otro, sino que lo hace de manera continua.

Las moléculas de los CLC son anisotrópicas y *quirales*. La quiralidad es una propiedad asociada con estructuras asimétricas que no pueden hacerse coincidir, mediante ninguna rotación, con su imagen reflejada en un espejo plano. Una forma sencilla de entender la quiralidad es mediante la lateralidad de nuestras manos. La mano izquierda es idéntica a la imagen en el espejo de la mano derecha y viceversa. Aunque las manos derecha e izquierda tienen las mismas características, no podemos hacer que todas ellas coincidan simultáneamente, no importa qué tanto las giremos. Por la

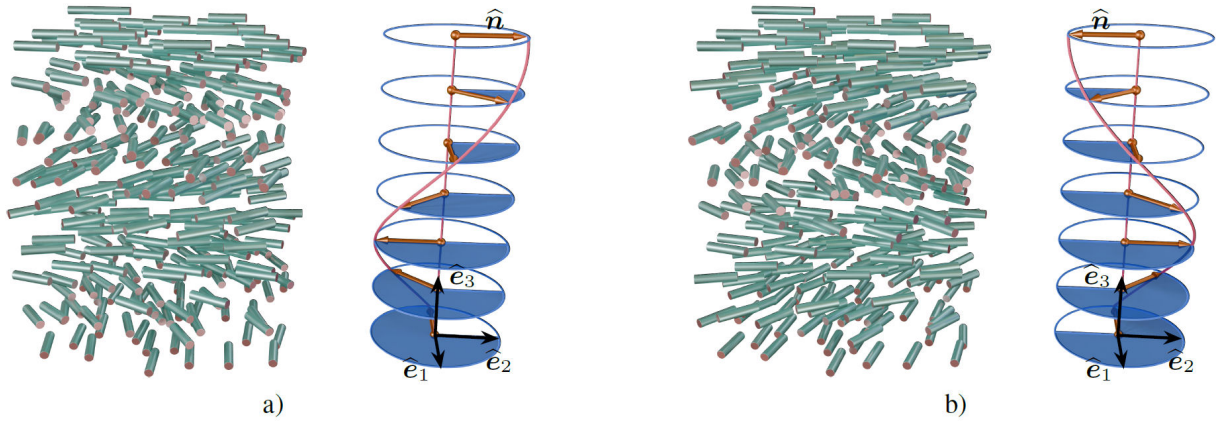


FIGURE 5. Estructura de la fase colestérica. El director gira de manera continua describiendo una hélice alrededor de un eje fijo que en este caso coincide con el vector $\hat{\mathbf{e}}_3$. a) Corresponde a una fase colestérica derecha y b) a una fase colestérica izquierda.

misma razón, no podemos calzarnos un guante derecho en la mano izquierda. El benzoato de colesterilo, primera substancia en la que se indetificaron los CL, tiene moléculas quirales. Un grupo importante de moléculas quirales se forman a partir de un átomo de carbono enlazado con cuatro elementos o sustituyentes diferentes. Como ejemplo se muestra el bromoclorofluorometano en la Fig. 6. En éste, el carbono se enlaza a átomos de hidrógeno, flúor, bromo y cloro. Los enlaces pueden disponerse en dos variedades distintas que resultan en dos moléculas que son imágenes especulares mútuas pero no pueden hacerse coincidir por ninguna rotación. Las dos variaciones con esta característica se conocen como *enantiómeros*.

Uno de los parámetros que caracterizan la estructura colestérica es el sentido del giro del director, el cual puede ser derecho o izquierdo. Para distinguir entre estos casos, puede mirarse el sistema a lo largo del eje de la hélice. En un CLC derecho, la rotación del director ocurre en el sentido en el que giran las manecillas del reloj. En un CLC izquierdo, esta rotación ocurren en el sentido contrario. Los adjetivos *dextrógiro* y *levógiro* se utilizan con frecuencia para nombrar, de manera respectiva, a los dos casos previos. Puedes verificar que el CLC ilustrado en la Fig. 5a) es derecho, mientras que el de la Fig. 5b) es izquierdo.

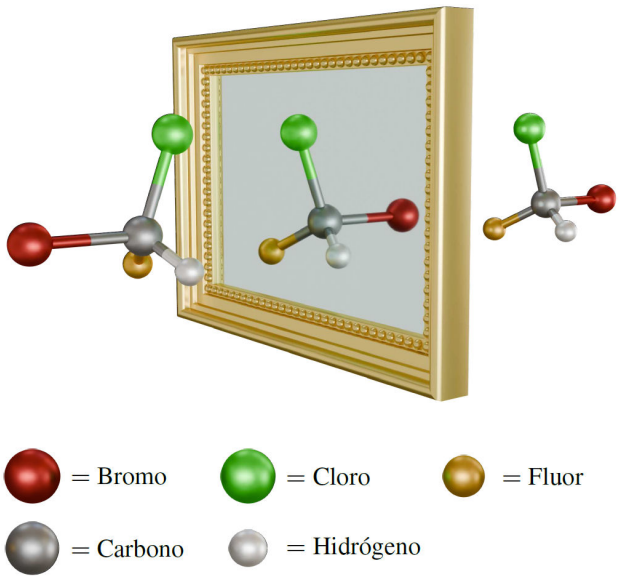


FIGURE 6. Los dos enantiómeros del bromoclorofluorometano.

Otro parámetro importante de las fases colestéricas es la distancia a lo largo del eje de la hélice en la cual el director realiza un giro de 2π radianes. A esta se le llama en inglés *pitch*, siendo "tono" o "paso" dos traducciones comunes al español. El *pitch*, p, es una medida de qué tan cercanos están los giros del director entre sí. Sus valores específicos dependen de la estructura química de las moléculas que forman la fase y abarcan un rango muy amplio que va desde algunas decenas de nanómetros hasta varios micrómetros. Notablemente, este intervalo cubre la escala correspondiente a las longitudes de onda del espectro visible (de los 380 nm a los 750 nm), lo que resulta enormemente útil en las aplicaciones.

Los CLC son ópticamente multifuncionales debido a su estructura periódica. La propiedad óptica más popular y utilizada de los CLC es la reflexión selectiva de la luz, siendo esta, la capacidad de reflejar la luz en colores específicos que dependen de p. Este efecto se genera por la interacción de luz con la estructura helicoidal del CLC. Un haz de luz no polarizada consiste de un campo eléctrico y un campo magnético que oscilan en varias direcciones. Cuando este haz incide en el CLC, los campos experimentarán un índice de refracción que varía periódicamente. Para algunas longitudes de las ondas electromagnéticas la interacción será destructiva y para otras constructiva. Más específicamente, únicamente aquellas ondas cuya longitud se ajuste con p interferirán constructivamente y serán reflejadas, mientras que el resto interferirán destructivamente y sólo podrán seguir transmitiéndose. Así, la luz reflejada por el CLC será de un color particular determinado por p. Es posible demostrar que la longitud de onda para la cual ocurre la máxima reflexión es, de hecho,

$$\lambda_{\text{max}} = \bar{n}\, p, \tag{6}$$

donde $\bar{n} = (n_{\text{o}} + n_{\text{e}})/2$ es el índice de refracción promedio.

El valor del *pitch* se modifica al someter al CLC a cambios en la temperatura, esfuerzos mecánicos y otros factores.

A su vez, se modifica λ_{max}, haciendo que el CLC luzca de diferentes colores para diferentes condiciones externas. Este fenómeno permite aplicar las mesofases colestéricas en sensores de temperatura, humedad o flujo basados en cambios de colores [53-55].

La estructura helicoidal del director también les da a los CLC la habilidad de rotar el plano de polarización de la luz que viaja a través de ellos. Dicho plano contiene las oscilaciones del campo eléctrico del haz de luz. La habilidad para rotar el plano de polarización es conocida como *actividad óptica* y no es exclusiva de los CLC pues también lo presentan cristales como el cuarzo y suspensiones de moléculas quirales como azúcar en agua. Sin embargo, la rotación óptica, definida como el ángulo que gira el plano de polarización por unidad de longitud que la luz atraviesa, es excepcionalmente más alta en los CLC que en otros materiales. Para la luz visible, la rotación óptica en los CLC puede ir de 1000° a 100000° mm^{-1}, mientras que los valores típicos para otras substancias van de los 0.01° a los 100° mm^{-1}.

Las propiedades ópticas excepcionales de los CLC encuentran múltiples aplicaciones en láseres de color ajustable [56], ventanas inteligentes [57] y filtros de rayos UV [58], sólo por nombrar algunas. A pesar de todo esto, la principal importancia de los CLC radica quizá en otro aspecto, a saber: que están universalmente presentes en los seres vivos. Por lo tanto, las fases colestéricas juegan un papel fundamental en muchos procesos biológicos [59]. Sólo por mencionar algunos ejemplos, el ADN, la celulosa, el colágeno y muchos virus pueden exhibir organización colestérica. Muchas de las estructuras que le dan forma y estructura a los sistemas biológicos resultan del arreglo helicoidal de bloques anisotrópicos como moléculas, macromoléculas o microfibrillas que, sin embargo, no guardan orden en la posición.

5. Cristales líquidos liotrópicos

Es común clasificar a los cristales líquidos como termotrópicos o liotrópicos. En los primeros, el orden molecular se determina por la temperatura. Todos los ejemplos de fases líquido-cristalinas que hemos presentado en las Secs. 4.1 a 4.3 han sido termotrópicos. Sin embargo, los CL que más abundan en la naturaleza son liotrópicos [1]. Estos se forman al cambiar la concentración de cierto tipo de moléculas en un solvente.

La gran mayoría de las fases liotrópicas se producen en soluciones acuosas y el mecanismo principal que promueve su existencia es una combinación de dos efectos conocidos como *efecto hidrofílico* y *efecto hidrofóbico*, los cuales explicaremos a continuación.

5.1. Efectos hidrofílico e hidrofóbico

Los efectos hidrofílico e hidrofóbico deben su existencia a la naturaleza polar de las moléculas de agua, H_2O. En ellas, los átomos de hidrógeno quedan parcialmente desprovistos de sus electrones y exhiben carga positiva, mientras el átomo de oxígeno, al recibir estos electrones, muestra una carga efectiva negativa. Esto ocasiona que cada molécula de agua sea un pequeño dipolo eléctrico[viii].

Cuando varias moléculas de agua se encuentran cerca, tienden a generar estructuras ordenadas debido a las interacciones eléctricas entre los átomos con carga efectiva: básicamente un hidrógeno de una molécula es atraído por el oxígeno de otra. Estas fuerzas de atracción se conocen como *enlaces de hidrógeno*. En la fase líquida del agua, los enlaces de hidrógeno son muy débiles en comparación con otro tipo de interacciones y la agitación térmica. Debido a esto, las estructuras ordenadas que se forman a partir de ellos se destruyen muy fácilmente y tienen un periodo de existencia muy corto. No obstante, los enlaces de hidrógeno juegan un papel crucial cuando otras moléculas se sumergen en el agua.

Si se trata de moléculas polares, estas podrán formar también enlaces de hidrógeno con las de agua. Estas moléculas son solubles en agua y se les llama *hidrofílicas*. Por el contrario, al introducir moléculas no polares en agua, no se formarán enlaces de hidrógeno. En vez de ello, las moléculas de agua deberán formar una estructura ordenada alrededor de cada molécula intrusa, lo que causa una disminución en la entropía del sistema y un costo energético por haberlas introducido. Debido a que existe una barrera de energía asociada con el proceso de introducir moléculas no polares en agua, se dice que estas son *hidrofóbicas*. Las substancias formadas por este tipo de moléculas no son solubles en agua. Un ejemplo son los aceites o hidrocarburos, formados por átomos de hidrógeno y carbono unidos por enlaces covalentes en una cadena que es no polar. Debido a esto, mezclar aceites y agua no es sencillo.

Cierto tipo de moléculas naturales y artificiales combinan en su estructura una parte hidrofílica y otra hidrofóbica. A estas moléculas se les llama *anfifílicas*. Como ejemplo consideremos el laurilsulfato sódico, también llamado dodecilsulfato sódico, con el que interactuamos todos los días por ser un compuesto común en los productos de higiene personal como los champús, los jabones de baño y las pastas de dientes. La parte hidrofílica de esta molécula, que se ilustra en la Fig. 7,

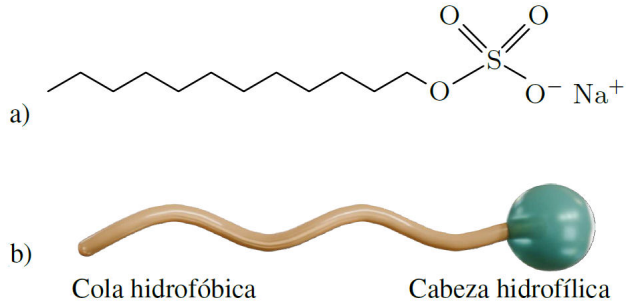


FIGURE 7. a) La estructura molecular del laurilsulfato sódico, que es la base de muchos productos de higiene personal, combina una cadena hidrocarbonada no polar (parte hidrofóbica), con una sección polar (parte hidrofílica). b) Representación simplificada de una molécula anfifílica.

es una “cabeza polar” formada por un átomo de azufre unido a cuatro de oxígeno y uno de sodio. La parte hidrofóbica, es una “cola hidrocarbonada” de doce átomos de carbono.

5.2. Algunas fases liotrópicas

Al sumergir moléculas anfifílicas en agua a concentraciones bajas, la configuración energéticamente más favorable es aquella en la que sus cabezas están en contacto con el agua pero sus colas no. Así, las moléculas anfifílicas tienden a dirigirse hacia la superficie y se orientan de tal manera que sus cabezas quedan dentro del agua y sus colas apuntando hacia afuera. Cabe mencionar que poseer una sección hidrofílica y una hidrofóbica es propiedad esencial de los materiales tensoactivos o surfactantes, que son substancias que, precisamente, se localizan en la superficie que separa a dos fluidos inmiscibles, *e.g.*, agua y aire o agua y aceite, y actúan sobre esa superficie modificando la tensión superficial. Así, la mayoría de las moléculas anfifílicas se localizarán en la superficie del agua, mientras que el resto se encontrarán diluidas en el volumen realizando movimientos aleatorios permitidos por las fluctuaciones en la energía y la agitación térmica. A este estado se le llama una *fase dispersa*.

Cuando el número de moléculas anfifílicas aumenta, la superficie del agua se satura de ellas y comienza a aumentar el número de las que están disueltas en el volumen. Entonces, éstas podrán actuar colectivamente para adoptar configuraciones que también les sean más favorables energéticamente. Este es un mecanismo de autoensamblaje que da lugar a una gran variedad de arreglos conocidos como fases liotrópicas debido a que su ocurrencia está dictada por la concentración de los solutos anfifílicos, c.[ix] Las fases liotrópicas suelen clasificarse como CL ya que sus moléculas típicamente presentan orden de corto alcance, *i.e.*, un orden que abarca distancias comparables a las de un conjunto de unidades moleculares y que no se extiende a distancias macroscópicas.

En particular, cuando aumenta c, se alcanza un punto en el que el número de moléculas anfifílicas es suficiente para que estas formen estructuras esféricas llamadas *micelas*. En cada micela, las colas hidrofóbicas se agrupan en el interior y son protegidas del agua por un cascarón de cabezas hidrofílicas, como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 8a). El estado en el que se forman micelas a través de la solución se conoce como *fase micelar*. En ella, las micelas siguen trayectorias aleatorias y son capaces de absorber o liberar moléculas anfifílicas, las cuales pueden encontrarse aún, en un número reducido, vagando en el volumen de agua. La fase micelar se ilustra esquemáticamente en la Fig. 8b).

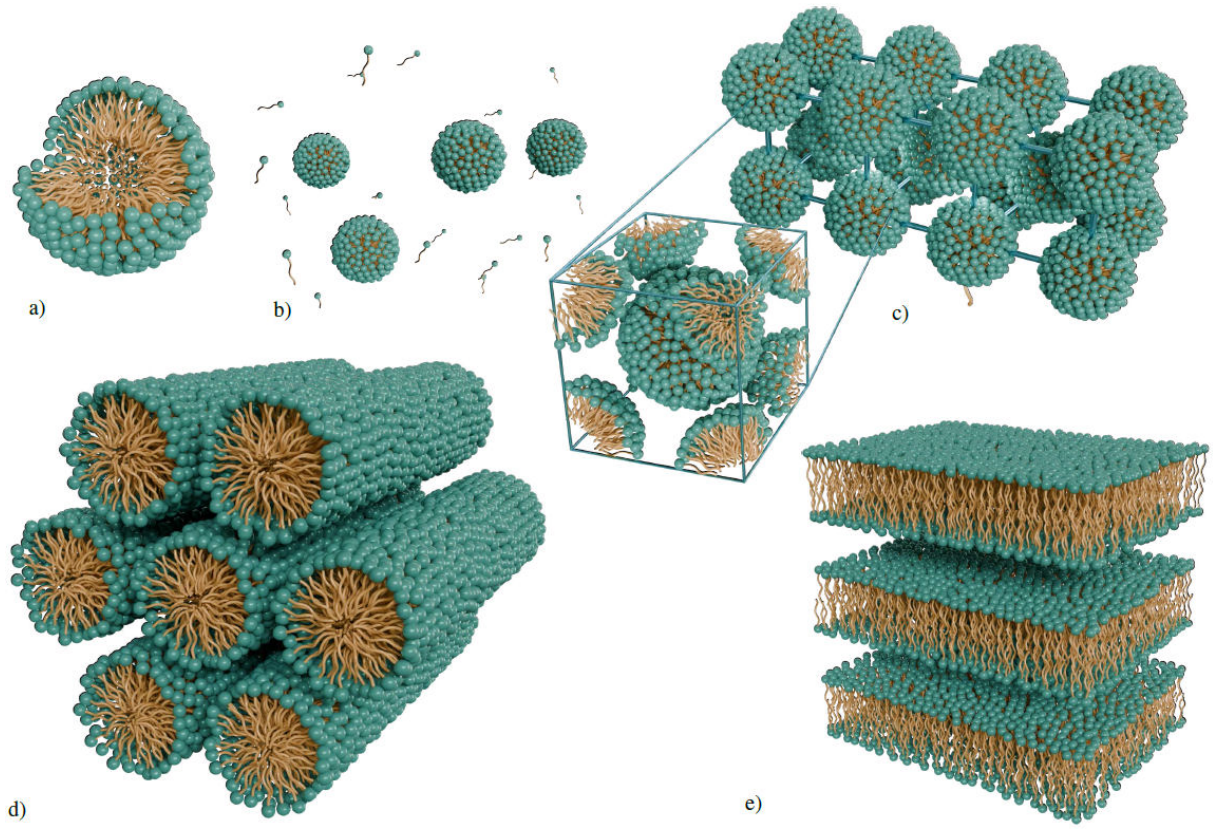


FIGURE 8. a) Corte transversal de una micela, esfera formada por moléculas anfifílicas donde las cabezas hidrofílicas protegen a las colas hidrofóbicas del contacto con el agua. b) Fase micelar. c) Micelas en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo donde se incluye un acercamiento a la estructura de la celda unitaria. d) Micelas cilíndricas en un arreglo hexagonal. e) Corte transversal de una fase lamelar.

La transición de la fase diluida a la fase micelar ocurre a un valor de c conocido como *concentración micelar crítica* (CMC). Éste depende de la estructura específica de las moléculas anfifílicas. En general, para un grupo polar fijo, la reducción de la energía es más notoria y las micelas son más estables si la longitud de las cadenas hidrofóbicas es mayor, por lo que la CMC disminuye para solutos anfifílicos más largos [60]. Si los grupos polares ocupan la superficie esférica de manera muy escasa, permitirán a las moléculas de agua penetrar y desestabilizar la micela. La formación de las micelas obedece a un balance muy delicado entre la estructura de los solutos anfifílicos, su interacción y la reducción de la energía ocasionada por su empaquetamiento. Para cada geometría molecular, la micela se forma con un radio óptimo lo suficientemente grande como para que las cabezas cubran su superficie sin dejar huecos, pero no tan grande como para que su interior no pueda ser llenado por las colas hidrofóbicas.

Cuando aumenta c, crece el número de micelas y la interacción entre ellas se vuelve relevante. Al valor de c más alto correspondiente a la fase micelar, las micelas pueden empaquetarse para ocupar el espacio disponible de manera óptima. Entonces, se acomodan en las posiciones de una red cúbica centrada en el cuerpo, como la que se ilustra en la Fig. 8c), que es similar al arreglo cristalino del mismo nombre [61]. Este acomodo le permite a las micelas ocupar el $68\,\%$ del volumen del sistema.

Además de las micelas, pueden formarse otras estructuras que minimicen la energía y permitan una ocupación óptima del espacio a concentraciones aún más altas. Por ejemplo, las moléculas pueden proteger sus colas hidrofóbicas concentrándose también en estructuras cilíndricas muy alargadas como las que se ilustran en la Fig. . 8d). A su vez, estas *micelas cilíndricas* se agrupan en un arreglo hexagonal que les permite ocupar hasta un $91\,\%$ del volumen del sistema. Tal arreglo recibe el nombre de *fase hexagonal*. A concentraciones todavía más altas se da lugar a otra fase conocida como *fase lamelar*, en la cual las moléculas anfifílicas se agrupan en diversas capas dobles que exponen a los grupos polares al agua y protegen a las colas hidrofílicas, tal como se muestra en la Fig. 8e). Un ejemplo muy conocido e importante de estructuras lamelares son las bicapas de las membranas celulares en la cuales el rol anfifílico lo juegan fosfolípidos con un grupo hidrofílico fosfato y dos colas hidrofóbicas de ácido graso [62].

Si c aumenta más, se da lugar a las llamadas fases invertidas. Por ejemplo, la fase hexagonal invertida, que consiste en cilindros de agua rodeados de tensoactivo, y la fase micelar inversa, en la que gotas de agua se encuentran rodeadas por tensoactivo.

Por brevedad, no discutiremos más detalles acerca de las fases liotrópicas y a partir de este punto nos enfocaremos en profundizar sobre las características de la fase termotrópica nemtática que es la más sencilla de todas las fases líquido-cristalinas.

6. Descripción matemática del orden orientacional

Con el propósito de estudiar a los CL a un nivel físico y matemático que permita predecir acertadamenete su comportamiento, se introducen nuevos conceptos y teorías que describen simultáneamente sus características de fluidez y estructurales, haciendo énfasis en su propiedad distintiva: el orden orientacional de las moléculas. A continuación discutiremos sobre las variables que se utilizan para describir dicho orden, restringiéndonos al caso de los CLN por ser aquellos con la estructura más simple.

6.1. Director

Una manifestación del orden orientacional es la existencia del director, cuya definición preliminar ha sido la de representar la orientación común a lo largo de la cual tienden a dirigirse las moléculas. Usualmente, se describe a $\hat{\mathbf{n}}$ como la orientación molecular promedio. Sin embargo, esta descripción requiere de muchas precisiones.

Primero, es correcto que para establecer el valor de $\hat{\mathbf{n}}$ se requiere un número grande de moléculas sobre el cual las orientaciones deben promediarse de alguna manera. En este sentido, $\hat{\mathbf{n}}$ está en el mismo nivel de descripción que los campos de las teorías de la materia continua. Para definir $\hat{\mathbf{n}}$ como un campo vectorial, es decir, como una variable que puede tomar valores distintos de un punto a otro, se establece un elemento de volumen, ΔV, alrededor de una posición $\mathbf{r}$. Posteriormente, se calcula el promedio de las orientaciones moleculares dentro de ΔV, en la forma que se explicará más adelante, y se toma el límite $\Delta V \to 0$.

Este proceso límite tiene el mismo significado que en otras áreas como la mecánica de fluidos o la electrodinámica, donde se definen los campos de densidad de masa y carga, flujo, magnetización, etc. El límite $\Delta V \to 0$, implica considerar elementos de volumen muy pequeños como para poder asignar un valor local del director, $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$, pero lo suficientemente grandes como para contener un número importante de moléculas y dar sustento estadístico al promedio. El director es, por lo tanto, una variable macroscópica.

Por otra parte, es muy importante enfatizar que $\hat{\mathbf{n}}$ no es el promedio algebráico directo de las orientaciones moleculares. La razón es que, con una excelente aproximación, éstas pueden considerarse no polares, de tal manera que si $\hat{\mathbf{u}}_i$ denota la orientación de la i–ésima molécula, las probabilidades asociadas con los vectores $\hat{\mathbf{u}}_i$ y $-\hat{\mathbf{u}}_i$ son idénticas. Esto hace que en cada elemento de volumen haya esencialemente el mismo número de moléculas apuntando en una dirección y en la dirección contraria y que el promedio de los vectores $\hat{\mathbf{u}}_i$ se cancele idénticamente. En la Sec. 6.3 discutiremos cual es la manera matemáticamente correcta de calcular $\hat{\mathbf{n}}$.

El hecho de poder intercambiar los ejes moleculares $\hat{\mathbf{u}}_i$ por $-\hat{\mathbf{u}}_i$ sin producir ninguna alteración en la fase, da lugar a

la llamada *simetría nemática*. De acuerdo con ésta, tampoco existe ninguna consecuencia física de invertir el director por su vector antiparalelo.

En ausencia de fuerzas, $\hat{\mathbf{n}}$ puede apuntar con igual probabilidad en cualquier dirección. Sin embargo, en la práctica, los CLN están sometidos a campos de flujo o electromagnéticos, así como a restricciones impuestas por superficies. Todos estos efectos pueden obligar al director a adoptar una dirección específica. Al escogerse esa dirección, se rompe la simetría del espacio tridimensional pues puede identificarse un eje preferente. Sin embargo, se preservan simetrías parciales. Cualquier rotación alrededor del director deja al sistema inalterado. Como los estados $\hat{\mathbf{n}}$ y $-\hat{\mathbf{n}}$ son equivalentes, el CLN es invariante ante cualquier reflexión en un plano perpendicular a $\hat{\mathbf{n}}$. Además, la reflexión en la dirección de cualquier eje perpendicular a $\hat{\mathbf{n}}$ tampoco altera al sistema. Así, además de la simetría $\hat{\mathbf{n}} \rightarrow -\hat{\mathbf{n}}$, también se tiene la simetría de reflexión $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$. Las ecuaciones que describen el comportamiento de los CLN deden cumplir siempre con estas dos simetrías.

6.2. Parámetro de orden escalar

Un aspecto importante de resaltar, es que $\hat{\mathbf{n}}$ no brinda una representación completa del estado de ordenamiento de un CLN. Para ilustrar esto, pueden considerarse las dos fases nemáticas en las Figs. 9a) y 9b), las cuales tienen el mismo director y, sin embargo, exhiben un orden diferente. En la fase de la Fig. 9a), las moléculas pueden tener orientaciones más alejadas de $\hat{\mathbf{n}}$. Esta fase luce mucho más desordenada que la del caso b), donde es más probable observar orientaciones $\hat{\mathbf{u}}_i$ cercanas a $\hat{\mathbf{n}}$. Para cuantificar esta característica, se introduce otro campo conocido como el *parámetro de orden escalar*, o simplemente, el *parámetro de orden*, S. Esta es una cantidad adimensional definida de tal manera que valdrá cero para un sistema completamente desordenado y cuyo valor máximo, igual a la unidad, se alcanzará cuando todas las moléculas estén perfectamente orientadas a lo largo de $\hat{\mathbf{n}}$. S puede calcularse mediante la expresión

$$S = \frac{1}{2}\langle 3\left(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}\right)^2 - 1\rangle = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta_i - 1\rangle, \qquad (7)$$

en donde los *brakets* $\langle \ldots \rangle$ indican el promedio sobre el ensamble molecular y θ_i es el ángulo entre $\hat{\mathbf{u}}_i$ y $\hat{\mathbf{n}}$.

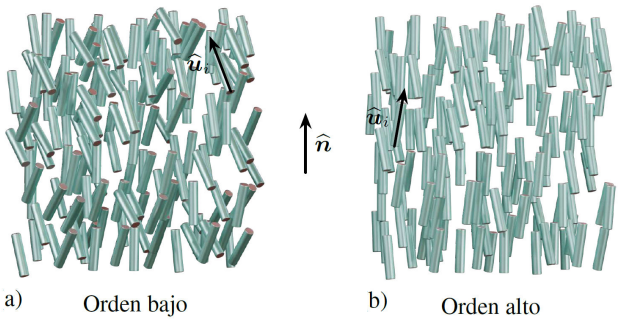


FIGURE 9. Dos CLN con el mismo director pero diferente cantidad de orden: a) orden bajo y b) orden alto. El vector $\hat{\mathbf{u}}_i$ indica la orientación de la i-ésima molécula del ensamble.

La Ec. (7) indica que S aumenta conforme la proyección de los ejes moleculares sobre $\hat{\mathbf{n}}$ es mayor. Además, conduce a los límites esperados, $S = 0$, cuando no hay orden orientacional, y $S = 1$, para el alineamiento perfecto de las moléculas. La demostración de las igualdades anteriores se puede encontrar en el Apéndice A. S depende de la temperatura siendo mayor a temperaturas más bajas. Para los CLN en situaciones prácticas, los valores típicos de S se encuentran entre 0.3 y 0.7 [63-65]. Por ejemplo, para el 5CB alrededor de los 26°C, S tiene un valor cercano a $S = 0.68$ [66].

6.3. Parámetro de orden tensorial

6.3.1. Definición

En los CLN existe un eje preferencial, paralelo a $\hat{\mathbf{n}}$, alrededor del cual se pueden hacer rotaciones sin alterar la estructura. Esto parecería sugerir que los CLN tienen la misma simetría que los sistemas polares, como los materiales con una polarización inducida, $\mathbf{P}$, en los que los dipolos a nivel molecular se encuentran alineados en torno una direción común [67]. Sin embargo, mientras que dos sistemas con polarizaciones $\mathbf{P}$ y $-\mathbf{P}$ son distintos, dos CLN con directores $\hat{\mathbf{n}}$ y $-\hat{\mathbf{n}}$ son idénticos en todas sus propiedades.

Los CLN se describen matemáticamente bajo la idea de que su estructura consiste de una superposición de contribuciones independientes llamadas *momentos multipolares de la orientación*. Este principio nos es familiar por su aplicación en otras ramas de la Física, como el electromagnetismo. Por ello, es conveniente recordar brevemente su significado para el caso de una distribución estática de cargas.

Al calcular el potencial eléctrico alrededor de una distribución de cargas, es razonable suponer que conforme más alejados estamos de la fuente, los detalles de ésta son menos perceptibles. En puntos lejanos, la distribución de carga puede aproximarse como una conjunción de cantidades promediadas que dependen de algunos de sus detalles y guardan información de la simetría con la que las cargas se encuentran repartidas en el espacio [68]. Estas cantidades son, precisamente, los momentos multipolares de la distribución de carga. La carga neta recibe el nombre de momento monopolar y es la principal característica que se aprecia de la distribución a distancias grandes. El momento dipolar es la polarización integrada sobre la distribución de carga [68] y es la característica más importante de la distribución cuando la carga neta es cero. Ahora, si tanto el momento monopolar como el momento dipolar se anulan, entonces la característica dominante de la distribución es el *tensor de momento cuadripolar*. Para un conjunto de N cargas puntuales $q_1, q_2, \ldots, q_N$, que ocupan las posiciones $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N$, respectivamente, la forma del tensor de momento cuadripolar es una matriz de 3×3 con componenentes definidas por la expresión

$$Q^{\mathrm{e}}_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N} q_i \left(3r_{\alpha,i}r_{\beta,i} - r_i^2\delta_{\alpha\beta}\right), \qquad (8)$$

donde $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ y $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Kronecker que, a su vez, se define por

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \text{si } \alpha = \beta, \\ 0, & \text{si } \alpha \neq \beta. \end{cases}$$

Además, en la Ec. (8), $r_i^2 = \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i$ y los vectores de posición se han desarrollado en la forma $\mathbf{r}_i = (r_{1,i}, r_{2,i}, r_{3,i})$, de tal manera que $r_{\alpha,i}$ es la componente α de $\mathbf{r}_i$.

Al regresar al caso de los CLN, notamos que los momentos monopolar y dipolar de la distibución de orientaciones son nulos. En particular, no hay momento dipolar dado que no se altera ninguna propiedad física al invertir los vectores de orientación $\hat{\mathbf{u}}_i$. El primer multipolo que no se cancela y resulta ser el más importante para describir la estructura promedio, es el cuadripolo. En el campo de la materia condensada suave, a este momento se le llama el *parámetro de orden tensorial* y, para un ensamble de N moléculas con orientaciones $\hat{\mathbf{u}}_i$, está definido mediante la ecuación

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^{N} \left(3u_{\alpha,i}u_{\beta,i} - \delta_{\alpha\beta}\right), \tag{9}$$

cuya estructura es esencialemente la misma que la de la Ec. (8), con $\hat{\mathbf{u}}_i$ jugando el papel de $\mathbf{r}_i$.

El factor $1/N$ que puede distinguirse en el lado derecho de la Ec. (9) permite escribirla también en términos de un promedio sobre el ensamble molecular

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left\langle 3u_\alpha u_\beta - \delta_{\alpha\beta} \right\rangle. \tag{10}$$

6.3.2. Propiedades

El tensor $Q_{\alpha\beta}$ es la característica dominante de la distribución de orientaciones. Tiene la propiedad de ser simétrico, *i. e.*, $Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$, dado que el producto $u_\alpha u_\beta$ y $\delta_{\alpha\beta}$ también lo son.

Además, la traza de $Q_{\alpha\beta}$ es nula,

$$\begin{aligned} \mathrm{Tr}\,(\mathbf{Q}) = Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} &= \frac{1}{2}\left\langle 3u_1^2 - \delta_{11} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2}\left\langle 3u_2^2 - \delta_{22} \right\rangle + \frac{1}{2}\left\langle 3u_3^2 - \delta_{33} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2}\left[3\left\langle u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 \right\rangle - 1 - 1 - 1\right] = 0. \end{aligned}$$

Estas propiedades se deben a la simetría de la fase nemática mencionada al inicio de esta sección.

Uno de los aspectos más importantes del parámetro de orden tensorial es que, al contener la información estructural del CLN, permite obtener los valores de S y $\hat{\mathbf{n}}$. Es decir, si conocemos $Q_{\alpha\beta}$ podemos obtener de él la cantidad de orden y "la orientación promedio". Específicamente, S es el eigenvalor más alto del tensor de parámetro de orden y $\hat{\mathbf{n}}$ el eigenvector asociado a S. El Apédice B presenta una demostración de ello, para el caso de un CLN uniaxial, que es el que hemos discutido en este artículo.

En algunos casos especiales es posible escribir al tensor $Q_{\alpha\beta}$ en representaciones que permiten una interpretación más directa. En particular, para un nemático uniaxial, si se conocen S y $\hat{\mathbf{n}}$, se puede escribir

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} S \left(3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta}\right), \tag{11}$$

donde el promedio sobre el ensamble de moléculas ya no aparece explícitamente. La Ec. (11) muestra que el tensor $Q_{\alpha\beta}$ combina tanto la información del orden orientacional como de la orientación promedio.

Por supuesto, también es posible escribir al parámetro de orden tensorial en notación matricial. En ésta, la Ec. (11) luce

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2} S \left(3\hat{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{n}} - \mathbf{I}\right), \tag{12}$$

donde $\mathbf{I}$ es la matriz identidad de 3×3 y $\hat{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{n}}$ es también una matriz de 3×3, conocida comúnmente como el *producto diádico* o *producto externo* de $\hat{\mathbf{n}}$ consigo mismo. En general, el producto diádico entre dos vectores $\mathbf{a}$ y $\mathbf{b}$, $\mathbf{ab}$, se define por las identidades siguientes, que expresan cómo se multiplica él (como matriz) por cualquier vector, $\mathbf{v}$, [69]

$$(\mathbf{ab}) \cdot \mathbf{v} = \mathbf{a}\,(\mathbf{b} \cdot \mathbf{v}), \tag{13}$$

$$\mathbf{v}^{\mathrm{T}} \cdot (\mathbf{ab}) = (\mathbf{v} \cdot \mathbf{a})\,\mathbf{b}. \tag{14}$$

Como cabría esperar, todas las Ecs. (9) a (12) son invariantes ante las transformaciones $\hat{\mathbf{u}} \to -\hat{\mathbf{u}}$ o $\hat{\mathbf{n}} \to -\hat{\mathbf{n}}$.

6.3.3. Invariantes

Los invariantes de un tensor de segundo rango son aquellas cantidades formadas por las componentes del tensor cuyo valor no cambia si éste se representa en diferentes sistemas de coordenadas. Los invariantes son importantes para expresar diversas propiedades físicas, cuando se sabe que éstas no pueden depender del marco de referencia que se utilice en la descripción. Un ejemplo de ello es la energía, la cual se analizará en detalle en las Secs. 7.1 y 7.2.

Un tipo especial de invariantes son los llamados *invariantes principales*, que son los coeficientes del polinomio característico del tensor, *i.e.*, el polinomio que se utiliza en el problema de eigenvalores λ. Para un tensor $\mathbf{A}$ esta ecuación se escribe en la forma

$$\det\left(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}\right) = 0. \tag{15}$$

En particular, cuando $\mathbf{A}$ tiene dimensión 3, la Ec. (15) se convierte en un polinomio cúbico de λ,

$$-\lambda^3 + A_1\lambda^2 - A_2\lambda + A_3 = 0. \tag{16}$$

No es difícil demostrar que los coeficientes de este polinomio, o sea, los invariantes principales de $\mathbf{A}$, son

$$A_1 = \text{Tr}\,(\mathbf{A}) = A_{11} + A_{22} + A_{33}, \tag{17}$$

$$A_2 = \frac{1}{2}\left\{[\text{Tr}\,(\mathbf{A})]^2 - \text{Tr}\left(\mathbf{A}^2\right)\right\} = A_{11}A_{22} + A_{11}A_{33} + A_{22}A_{33} - A_{12}A_{21} - A_{13}A_{31} - A_{23}A_{32}, \tag{18}$$

y

$$A_3 = \det(\mathbf{A}) = A_{11}\left(A_{22}A_{33} - A_{23}A_{32}\right) + A_{12}\Big(A_{23}A_{31} - A_{21}A_{33}\Big) + A_{13}\Big(A_{32}A_{21} - A_{31}A_{22}\Big). \tag{19}$$

Dado que $\mathbf{Q}$ es simétrico y sin traza, sus invariantes principales se simplifican, *e.g.*, $Q_1 = 0$ y $Q_2 = -\text{Tr}\left(\mathbf{A}^2\right)/2$. Cuando, además, $\mathbf{Q}$ se escribe en la forma dada por las Ecs. (11) o (12), se obtiene $\text{Tr}\left(\mathbf{Q}^2\right) = 3S^2/2$, *i.e.*, $Q_2 = -3S^2/4$; y $Q_3 = S^3/4$.

Otra forma en la que pueden construirse cantidades escalares a partir de un tensor es a través de operaciones que reducen su rango y en matemáticas se conocen como *productos internos* o *contracciones*. Uno de los productos internos más conocidos es el producto escalar entre dos vectores (tensores de rango uno), el cual toma a dichos vectores, $\mathbf{a}$ y $\mathbf{b}$, y devuelve un escalar (tensor de rango cero),[x]

$$c = \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = \sum_{\alpha=1}^{3} a_\alpha b_\alpha, \tag{20}$$

Otra contracción muy conocida es la multiplicación de una matriz, $\mathbf{A}$, (tensor de rango dos), por un vector, $\mathbf{a}$, (tensor de rango uno), que devuelve otro vector cuyas componentes están dadas por

$$c_\alpha = \sum_{\beta=1}^{3} A_{\alpha\beta}a_\beta. \tag{21}$$

Es común expresar los productos en las Ecs. (20) y (21) en términos de la llamda convención de suma sobre índices repetidos, la cual fue introducida en Física por Albert Einstein. En esta convención, un índice que aparece dos veces en un término implica una sumatoria sobre todos sus valores posibles. Así, no es necesario escribir los símbolos de sumatoria y se tienen expresiones más compactas. Por ejemplo, las Ecs. (20) y (21) se reducen a

$$c = \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = a_\alpha b_\alpha, \tag{22}$$

y

$$c_\alpha = A_{\alpha\beta}a_\beta, \tag{23}$$

respectivamente.

El tensor $\mathbf{Q}$ puede dar lugar a un escalar al multiplicarse internamente consigo repetidamente. Por ejemplo, la llamada doble contracción de $\mathbf{Q}$ consigo mismo da lugar a un escalar relacionado con los invariantes de $\mathbf{Q}$,

$$Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} = \text{Tr}\left(\mathbf{Q}^2\right) = \frac{3}{2}S^2. \tag{24}$$

Al contraer $\mathbf{Q}$ tres veces consigo mismo y utilizar sus propiedades de simetría y traza nula también se obtiene un escalar relacionado con los invariantes

$$Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} = 3\det(\mathbf{Q}) = \frac{3}{4}S^3. \tag{25}$$

7. Energías

7.1. Energía volumétrica

Los CL pueden realizar diversas transiciones de fase cuando cambia su temperatura o, en el caso de los CL liotrópicos, la concentración de sus componentes. Estas transiciones pueden describirse mediante dos métodos teóricos alternativos. En el primero, se modelan las propiedades y energías moleculares y se intenta calcular el rango de los parámetros, como la temperatura, para el cual es estable una fase específica. Este enfoque está en la línea de la *Mecánica Estadística*, la rama de la Física que infiere las propiedades macroscópicas de la materia a partir de promediar la dinámica a nivel molecular. El segundo método tiene un enfoque fenomenológico, siendo su propósito, el describir cuantitativamente la transición en términos del tensor $Q_{\alpha\beta}$, que es la variable macroscópica que contiene la información de la simetría y el orden de la fase.

Este enfoque fenomenológico se basa en la teoría de las transiciones de fase de segundo orden de Lev D. Landau (1908–1968) [70] que fue generalizado por primera vez por de Gennes para el caso de fases líquido-cristalinas [71]. Debido a que la mayoría de los experimentos se llevan a cabo a temperatura y volumen constantes, el potencial termodinámico apropiado es la energía libre F. La fase que corresponde a las condiciones impuestas sobre el sistema es aquella en donde F adquiere un mínimo. En muchos contextos resulta muy conveniente llevar a cabo la descripción en términos de la energía por unidad de volumen, f. En particular, la contribución a esta densidad de energía que describe la transición de fase se conoce como densidad de energía volumétrica o *bulk energy density*, en inglés, y aquí será representada mediante el símbolo f_{bulk}.

En el modelo de Landau–de Gennes, la energía libre de la fase se considera una función analítica del parámetro de orden. Además, se toma en cuenta que el orden es pequeño cerca de la transición de fase, por lo que la energía se expande en una serie de potencias de esta cantidad. Al extender la expansión hasta la cuarta potencia resulta [72]

$$f_{\text{bulk}} = f_0 + \frac{A}{2}S_{\alpha\beta}S_{\beta\alpha} - \frac{B}{3}S_{\alpha\beta}S_{\beta\gamma}S_{\gamma\alpha} + \frac{C}{4}\left(S_{\alpha\beta}S_{\beta\alpha}\right)^2, \tag{26}$$

donde f_0 es una constante y el tensor $S_{\alpha\beta}$ está emparentado con $Q_{\alpha\beta}$ mediante un factor de proporcionalidad de $2/3$, *i.e.*, $S_{\alpha\beta} = 2Q_{\alpha\beta}/3$. Los coeficientes A, B y C, que se denominan parámetros fenomenológicos, son funciones de la temperatura y la presión. Sin embargo, es usual suponer que B y C son constantes y considerar únicamente la dependencia de A con T, a través de la igualdad $A = A'(T - T^*)$, siendo A' y T^* otras constantes. Algunos valores que se consideran típicos para los coeficientes fenomenológicos en modelos teóricos son [42] $A' = 10^5$ J/(m^{3}K), $B = 10^6$ J/m^3 y $C = 10^6$ J/m^3. Para el 5CB los valores estimados son $A' = 0.044 \times 10^6$ J/(m^{3}K), $B = 0.816 \times 10^6$ J/m^3 y $C = 0.45 \times 10^6$ J/m^3 [72]. Para el MBBA, las estimaciones experimentales resultan en $A' = 0.42 \times 10^3$ J/(m^{3}K), $B = 0.64 \times 10^4$ J/m^3 y $C = 0.35 \times 10^4$ J/m^3 [73,74].

Todos los términos en la Ec. (26) involucran a los invariantes de **S** (o equivalentemente a los de **Q**), lo que garantiza que la energía será la misma, independientemente del sistema de referencia en el que se calcule este tensor. Al utilizar la relación entre **S** y **Q** y las Ecs. (24) y (25) en la Ec. (26), f_{bulk} puede escribirse como un polinomio de cuarto grado de S,

$$f_{\text{bulk}} = f_0 + \frac{1}{3}A'(T - T^*)S^2 - \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4, \quad (27)$$

la cual muestra que f_0 es la densidad de energía correspondiente a $S = 0$, *i.e.*, la energía por unidad de volumen de la fase isotrópica.

La Ec. (27) permite describir muy bien, a nivel fenomenológico, la transición entre las fases isotrópica y nemática. Para ello, conviene introducir el exceso de energía, $\Delta f_{\text{bulk}}(S) = f_{\text{bulk}} - f_0$, o sea

$$\Delta f_{\text{bulk}}(S) = \frac{1}{3}A'(T - T^*)S^2 - \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4. \quad (28)$$

El comportamiento de esta función para diferentes valores de T se muestra en la Fig. 10.

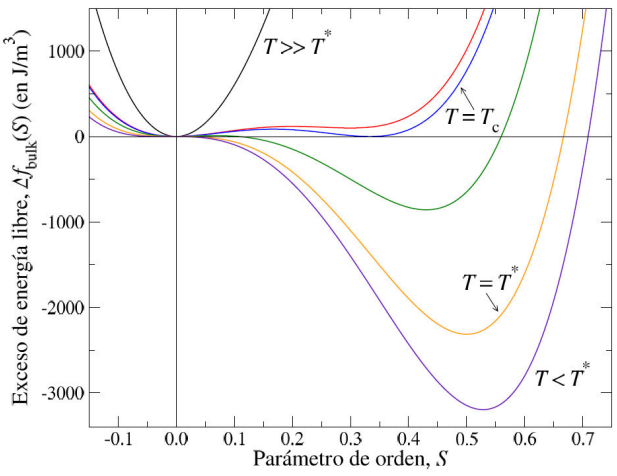


FIGURE 10. Energía libre volumétrica por unidad de volumen de un CLN en el modelo de Landau–de Gennes dado por la Ec. (28).

Cuando $T \gg T^*$, el término cuadrático en la Ec. (28) domina y Δf_{bulk} es similar a una parábola con vértice en el origen $S = 0$. Esto indica que a temperaturas altas la única fase estable puede ser la fase isotrópica.

Conforme T disminuye, la relevancia del término cuadrático disminuye también y empiezan a ser notorios los efectos de los términos cúbico y cuártico, lo que da lugar a la existencia de un mínimo local para $S > 0$, aunque $S = 0$ sigue siendo el mínimo global de $\Delta f_{\text{bulk}}(S)$. Esto implica que la fase isotrópica ($S = 0$) sigue siendo la fase estable. A esa temperatura, la fase nemática se considera *metaestable*. Esto significa que, al corresponder a un mínimo local de la energía, el estado nemático podría subsistir por algún periodo de tiempo, pero la agitación térmica o una perturbación externa podrían hacer que el sistema brinque fácilmente la barrera de energía que separa a los dos mínimos, obligándolo a adoptar la configuración estable.

Al disminuir aún más la temperatura se encontrará un valor T_c, referido como la *temperatura crítica*, a la cual son igualmente estables la fase isotrópica y la fase ordenada. En otras palabras, a $T = T_c$ los dos mínimos de la energía adquieren el mismo valor $\Delta f_{\text{bulk}} = 0$. Si la temperatura disminuye aún más, $T < T_c$, el mínimo en $S = 0$ se convertirá en local y el que ocurre en $S > 0$ será el mínimo global. Entonces, T_c puede considerarse la temperatura a partir de la cual la fase nemática es la fase estable. Durante algún intervalo de temperaturas menores, la fase isotrópica será metaestable, pero a $T = T^*$, el término cuadrático en la Ec. (28) se vuelve negativo y $S = 0$ ya no correponde con un mínimo de la energía. Entonces, a temperaturas $T < T^*$ la fase isotrópica es inestable y la nemática será la única que se observará.

La ocurrencia de las fases estables y los valores concretos de equilibrio de S pueden identificarse al obtener los mínimos de la función $\Delta f_{\text{bulk}}(S)$. Para ello pueden usarse los métodos conocidos del cálculo y el álgebra, tal como se detalla en el Apéndice C. Esto conduce a la solución

$$S = \frac{B}{4C}\left(1 + \sqrt{1 - 24\beta}\right), \quad (29)$$

para el parámetro de orden de la fase nemática, donde $\beta = A'(T - T^*)C/B^2$. También se obtiene la temperatura crítica,

$$T_c = T^* + \frac{B^2}{27A'C}, \quad (30)$$

y la cantidad de orden a la temperatura crítica,

$$S_c = \frac{1}{3}\frac{B}{C}. \quad (31)$$

La transición de fase isotrópica–nemática se ilustra también mediante una gráfica de los valores estables de S contra T. Esa gráfica se muestra en la Fig. 11 para el modelo de Landau–de Gennes y los valores típicos de los parámetros fenomenológicos mencionados previamente. Para $T > T_c$, la fase estable es la isotrópica y $S = 0$. En $T = T_c$ hay una discontinuidad pues S aumenta hasta S_c, su valor de equilibrio en la fase nemática. A partir de allí, S aumenta de manera monótona tomando los valores descritos por la Ec. (29). Este

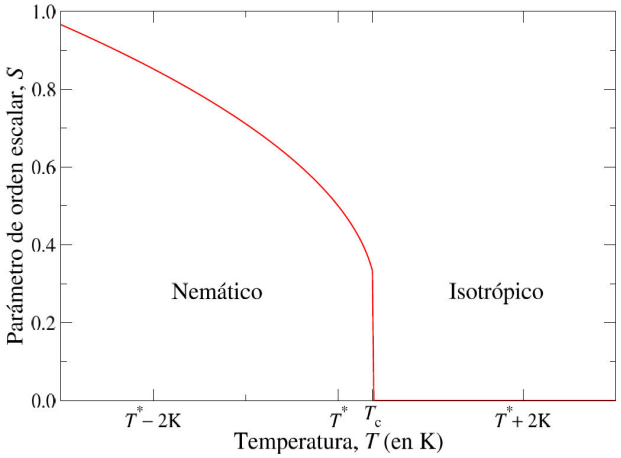


FIGURE 11. La transición entre las fases isotrópica y nemática es evidenciada por la aparición de orden. T_c, dada por la Ec. (30), representa la temperatura a la cual cambia el carácter estable de dichas fases.

comportamiento discontinuo es la característica principal de las llamadas transiciones de fase de primer orden [75].

A partir de este análisis puede darse un interpretación retrospectiva de los coeficientes fenomenológicos en la Ec. (28). El coeficiente de S^2 es el responsable de conducir la transición debido a su dependencia con la temperatura. El término cúbico, permitido por la simetría, es el responsable de que la transición sea discontinua. El coeficiente C permite estabilizar la energía al impidir que decrezca indefinidamente cuando el término cuadrático cambia de signo.

7.2. Energía elástica

7.2.1. Deformaciones del alineamiento y su descripción matemática

En un CLN, los ejes moleculares tienden a alinearse alrededor de $\hat{\mathbf{n}}$. Aún en el caso estático, $\hat{\mathbf{n}}$ puede ser obligado a cambiar de un punto a otro por la acción de fuerzas externas o condiciones de frontera, volviéndose un campo dependiente de la posición, $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$. Los cambios de $\hat{\mathbf{n}}$ entre regiones cercanas reciben el nombre de *deformaciones* y representan desviaciones con respecto al estado ideal de alineamiento uniforme de una muestra de CLN.

Para describir matemáticamente a las deformaciones, se toma en cuenta que en la mayoría de las situaciones las distancias para las cuales son apreciables los cambios del campo director son muy grandes en comparación con las dimensiones moleculares. Entonces, puede asumirse que $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ es un campo continuo que cambia de manera suave. Así, es válido medir las variaciones de $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ en términos de sus derivadas espaciales. Dado que $\hat{\mathbf{n}}$ tiene tres componentes (n_1, n_2 y n_3), que dependen de las tres direcciones espaciales (x_1, x_2 y x_3), se pueden formar nueve derivadas del director, que representaremos mediante

$$\frac{\partial n_\beta}{\partial x_\alpha} = \partial_\alpha n_\beta, \tag{32}$$

para $\alpha, \beta = 1, 2, 3$.

El propósito de esta sección es analizar cómo pueden utilizarse estas derivadas determinar las diferentes deformaciones que se pueden producir en un CLN. Posteriormente, en la Sec. 7.2.2 estudiaremos cómo se relacionan las deformaciones con la energía de estas mesofases.

Al igual que hacemos en otros campos de la Física para inferir la geometría de los campos, podemos utilizar operadores diferenciales para caracterizar las propiedades espaciales del director[xi]. Por ejemplo, podemos saber si $\hat{\mathbf{n}}$ tiene una "fuente" local al calcular su divergencia

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \partial_1 n_1 + \partial_2 n_2 + \partial_3 n_3, \tag{33}$$

o saber si tiene una circulación alrededor de un punto al calcular su rotacional,

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\nabla} \times \hat{\mathbf{n}} = &(\partial_2 n_3 - \partial_3 n_2)\,\hat{\mathbf{e}}_1 \\ &- (\partial_1 n_3 - \partial_3 n_1)\,\hat{\mathbf{e}}_2 + (\partial_1 n_2 - \partial_2 n_1)\,\hat{\mathbf{e}}_3.\end{aligned} \tag{34}$$

La notación de índices junto con la convención de suma de Einstein, son muy útiles en el análisis de la deformaciones. Con ellas se puede escribir de manera compacta la Ec. (33) como

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \partial_\alpha n_\alpha. \tag{35}$$

En álgebra de tensores, el índice que indica la sumatoria, *e.g.* α en la Ec. (35), se llama un índice "mudo". Esto se debe a que el nombre que utilicemos para él es irrelevante porque, de todas formas, corre sobre todos sus valores posibles. Dicho de otra manera, también pudimos haber escrito, *e.g.*, $\boldsymbol{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \partial_\beta n_\beta$, sin alterar la suma implícita. Una regla importante al utilizar índices repetidos es que nunca debemos usar el mismo índice mudo más dos veces en un término de ninguna ecuación, debido a que esto generaría confusión acerca de cómo llevar a cabo la sumatoria. Consideremos, *e.g.*, el cuadrado de la divergencia de $\hat{\mathbf{n}}$, que tendrá un significado físico concreto como veremos más adelante en la Sec. 7.2.2. Al tomar en cuenta la Ec. (35), podríamos pensar en primera instancia en escribir esta cantidad como: $(\boldsymbol{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 = \partial_\alpha n_\alpha\, \partial_\alpha n_\alpha$. Sin embargo, esto no es lo más conveniente pues los índices repetidos podrían indicar más de una sumatoria incorrecta, *e.g.*, podríamos pensar en expandir primero una sumatoria sobre los índices de las derivadas parciales y luego expandir la sumatoria sobre el índice del director:

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 &= \partial_\alpha n_\alpha\, \partial_\alpha n_\alpha \\ &= \partial_1 n_\alpha\, \partial_1 n_\alpha + \partial_2 n_\alpha\, \partial_2 n_\alpha + \partial_3 n_\alpha\, \partial_3 n_\alpha \\ &= \partial_1 n_1\, \partial_1 n_1 + \partial_1 n_2\, \partial_1 n_2 + \partial_1 n_3\, \partial_1 n_3 \\ &\quad + \partial_2 n_1\, \partial_2 n_1 + \ldots. \leftarrow \textbf{¡Incorrecto!}\end{aligned}$$

Este error se evita si para cada factor de $(\boldsymbol{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2$ utilizamos un índice mudo diferente, *i.e.*,

$$(\boldsymbol{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 = \partial_\alpha n_\alpha\, \partial_\beta n_\beta, \tag{36}$$

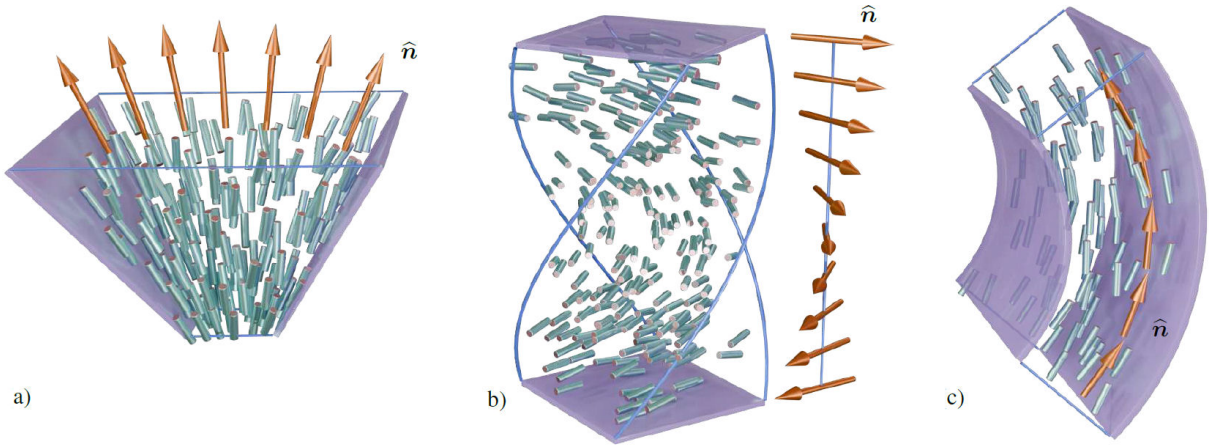


FIGURE 12. Tres deformaciones en un CLN: a) deformación de arista (*splay*), b) deformación torcida (*twist*); c) deformación doblada (*bend*).

en la cual es claro cómo deben expandirse las sumatorias:

$$\begin{aligned}\partial_\alpha n_\alpha\, \partial_\beta n_\beta &= (\partial_1 n_1 + \partial_2 n_2 + \partial_3 n_3)\, \partial_\beta n_\beta \\ &= (\partial_1 n_1 + \partial_2 n_2 + \partial_3 n_3)^2 .\end{aligned}$$

Como mencionamos, la divergencia del director mide una característica geométrica de las deformaciones. Un campo director que diverge tiene un comportamiento espacial como el que se ilustra en la Fig. 12a). Cuando, $\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}} \neq 0$, se dice que el CL tiene una deformación de tipo *splay*. No es muy común nombrar las diferentes deformaciones de los CL en español, pero si tuviéramos que proponer una traducción para las deformaciones *splay*, esta sería "deformaciones de arista", por el hecho de que se producirían al confinar al CL entre dos placas planas que se van aproximando una a la otra y eventualmente se intersectarían sobre una línea, tal como se ilustra en la Fig. 12a).

Una relación útil, que se demuestra en detalle en el Apéndice D, conecta las segundas derivadas espaciales de $\hat{\mathbf{n}}$ con $(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2$ de la siguiente manera

$$\partial_\alpha n_\beta\, \partial_\beta n_\alpha = (\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2 - \boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{m}, \tag{37}$$

donde el vector $\mathbf{m}$ se define por sus componentes como

$$m_\alpha = -n_\beta \partial_\beta n_\alpha + n_\alpha \partial_\beta n_\beta. \tag{38}$$

Otra relación resulta del hecho de que el director es un vector unitario, $n_\alpha n_\alpha = 1$. Entonces es claro que cualquier derivada de $n_\alpha n_\alpha$ siempre se anula, lo que conduce a $\partial_\beta\,(n_\alpha n_\alpha) = 2 n_\alpha \partial_\beta n_\alpha = 0$ y, por lo tanto,

$$n_\alpha \partial_\beta n_\alpha = 0. \tag{39}$$

Por otra parte, la escritura de las derivadas "cruzadas" que conforman las componentes del rotacional de $\hat{\mathbf{n}}$, también puede simplificarse en la notación de índices como sigue,

$$[\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}]_\alpha = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\partial_\beta n_\gamma, \tag{40}$$

donde $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ es el *símbolo de Levi–Civita*, definido por la regla

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} +1, & \text{si } \{\alpha,\beta,\gamma\} = \{1,2,3\},\ \{2,3,1\} \text{ ó } \{3,1,2\}, \\ -1, & \text{si } \{\alpha,\beta,\gamma\} = \{1,3,2\},\ \{2,1,3\} \text{ ó } \{3,2,1\}, \\ 0, & \text{si } \alpha=\beta,\ \alpha=\gamma \text{ ó } \beta=\gamma. \end{cases} \tag{41}$$

En otras palabras, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ vale 1, si sus índices forman una permutación cíclica de $\{1,2,3\}$; vale -1, si sus índices no están no están repetidos y no forman una permutación cíclica de $\{1,2,3\}$; y se anula si cualquiera de sus índices se repite. El símbolo de Levi-Civita es muy útil para expresar determinantes y productos vectoriales en notación de índices, de allí que se use también en la fórmula del rotacional. En particular, dados dos vectores, $\mathbf{a}$ y $\mathbf{b}$, el producto vectorial entre ellos es otro vector $\mathbf{c} = \mathbf{a}\times\mathbf{b}$ con componentes

$$c_\alpha = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} a_\beta b_\gamma. \tag{42}$$

Por definición, las componentes del símbolo de Levi-Civita cuyos índices están permutados cíclicamente son idénticas, *i.e.*, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \varepsilon_{\beta\gamma\alpha} = \varepsilon_{\gamma\alpha\beta}$; mientras que dos componentes relacionadas por una permutación no cíclica de índices tienen signos opuestos, *i. e.*, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\beta\alpha\gamma}$. Otras dos propiedades importantes de $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ son la contracción consigo mismo sobre uno de sus índices,

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\varepsilon_{\alpha\mu\nu} = \delta_{\beta\mu}\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu}\delta_{\gamma\mu}, \tag{43}$$

y su producto externo consigo mismo

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\varepsilon_{\lambda\mu\nu} = \begin{vmatrix} \delta_{\alpha\lambda} & \delta_{\alpha\mu} & \delta_{\alpha\nu} \\ \delta_{\beta\lambda} & \delta_{\beta\mu} & \delta_{\beta\nu} \\ \delta_{\gamma\lambda} & \delta_{\gamma\mu} & \delta_{\gamma\nu} \end{vmatrix} = \delta_{\alpha\lambda}\left(\delta_{\beta\mu}\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu}\delta_{\gamma\mu}\right) - \delta_{\alpha\mu}\left(\delta_{\beta\lambda}\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu}\delta_{\gamma\lambda}\right) + \delta_{\alpha\nu}\left(\delta_{\beta\lambda}\delta_{\gamma\mu} - \delta_{\beta\mu}\delta_{\gamma\lambda}\right). \tag{44}$$

El rotacional de $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector que puede multiplicarse escalar o vectorialmente por cualquier otro. En particular, las multiplicaciones escalar y vectorial entre $\hat{\mathbf{n}}$ y $\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}$, son muy importantes por su significado geométrico. Un campo de orientaciones con $\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}} \neq 0$, tiene una estructura distorsionada como la que se ilustra en la Fig. 12b) a la que se le llama una deformación *twist*, en inglés, y que aquí referiremos como una "deformación torcida", por el hecho de que puede producirse al confinar al CL entre dos placas paralelas giradas una con respecto a la otra, como se ilustra en la propia Fig. 12b).

Matemáticamente, el producto $\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}$ resulta en un escalar que, de acuerdo con la Ec. (40), podemos escribir como

$$\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}} = n_\alpha\left[\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right]_\alpha = n_\alpha\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\partial_\beta n_\gamma. \tag{45}$$

La multiplicación vectorial $\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})$ también esta asociada con una deformación característica con la geometría ilustrada en la Fig. 12c), la cual se conoce en inglés como deformación *bend*. Esta deformación, que podríamos llamar "doblada" en español, se produce al confinar a un CLN entre dos placas paralelas que posteriormente se doblan para darles la forma ilustrada en la Fig. 12c).

La componentes del producto $\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})$ las podemos encontrar a partir de las Ecs. (40) y (42),

$$\left[\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})\right]_\alpha = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\beta\left[\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right]_\gamma = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\beta\varepsilon_{\gamma\lambda\mu}\partial_\lambda n_\mu. \tag{46}$$

En el apéndice se demuestra que los productos en la Ec. (46) se reducen a

$$\left[\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})\right]_\alpha = -n_\beta\partial_\beta n_\alpha. \tag{47}$$

Para finalizar esta sección, escribiremos un par de resultados matemáticos que serán muy valiosos por razones que se aclararán más adelante en la Sec. 7.2.2. Estos consisten en expresar la intensidad cuadrática de las deformaciones torcida y doblada. Comencemos directamente con el segundo caso. De acuerdo con la Ec. (47), la norma al cuadrado del vector $\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})$, es

$$\left[\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})\right]^2 = \left[\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})\right]_\alpha\left[\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})\right]_\alpha = n_\beta n_\gamma\,\partial_\beta n_\alpha\,\partial_\gamma n_\alpha. \tag{48}$$

Por otra parte, el cuadrado del producto que define la deformación torcida es, de acuerdo con la Ec. (45),

$$\left(\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right)^2 = n_\alpha n_\lambda\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\varepsilon_{\lambda\mu\nu}\,\partial_\beta n_\gamma\,\partial_\mu n_\nu \tag{49}$$

$$= \partial_\alpha n_\beta\,\partial_\alpha n_\beta - \partial_\alpha n_\beta\,\partial_\beta n_\alpha - n_\beta n_\gamma\,\partial_\beta n_\alpha\,\partial_\gamma n_\alpha \tag{50}$$

$$= \partial_\alpha n_\beta\partial_\alpha n_\beta - \boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{m} - \left(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}}\right)^2 - \left(\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})\right)^2, \tag{51}$$

en donde el vector $\mathbf{m}$ es el mismo que se definió en la Ec. (38).

Para obtener la igualdad (51) utilizamos diversas ecuaciones presentadas en esta sección, tal como se explica en el Apéndice D.

7.2.2. Energía de Oseen-Frank

En respuesta a las deformaciones, el cristal líquido genera torcas y almacena una forma de energía potencial que se libera cuando desaparecen las fuerzas externas sobre él. Para describir esta energía, se parte del modelo más simple posible y se supone que las torcas son directamente proporcionales a las deformaciones. Esto equivale a la ley del resorte de Hooke que aprendemos en los cursos de Mecánica Clásica, en la cual la fuerza del resorte es proporcional al estiramiento, Δx, y la energía potencial está dada por

$$U_{\text{elas}} = \frac{1}{2}k\left(\Delta x\right)^2, \tag{52}$$

donde k es la elasticidad del resorte.

Como se discutió brevemente en la Sec. 2.3, el problema de calcular la energía libre de las deformaciones de un CL fue abordado primero por Oseen y Zocher [23,24] y posteriormente por Frank [25], quien lo formuló en términos de la simetría de las fases y derivó la expresión que se usa hasta el día de hoy con mayor frecuencia. A la densidad de energía libre elástica, f_{elas}, se le conoce en la literatura como *energía elástica de Oseen-Frank*, aunque frecuentemente se le dice sólo *energía de Frank*.

La energía elástica del CL se anula en ausencia de deformaciones y se incrementa cuando ocurren variaciones espaciales del director. Así, puede considerarse una expansión de f_{elas} en términos de las derivadas $\partial_\alpha n_\beta$, $\partial_\alpha\partial_\beta n_\beta$, etc. Al considerar que $\hat{\mathbf{n}}$ cambia de manera suave en el espacio, dichas derivadas pueden considerarse pequeñas y la expansión de f_{elas} puede truncarse hasta los términos de segundo orden ($\partial_\alpha n_\beta\partial_\gamma n_\lambda$ y $\partial_\alpha\partial_\beta n_\gamma$), lo que resulta en

$$f_{\text{elas}} = \tilde{k}_1\mathcal{P}_{\alpha\beta}\partial_\alpha n_\beta + \tilde{k}_2\mathcal{Q}_{\alpha\beta\gamma\lambda}\partial_\alpha n_\beta\partial_\gamma n_\lambda + \tilde{k}_3\mathcal{R}_{\alpha\beta\gamma}\partial_\alpha\partial_\beta n_\gamma, \tag{53}$$

donde $\tilde{k}_1$, $\tilde{k}_2$ y $\tilde{k}_3$ son constantes, mientras que los tensores $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$, $\mathcal{Q}_{\alpha\beta\gamma\lambda}$ y $\mathcal{R}_{\alpha\beta\gamma}$ tienen el papel de agrupar los cambios espaciales del director. Observa que los índices de estos tensores se contraen con todos los índices de las derivadas para

garantizar que f_{elas} sea un escalar. La idea que permite encontrar la forma de los tensores $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$, $\mathcal{Q}_{\alpha\beta\gamma\lambda}$ y $\mathcal{R}_{\alpha\beta\gamma}$ es que estos pueden expresarse en términos de los vectores y tensores fundamentales n_α, $\delta_{\alpha\beta}$ y $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$.

Al escribir las primeras y segundas derivadas de $\hat{\mathbf{n}}$ con índices que pueden correr sobre todos sus valores, estamos permitiendo de entrada que todas las combinaciones de ellas puedan contribuir a la energía. Sin embargo, en la expansión resultante sólo deben ser permitidos aquellos términos que cumplan con las dos simetrías de la fase nemática discutidas en la Sec. 6.1: $\hat{\mathbf{n}} \to -\hat{\mathbf{n}}$ y $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$. El objetivo del siguiente análisis es mostrar que f_{elas} sólo tiene tres contribuciones permitidas, la primera proporcional a $(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2$, la segunda a $(\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})^2$ y la última a $[\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})]^2$.

Antes de comenzar con dicho análisis conviene comentar que las simetrías $\hat{\mathbf{n}} \to -\hat{\mathbf{n}}$ y $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$ permiten una contribución adicional proporcional a la divergencia del vector $\mathbf{m}$ definido por la Ec. (38). Ahora bien, f_{elas}, al igual que f_{bulk} en la Sec. 7.1, es una densidad de energía, *i.e.*, es energía por unidad de volumen. f_{elas} representa la densidad de energía causada por las distorsiones, almacenada en un elemento de volumen infinitesimal, dV, centrado en una posición $\mathbf{r}$. La energía elástica total de una muestra de CL se obtendrá integrando $f_{\text{elas}}(\mathbf{r})\, dV$ sobre todo el volumen ocupado por dicha muestra,

$$F_{\text{elas}} = \iiint_V f_{\text{elas}}(\mathbf{r})\, dV,$$

en donde hemos enfatizado el carácter tridimensional de la operación involucrada al escribir una integral triple.

Para cualquier término en la Ec. (53) que sea una divergencia, *e.g.* $\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{m}$, podemos utilizar el teorema de la divergencia de Gauss y escribir su contribución a F_{elas} de la siguiente manera

$$\iiint_V \boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{m}\, dV = \oiint_{\mathcal{S}} \mathbf{m}\cdot\hat{\mathbf{s}}\, d\mathcal{S},$$

en donde $\mathcal{S}$ es la superficie cerrada que delimita a V, $\hat{\mathbf{s}}$ es el vector unitario que apunta en la dirección normal a $\mathcal{S}$ desde el interior hacia el exterior, $d\mathcal{S}$ es el elemento infinitesimal de área y la doble integral cerrada enfatiza el carácter bidimensional de la operación. En otras palabras, la contribución de $\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{m}$ a la energía total se reduce al flujo de $\mathbf{m}$ sobre la superficie de la muestra. Esta contribución se interpreta entonces como una energía superficial y no se considera cuando sólo se estudia la energía volumétrica del CL o bien, cuando se sabe que la contribución superficial será pequeña. Esta es la situación que consideraremos a partir de ahora.

Dicho todo lo anterior, consideremos el primer término de la expansión de f_{elas} en la Ec. (53). El tensor de rango dos, $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$, puede tener tres contribuciones formadas a partir del director, la delta de Kronecker y el símbolo de Levi-Civita: $n_\alpha n_\beta$, $\delta_{\alpha\beta}$ y $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\gamma$. Sin embargo, la primera conduce a un resultado nulo al multiplicarse por $\partial_\alpha n_\beta$,

$$n_\alpha n_\beta \partial_\alpha n_\beta = 0, \tag{54}$$

debido a la Ec. (39). Mientras que las últimas dos contribuciones producen los siguientes resultados

$$\delta_{\alpha\beta}\partial_\alpha n_\beta = \partial_\alpha n_\alpha, \tag{55}$$

y

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\gamma\partial_\alpha n_\beta. \tag{56}$$

Aunque los resultados de las Ecs. (55) y (56) no se cancelan, podemos ver que tales contribuciones no están permitidas por violar una o ambas de las simetrías $\hat{\mathbf{n}} \to -\hat{\mathbf{n}}$ y $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$. En otras palabras, estos términos cambian de signo al invertir el director o el vector de posición. En particular, observa que al invertir las coordenadas se tiene: $\partial n_\alpha/\partial(-x_\beta) = -\partial n_\alpha/\partial x_\beta$.

Lo anterior se resume en la Tabla I, en donde se consideran los productos de las contribuciones de $\mathcal{P}_{\alpha\beta}\partial_\alpha n_\beta$ que no se anulan y se indica con ✓o ×, respectivamente, si los resultados satisfacen o no las simetrías y si son permitidos o no. De este análisis podemos concluir que no pueden existir contribuciones lineales en las derivadas de $\hat{\mathbf{n}}$ a f_{elas}.

Para el segundo término en el lado derecho de la Ec. (53), podemos ver que existen diversas combinaciones de n_α, $\delta_{\alpha\beta}$ y $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ que forman tensores de cuarto rango. Al utilizar sólo el director, se puede formar la combinación $n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\lambda$. Al combinar el director y la delta de Kronecker, se pueden formar seis términos: $\delta_{\alpha\beta}n_\gamma n_\lambda$, $\delta_{\alpha\gamma}n_\beta n_\lambda$, $\delta_{\alpha\lambda}n_\gamma n_\beta$, $\delta_{\beta\gamma}n_\alpha n_\lambda$, $\delta_{\beta\lambda}n_\alpha n_\gamma$ y $\delta_{\gamma\lambda}n_\alpha n_\beta$. Al utilizar el director y el símbolo de Levi–Civita se forman las siguientes cuatro combinaciones: $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\lambda$, $\varepsilon_{\alpha\gamma\lambda}n_\beta$, $\varepsilon_{\alpha\beta\lambda}n_\gamma$ y $\varepsilon_{\beta\gamma\lambda}n_\alpha$. Por último, al utilizar únicamente la delta de Kronecker, resultan tres términos: $\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\lambda}$, $\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\lambda}$ y $\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\gamma}$. La enorme mayoría de las combinaciones anteriores se anulan al multiplicarse por $\partial_\alpha n_\beta\partial_\gamma n_\lambda$, debido a la Ec. (39). Concretamente,

$$\begin{aligned}
n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\lambda \partial_\alpha n_\beta\, \partial_\gamma n_\lambda &= 0,\\
\delta_{\alpha\beta} n_\gamma n_\lambda \partial_\alpha n_\beta\, \partial_\gamma n_\lambda &= 0,\\
\delta_{\alpha\gamma} n_\beta n_\lambda \partial_\alpha n_\beta\, \partial_\gamma n_\lambda &= 0,\\
\delta_{\alpha\lambda} n_\gamma n_\beta \partial_\alpha n_\beta\, \partial_\gamma n_\lambda &= 0,\\
\delta_{\beta\gamma} n_\alpha n_\lambda \partial_\alpha n_\beta\, \partial_\gamma n_\lambda &= 0,\\
\delta_{\gamma\lambda} n_\alpha n_\beta \partial_\alpha n_\beta\, \partial_\gamma n_\lambda &= 0,\\
\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\lambda \partial_\alpha n_\beta\, \partial_\gamma n_\lambda &= 0,\\
\varepsilon_{\alpha\gamma\lambda} n_\beta \partial_\alpha n_\beta\, \partial_\gamma n_\lambda &= 0.
\end{aligned}$$

Las contribuciones a $\mathcal{Q}_{\alpha\beta\gamma\lambda}$ que no se anulan cuando se multiplican por $\partial_\alpha n_\beta\partial_\gamma n_\lambda$ conducen a los resultados mostrados en la Tabla II, en donde hemos ignorado los términos que tienen la forma de una divergencia. La demostración de estos resultados pueden consultarse en el Apéndice D.

Por otra parte, el tensor $\mathcal{R}_{\alpha\beta\gamma}$ en la Ec. (53), puede tener las contribuciones $n_\alpha n_\beta n_\gamma$, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$, $\delta_{\alpha\beta}n_\gamma$, $\delta_{\alpha\gamma}n_\beta$ y $\delta_{\beta\gamma}n_\alpha$, que dan lugar a los resultados que se muestran en la Tabla III y se obtienen en el Apéndice D, después de ignorar aquellos términos con la forma de una divergencia.

TABLE I. Posibles contribuciones de $\partial_\alpha n_\beta$ a la energía elástica.

Producto	Resultado	Simetría $\hat{\mathbf{n}} \to -\hat{\mathbf{n}}$	Simetría $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$	¿Permitido?
$\delta_{\alpha\beta}\partial_\alpha n_\beta$	$\partial_\alpha n_\alpha$	$\times$	$\times$	$\times$
$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\gamma \partial_\alpha n_\beta$	$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\gamma \partial_\alpha n_\beta$	✓	$\times$	$\times$

TABLE II. Posibles contribuciones de $\partial_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\lambda$ a la energía elástica. La columna de resultados ignora aquellos términos que tienen la forma de una divergencia.

Producto	Resultado	Simetría $\hat{\mathbf{n}} \to -\hat{\mathbf{n}}$	Simetría $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$	¿Permitido?
$\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\lambda}\partial_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\lambda$	$(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2$	✓	✓	✓
$\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\lambda}\partial_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\lambda$	$(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2 + (\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})^2 + (\hat{\mathbf{n}}\times\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})^2$	✓	✓	✓
$\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\gamma}\partial_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\lambda$	$(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2$	✓	✓	✓
$\delta_{\beta\lambda} n_\alpha n_\gamma \partial_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\lambda$	$(\hat{\mathbf{n}}\times\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})^2$	✓	✓	✓
$\varepsilon_{\alpha\beta\lambda} n_\gamma \partial_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\lambda$	$\varepsilon_{\alpha\beta\lambda} n_\gamma \partial_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\lambda$	$\times$	✓	$\times$
$\varepsilon_{\beta\gamma\lambda} n_\alpha \partial_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\lambda$	$\varepsilon_{\beta\gamma\lambda} n_\alpha \partial_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\lambda$	$\times$	✓	$\times$

TABLE III. Posibles contribuciones de $\partial_\alpha \partial_\beta n_\gamma$ a la energía elástica. La columna de resultados ignora aquellos términos que tienen la forma de una divergencia.

Producto	Resultado	Simetría $\hat{\mathbf{n}} \to -\hat{\mathbf{n}}$	Simetría $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$	¿Permitido?
$n_\alpha n_\beta n_\gamma \partial_\alpha \partial_\beta n_\gamma$	$-(\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}))^2$	✓	✓	✓
$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\partial_\alpha \partial_\beta n_\gamma$	$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\partial_\alpha \partial_\beta n_\gamma$	$\times$	✓	$\times$
$\delta_{\alpha\beta} n_\gamma \partial_\alpha \partial_\beta n_\gamma$	$-(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2 - (\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})^2 - (\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}))^2$	✓	✓	✓
$\delta_{\alpha\gamma} n_\beta \partial_\alpha \partial_\beta n_\gamma$	$-(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2$	✓	✓	✓
$\delta_{\beta\gamma} n_\alpha \partial_\alpha \partial_\beta n_\gamma$	$-(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2$	✓	✓	✓

Los resultados de las Tablas I a III demuestran, como habíamos anticipado, que todas las contribuciones permitidas a f_{elas} pueden agruparse en las intensidades cuadráticas de las deformaciones de arista, $(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2$, torcida, $(\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})^2$, y doblada, $[\hat{\mathbf{n}}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})]^2$. La forma estándar de agrupar estas contribuciones es

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2}K_1\left(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}}\right)^2 + \frac{1}{2}K_2\left(\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right)^2 + \frac{1}{2}K_3\left(\hat{\mathbf{n}}\times\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right)^2. \tag{57}$$

La Ec. (57) resalta la similitud entre la elasticidad de un CL con la elasticidad de un resorte, Ec. (52). En efecto, para un resorte de Hooke, en el que la fuerza es proporcional al estiramiento, la energía crece cuadráticamente con la distorsión. Para un CL la energía elástica es también es cuadrática, sólo que en las tres deformaciones independientes ilustradas en la Fig. 12. Esto es una indicación de que el modelo de Oseen-Frank también está basado en una aproximación lineal, en el que las torcas sobre el director son proporcionales a las deformaciones, aunque, por brevedad, no abundaremos más sobre la descripción matemática de dicha relación. En la Ec. (57), cada contribución tiene su propio coeficiente de elasticidad. A K_1, K_2 y K_3 se les conoce como las constantes de Frank o constantes elásticas *splay*, *twist* y *bend*, respectivamente. Ya que f_{elas} se mide en unidades de energía sobre volumen y $\hat{\mathbf{n}}$ es adimensional, las unidades de las constantes de Frank son las mismas que las de la fuerza. Típicamente sus valores son del orden de los pN (10^{-12} N) y tienen una dependencia fuerte con la temperatura. Mediciones reportan para el 5CB a 24°C, $K_1 = 6.5$ pN, $K_2 = 3.5$ pN y $K_3 = 9.8$ pN [76]. Para la misma substancia a los 30°C se reportan $K_1 = 5.3$ pN, $K_2 = 3.2$ pN y $K_3 = 5.8$ pN y cerca de los 26°C otras mediciones dan resultados similares: $K_1 = 6.2$ pN, $K_2 = 3.9$ pN y $K_3 = 8.2$ pN [77]. Para el MBBA cerca de los 25°C, los valores reportados son [77,78] $K_1 = 6.0$ pN, $K_2 = 3.8$ pN y $K_3 = 7.5$ pN. Mientras que para el PAA a los 125°C se han reportado [77] $K_1 = 4.5$ pN, $K_2 = 2.9$ pN y $K_3 = 9.5$ pN.

Se puede observar que la constante asociada al doblamiento, K_3, es significativamente mayor que las otras dos. Por su parte, la constante de torsión, K_2, es pequeña.

En muchas situaciones de interés, la energía descrita por la Ec. (57) es demasiado compleja para tratarse analítica o numéricamente. Cuando esto ocurre, suele utilizarse una simplificación que consiste en suponer que todas las constantes de Frank tienen el mismo valor, *i.e.*, $K_1 = K_2 = K_3 = K$. A esta simplificación se le llama la *aproximación de constantes elásticas iguales*. Bajo ella, f_{elas} adquiere la siguiente forma, que es sencilla de recordar pues sólo involucra a la divergencia y rotacional del director,

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2}K\left[(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2 + (\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}})^2\right]. \quad (58)$$

El uso de la notación de índices facilita mucho el poder reducir la Ec. (57) a la Ec. (58), como se demuestra en el Apéndice E.

Los valores experimentales de las constantes K_1, K_2 y K_3 que presentamos previamente para el 5CB, el MBBA y el PAA, claramente prohiben que podamos considerar exactas las predicciones basadas en la Ec. (58). A pesar de esto, la aproximación de constantes elásticas iguales es muy útil para comprender de manera cualitativa y describir aproximadamente las distorsiones del campo director.

7.2.3. Representación tensorial de la energía elástica

Además de las consideraciones que hemos hecho en la Sec. 7.2.2, una limitación importante de la Ec. (57) que podemos señalar es que, al deducirla, no hemos tomado en cuenta que además del director, el parámetro de orden escalar también puede sufrir variaciones espaciales. Esto es particularmente importante en el caso de los llamados CL coloidales, que se forman al introducir partículas de tamaño micro o nanométrico en un CL [42,79]. En estos casos se forman singularidades alrededor de las partículas intrusas, conocidas como defectos topológicos, que pueden tomar la forma de puntos o curvas con un núcleo con un valor muy bajo de S, como si allí el CL se hubiera fundido. Esto genera variaciones muy grandes en la energía elástica que la Ec. (57) no puede recuperar. Más aún, en el núcleo de los defectos el director queda indefinido y la Ec. (57) pierde sentido. En estos casos es necesario representar la energía elástica en términos de los cambios espaciales del tensor $Q_{\alpha\beta}$, los cuales cuantifican de manera más acertada las deformaciones del CL.

De manera similar al proceso que llevamos a cabo para obtener la ecuación (57), las derivadas espaciales $\partial_\alpha Q_{\beta\gamma}$, $\partial_\alpha\partial_\beta Q_{\gamma\lambda}$, etc., pueden considerarse pequeñas y f_{elas} puede expandirse en términos de ellas. Sin embargo, debido a que $Q_{\alpha\beta}$ tiene un rango tensorial mayor que $\hat{\mathbf{n}}$, llevar cabo esta expasión es un procedimiento matemático más complejo. Aquí nos limitaremos a presentar la forma estándar de la expansión resultante y señalar su conexión con la ecuación (57). Específicamente, f_{elas} en la representación tensorial suele escribirse como

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2}L_1\partial_\gamma Q_{\alpha\beta}\,\partial_\gamma Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}L_2\partial_\beta Q_{\alpha\beta}\,\partial_\gamma Q_{\alpha\gamma} + \frac{1}{2}L_3 Q_{\alpha\beta}\,\partial_\alpha Q_{\gamma\lambda}\,\partial_\beta Q_{\gamma\lambda}. \quad (59)$$

Observa que en la Ec. (59) hay sumatorias implícitas sobre todos los índices involucrados, lo que implica que f_{elas} es, como debería, un escalar. Cabe resaltar aquí la utilidad de la notación de índices que permite condensar en una fórmula relativamente compacta una expansión con una forma explícita muy larga. Específicamente, si se expandieran las sumatorias sobre índices repetidos en la Ec. (59), se observaría que el primer, segundo y tercer términos en su lado derecho consisten, a su vez, de 27, 27 y 81 términos, respectivamente. Por ello, se recomienda prestar mucho atención a dicha expansión al acercarse por primera vez a su uso.

Los coeficientes de la expansión en la Ec. (59), L_1, L_2 y L_3, son las constantes elásticas correspondientes a la representación tensorial de tres deformaciones fundamentales y tienen la característica de ser independientes de S. La relación entre las constantes K_i y L_i, para $i = 1, 2, 3$, puede establecerse al sustituir la Ec. (11) en la Ec. (59), desarrollar las derivadas involucradas suponiendo que S es uniforme para así comparar miembro a miembro el resultado con la Ec. (57). Esto conduce a

$$L_1 = 2\frac{3K_2 - K_1 + K_3}{27S^2}, \quad (60)$$

$$L_2 = 4\frac{K_1 - K_2}{9S^2}, \quad (61)$$

y

$$L_3 = 4\frac{K_3 - K_1}{27S^3}, \quad (62)$$

tal como se demuestra en detalle en el Apéndice F.

En la práctica, los valores de L_1, L_2 y L_3 suelen asignarse utilizando las Ecs. (60) a (62) y los valores experimentales para las constantes de Frank y el parámetro de orden escalar [66,80,81]. En la aproximación de constantes iguales, las Ecs. (60) a (62) resultan en

$$L_1 = L = \frac{2}{9}\frac{K}{S^2}, \quad (63)$$

y $L_2 = L_3 = 0$, lo que reduce la Ec. (59) a

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2}L\partial_\gamma Q_{\alpha\beta}\,\partial_\gamma Q_{\alpha\beta}. \quad (64)$$

La Ecs. (57) y (59) son las fórmulas fundamentales de la teoría de los CL descritos como materia continua y son ampliamente utilizadas en investigaciones actuales, donde se consideran las contribuciones a la energía estudiadas aquí, $f_{\text{bulk}} + f_{\text{elas}}$, y otras que representan la interacción del CLN con superficies y campos externos, para analizar las distorsiones resultantes en el alineamiento molecular [82-84].

8. Reflexiones finales

En este artículo hemos presentado algunas de las propiedades básicas de las fases intermedias de la materia conocidas como CL. Después de discutir sobre su historia y tipos principales, hemos presentado una descripción matemática detallada de las características que definen la estructura, simetría y energía de la fase de CL más simple, *i.e.*, la llamada fase nemática. Al entender que la lectura de este trabajo pudiera representar un primer acercamiento al tema de los CL, hemos excluido la exposición de situaciones en donde los CLN están fluyendo o se ven afectados por campos externos, superficies o partículas intrusas. Todas estas situaciones son de enorme interés fundamental y práctico pero, dada su complejidad y

extensión, consideramos que es mejor discutirlas en entregas subsecuentes. En una segunda parte de este curso se presentarán, precisamente, los efectos de campos electrostáticos y magnetostáticos sobre el campo director y el anclaje que causan superficies sólidas en contacto con CLN y se analizarán en detalle diversos patrones de orientación que surgen como consecuencia de estos efectos.

Como hemos podido apreciar, aún en este caso, el tratamiento matemático de un CL no es sencillo. El entendimiento de sus conceptos y propiedades básicas requiere del uso de herramientas matemáticas que abarcan, entre otras, la probabilidad, el cálculo vectorial, el álgebra lineal y el álgebra de tensores. En este artículo, hemos procurado explicar cómo deben utilizarse estas herramientas y en algunos casos hemos, incluso, presentado las definiciones de las operaciones utilizadas. Lo anterior vuelve a este primer curso de CL autocontenido y, en nuestra opinión, brinda dos ventajas adicionales. Primero, se aprecia la relevancia de todas estas ramas de las Matemáticas en la Física, con énfasis en el estudio de la materia suave. Segundo, las técnicas aprendidas aquí pueden utilizarse para el estudio de otros sistemas, *e. g.* el manejo de tensores para el estudio de la mecánica de fluidos o el medio continuo.

Asimismo, hemos discutido sobre la conexión de los CL con ramas de la Física y la Química como el Electromagnetismo, la Termodinámica, la Óptica y la Química Orgánica. En la investigación actual, los CL son de interés en una diversidad mucho más grande de campos. Proveen de ejemplos tangibles y casos de estudio a la Topología y la Teoría de Nudos [84] a los métodos numéricos de solución de ecuaciones diferenciales parciales [85,86] y de la Física Estadística Computacional [72,87-89] donde muchas de las fórmulas que hemos enseñado aquí son ampliamente utilizadas. También son enormemente estudiados por su relevancia en potenciales aplicaciones biomédicas [33,54,56].

Todo lo anterior demuestra que el estudio de los CL es multidisciplinario y complejo y que su aprendizaje debería considerarse fundamental para todos los interesados en desarrollar investigación de frontera en el campo de la materia condensada suave.

Apéndice

A. Valores límite del parámetro de orden

Para calcular S, puede considerarse un marco de referencia en donde $\hat{\mathbf{n}}$ coincide con el eje polar de un sistema cartesiano, tal como se muestra en la Fig. 13. El eje molecular, $\hat{\mathbf{u}}_i$, queda determinado por los ángulos polar, θ_i, y azimutal, ϕ_i. Dada la simetría uniaxial, éste último puede medirse con respecto a cualquier eje sobre el plano perpendicular a $\hat{\mathbf{n}}$.

De acuerdo con la Ec. (7), S puede calcularse de la forma

$$S = \frac{1}{2} \iint_{\text{esfera unitaria}} d\Omega_i P\left(\phi_i, \theta_i\right)\left(3\cos^2\theta_i - 1\right), \qquad \text{(A.1)}$$

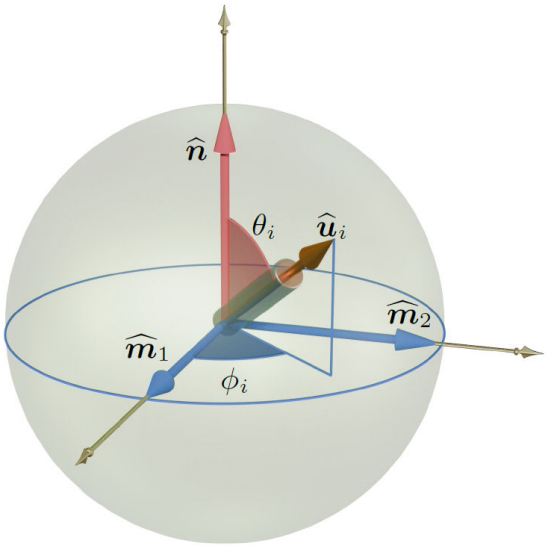


FIGURE 13. Sistema de referencia utilizado para calcular el parámetro de orden escalar.

donde

$$d\Omega_i = \text{sen}\theta_i \, d\phi_i \, d\theta_i,$$

es el elemento de ángulo sólido de las coordenadas esféricas y $P\left(\phi_i, \theta_i\right)$ la densidad de probabilidad de que $\hat{\mathbf{u}}_i$ esté orientado a lo largo de los ángulos ϕ_i y θ_i.

Cuando un CLN está completamente desordenado, $P\left(\phi_i, \theta_i\right)$ se distribuye uniformemente sobre la esfera unitaria. La probabilidad de encontrar $\hat{\mathbf{u}}_i$ dentro del elemento de ángulo sólido $d\Omega_i$ es

$$P(\phi_i, \theta_i) d\Omega_i = \frac{1}{4\pi} \text{sen}\theta_i \, d\phi_i \, d\theta_i. \qquad \text{(A.2)}$$

Al sustituir la Ecs. (A.2) en (A.1) se obtiene

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_i \int_0^{\pi} d\theta_i \, \text{sen}\theta_i \left(3\cos^2\theta_i - 1\right) \\ &= \frac{1}{4}\left[3\int_0^{\pi} d\theta_i \, \text{sen}\theta_i \cos^2\theta_i - \int_0^{\pi} d\theta_i \, \text{sen}\theta_i\right] \\ &= \frac{1}{4}\left[3\frac{2}{3} - 2\right] = 0. \end{aligned}$$

Por otra parte, cuando todas las moléculas están perfectamente alineadas con el director tenemos $\hat{\mathbf{u}}_i = \hat{\mathbf{n}}$ y al sustituir esta igualdad en la Ec. (7) nos queda

$$S = \frac{1}{2}\langle 3\left(\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{n}}\right)^2 - 1\rangle = \frac{1}{2}\langle 3 - 1\rangle = 1.$$

B. Valores y vectores propios del tensor de parámetro de orden en el caso uniaxial

Para llevar a cabo los cálculos en este apéndice utilizaremos notación matricial, en la cual el tensor de parámetro de orden tiene la forma

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2}\langle 3\hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} - \mathbf{I}\rangle. \qquad \text{(B.1)}$$

En el caso uniaxial, el único eje distitivo es paralelo a $\hat{\mathbf{n}}$. Las direcciones perpendiculares a $\hat{\mathbf{n}}$ son todas equivalentes. Entonces, por simetría, puede anticiparse que $\hat{\mathbf{n}}$ será un vector propio de $\mathbf{Q}$. Consecuentemente, $\mathbf{Q}\cdot\hat{\mathbf{n}} = \lambda\hat{\mathbf{n}}$, donde λ es el valor propio correspondiente. Entonces, al multiplicar por $\hat{\mathbf{n}}^{\mathrm{T}}$ por la izquierda podremos escribir

$$\hat{\mathbf{n}}^{\mathrm{T}}\cdot\mathbf{Q}\cdot\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{n}}^{\mathrm{T}}\cdot\lambda\hat{\mathbf{n}} = \lambda. \tag{B.2}$$

Ahora es posible demostrar que, efectivamente, $\lambda = S$. Para ello, sustituyamos la Ec. (B.1) en (B.2),

$$\lambda = \frac{1}{2}\hat{\mathbf{n}}^{\mathrm{T}}\cdot\langle 3\hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} - \mathbf{I}\rangle\cdot\hat{\mathbf{n}}.$$

Dado que $\hat{\mathbf{n}}$ es constante, puede entrar en los *brakets* que indican el promedio. Así se obtiene

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{1}{2}\left(3\hat{\mathbf{n}}^{\mathrm{T}}\cdot\langle\hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}\rangle\cdot\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}^{\mathrm{T}}\cdot\mathbf{I}\cdot\hat{\mathbf{n}}\right)\\ &= \frac{1}{2}\left(3\left\langle\hat{\mathbf{n}}^{\mathrm{T}}\cdot\hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{n}}\right\rangle - \hat{\mathbf{n}}^{\mathrm{T}}\cdot\hat{\mathbf{n}}\right)\\ &= \frac{1}{2}\left[3\left\langle(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2\right\rangle - 1\right]\\ &= \frac{1}{2}\left\langle 3(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2 - 1\right\rangle = S.\end{aligned}$$

De la última igualdad también se obtiene el siguiente resultado que será de utilidad

$$\left\langle(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2\right\rangle = \frac{2S+1}{3}. \tag{B.3}$$

También por simetría, puede anticiparse que $\mathbf{Q}$ tendrá un valor propio degenerado, λ', asociado con la libertad de que cualquier vector en el plano perpendicular a $\hat{\mathbf{n}}$ debe ser un vector propio. Sin pérdida de generalidad, consideremos el sistema ortonormal de vectores $\{\hat{\mathbf{m}}_1, \hat{\mathbf{m}}_2, \hat{\mathbf{n}}\}$ mostrado en la Fig. 13. Entonces, de manera análoga a la Ec. (B.2), se cumple

$$\hat{\mathbf{m}}_1^{\mathrm{T}}\cdot\mathbf{Q}\cdot\hat{\mathbf{m}}_1 = \lambda', \tag{B.4}$$

y al sustituir la Ec. (B.1) y desarrollar los productos también se obtiene

$$\lambda' = \frac{1}{2}\left\langle 3(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{m}}_1)^2 - 1\right\rangle. \tag{B.5}$$

Las orientaciones moleculares se pueden expresar en términos de la base $\{\hat{\mathbf{m}}_1, \hat{\mathbf{m}}_2, \hat{\mathbf{n}}\}$, de la siguiente forma

$$\hat{\mathbf{u}}_i = (\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{m}}_1)\,\hat{\mathbf{m}}_1 + (\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{m}}_2)\,\hat{\mathbf{m}}_2 + (\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{n}})\,\hat{\mathbf{n}}. \tag{B.6}$$

Dado que $\hat{\mathbf{m}}_1$, $\hat{\mathbf{m}}_2$ y $\hat{\mathbf{n}}$ son unitarios y mutuamente perpendiculares, tenemos $u_i^2 = 1 = (\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{m}}_1)^2 + (\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{m}}_2)^2 + (\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{n}})^2$ y, al promediar,

$$\langle(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{m}}_1)^2\rangle + \langle(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{m}}_2)^2\rangle + \langle(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2\rangle = 1.$$

Sin embargo, dado que las direcciones $\hat{\mathbf{m}}_1$ y $\hat{\mathbf{m}}_2$ son equivalentes, podemos esperar que los ejes moleculares se proyecten igualmente sobre ellas. Consecuentemente, $\langle(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{m}}_1)^2\rangle = \langle(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{m}}_2)^2\rangle$, lo que conduce a

$$\langle(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{m}}_1)^2\rangle = \frac{1-\langle(\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2\rangle}{2} = \frac{1}{3}(1-S), \tag{B.7}$$

en donde, para obtener la última igualdad se ha utilizado la Ec. (B.3). Finalmente, al sustituir la Ec. (B.7) en la Ec. (B.5) se obtiene el menor de los eigenvalores de $\mathbf{Q}$,

$$\lambda' = -\frac{S}{2}. \tag{B.8}$$

C. S y T_{c} en el modelo de Landau–de Gennes

La cantidad de orden en la fase nemática puede encontrarse al calcular el valor en el que Δf_{bulk} adquiere un mínimo. Al derivar la expresión (28) con respecto a S, igualar el resultado a cero y considerar el caso en el que $S \neq 0$, se obtiene

$$\frac{2A}{3} - \frac{2B}{9}S + \frac{4C}{9}S^2 = 0, \tag{C.1}$$

la cual, después de un poco de álgebra, se reduce a

$$\frac{3A}{2C} - \frac{B}{2C}S + S^2 = 0. \tag{C.2}$$

Al resolver esta ecuación cuadrática para S se obtiene, precisamente, la Ec. (29). La solución conjugada no se considera pues corresponde al máximo de la función Δf_{bulk}, que separa a las fases isotrópica y nemática.

La cantidad de orden a la temperatura crítica puede obtenerse de imponer la condición de que además de tener un mínimo en S_{c}, Δf_{bulk} también se anula en ese valor, *i.e.*, $\Delta f_{\text{bulk}}(S_{\mathrm{c}}) = 0$, lo que conduce a

$$\frac{A}{3}S_{\mathrm{c}}^2 - \frac{2B}{27}S_{\mathrm{c}}^3 + \frac{C}{9}S_{\mathrm{c}}^4 = 0, \tag{C.3}$$

o bien, al considerar que $S_{\mathrm{c}} \neq 0$ y multiplicar por 2,

$$\frac{2A}{3} - \frac{4B}{27}S_{\mathrm{c}} + \frac{2C}{9}S_{\mathrm{c}}^2 = 0. \tag{C.4}$$

Entonces, al evaluar la Ec. (C.1) en $S = S_{\mathrm{c}}$, y restar el resultado término a término con la Ec. (C.4), resulta

$$\left(-\frac{2}{9} + \frac{4}{27}\right)BS_{\mathrm{c}} + \left(\frac{4}{9} - \frac{2}{9}\right)CS_{\mathrm{c}}^2 = 0, \tag{C.5}$$

cuya solución no trivial es justamente la Ec. (31).

Finalmente, al sustituir S_{c} dado por la Ec. (31) en la Ec. (C.2) se obtiene

$$\frac{3A}{2C} - \frac{B^2}{6C^2} + \frac{B^2}{9C^2} = 0, \tag{C.6}$$

de la cual, al sustituir $A = A'(T_c - T^*)$ y despejar T_{c} se obtiene la Ec. (30).

D. Demostraciones adicionales relacionadas con las derivadas de $\hat{\mathbf{n}}$

La Ec. (37) puede demostrarse al calcular primero

$$\partial_\alpha \left(n_\alpha \partial_\beta n_\beta\right) = n_\alpha \partial_\alpha \partial_\beta n_\beta + \partial_\alpha n_\alpha \, \partial_\beta n_\beta = n_\alpha \partial_\alpha \partial_\beta n_\beta + \left(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}}\right)^2, \tag{D.1}$$

en donde hemos utilizado la Ec. (36), y

$$\partial_\alpha \left(n_\beta \partial_\beta n_\alpha\right) = n_\beta \partial_\alpha \partial_\beta n_\beta + \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\beta n_\alpha = n_\alpha \partial_\alpha \partial_\beta n_\beta + \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\beta n_\alpha, \tag{D.2}$$

en donde, para obtener la segunda igualdad intercambiamos el order de las derivadas en el primer término y después renombramos los índices α como β y viceversa, aprovechando que son mudos. Al restar miembro a miembro las Ecs. (D.1) y (D.2) y reorganizar los términos, se obtiene la Ec. (37).

Para demostrar la validez de la Ec. (47), podemos partir de la Ec. (46) reescrita con un reordenamiento de los factores y una permutación cíclica de índices

$$\left[\hat{\mathbf{n}}\times\left(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right)\right]_\alpha = \varepsilon_{\gamma\alpha\beta}\varepsilon_{\gamma\lambda\mu} n_\beta \partial_\lambda n_\mu.$$

Al utilizar la Ec. (43) y expandir los productos involucrados obtenemos el resultado deseado,

$$\left[\hat{\mathbf{n}}\times\left(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right)\right]_\alpha = \left(\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\mu} - \delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\lambda}\right) n_\beta \partial_\lambda n_\mu = n_\beta \partial_\alpha n_\beta - n_\beta \partial_\beta n_\alpha = -n_\beta \partial_\beta n_\alpha,$$

en donde en el último paso hemos utilizado la Ec. (39).

Con el fin de demostrar la Ec. (51), podemos sustituir el producto $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\varepsilon_{\lambda\mu\nu}$ dado por la Ec. (44) en la igualdad (49). Al desarrollar los productos y contraer sobre las deltas de Kronecker obtenemos

$$\begin{aligned}
\left(\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right)^2 &= n_\alpha n_\lambda \partial_\beta n_\gamma \, \partial_\mu n_\nu \Big[\delta_{\alpha\lambda}\left(\delta_{\beta\mu}\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu}\delta_{\gamma\mu}\right) - \delta_{\alpha\mu}\left(\delta_{\beta\lambda}\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu}\delta_{\gamma\lambda}\right) + \delta_{\alpha\nu}\left(\delta_{\beta\lambda}\delta_{\gamma\mu} - \delta_{\beta\mu}\delta_{\gamma\lambda}\right)\Big] \\
&= \partial_\beta n_\gamma \, \partial_\mu n_\nu \left(\delta_{\beta\mu}\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu}\delta_{\gamma\mu}\right) - n_\alpha n_\lambda \partial_\beta n_\gamma \, \partial_\alpha n_\nu \left(\delta_{\beta\lambda}\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu}\delta_{\gamma\lambda}\right) - \cancelto{0}{n_\alpha n_\lambda \partial_\beta n_\gamma \, \partial_\mu n_\alpha} \left(\delta_{\beta\lambda}\delta_{\gamma\mu} - \delta_{\beta\mu}\delta_{\gamma\lambda}\right) \\
&= \partial_\beta n_\gamma \, \partial_\beta n_\gamma - \partial_\beta n_\gamma \, \partial_\gamma n_\beta - n_\alpha n_\beta \, \partial_\beta n_\gamma \, \partial_\alpha n_\gamma - \cancelto{0}{n_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\gamma \, \partial_\alpha n_\beta} \\
&= \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\alpha n_\beta - \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\beta n_\alpha - n_\beta n_\gamma \, \partial_\beta n_\alpha \, \partial_\gamma n_\alpha,
\end{aligned} \tag{D.3}$$

en donde hemos podido cancelar varios términos idénticamente debido que contienen productos de la forma dada por la Ec. (39) y en el último paso simplemente hemos renombrado los índices mudos para facilitar la comparación subsecuente del resultado. El segundo término del lado derecho de la Ec. (D.3), está dado por la Ec. (37), mientras que el tercero es el negativo de $\left(\hat{\mathbf{n}}\times\left(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right)\right)^2$, tal como se exhibe en la Ec. (48). Al hacer estas identificaciones y sustituir, se demuestra que la Ec. (51) es correcta.

Los productos que aparecen en la segunda columna de la Tabla II pueden obtenerse de la siguiente manera. Para el primer renglón, la contracción directa de los índices β y λ produce

$$\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\lambda}\partial_\alpha n_\beta \, \partial_\gamma n_\lambda = \partial_\alpha n_\alpha \, \partial_\gamma n_\gamma = \left(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}}\right)^2.$$

Para el tercer renglón, al contraer γ y λ resulta

$$\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\lambda}\partial_\alpha n_\beta \, \partial_\gamma n_\lambda = \partial_\alpha n_\beta \partial_\alpha n_\beta = \left(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}}\right)^2 + \left(\hat{\mathbf{n}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right)^2 + \left(\hat{\mathbf{n}}\times\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right)^2 + \boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{m},$$

donde se ha utilizado la Ec. (51). Al ignorar el término $\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{m}$ se obtiene el resultado deseado.

De manera similar, para el cuarto renglón se tiene, de acuerdo con la Ec. (37),

$$\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\gamma}\partial_\alpha n_\beta \, \partial_\gamma n_\lambda = \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\beta n_\alpha = \left(\boldsymbol{\nabla}\cdot\hat{\mathbf{n}}\right)^2 + \boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{m},$$

que también produce el resultado deaseado al ignorar la divergencia de $\mathbf{m}$.

El producto del quinto renglón es

$$\delta_{\beta\lambda} n_\alpha n_\gamma \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\gamma n_\lambda = n_\alpha n_\gamma \partial_\alpha n_\beta \partial_\gamma n_\beta = \left(\hat{\mathbf{n}}\times\left(\boldsymbol{\nabla}\times\hat{\mathbf{n}}\right)\right)^2,$$

donde la identificación es directa de acuerdo con la Ec. (48).

Los últimos dos renglones de la Tabla II no requieren desarrollo.

Para obtener los resultados de la segunda columna en la Tabla III, lo más conveniente es seguir un paso similar al que se usa en la integración por partes, seguido de anular las productos que tienen la forma dada por la Ec. (39). Específicamente, para el producto del segundo renglón se tiene

$$n_\alpha n_\beta n_\gamma \partial_\alpha \partial_\beta n_\gamma = n_\alpha n_\beta \cancelto{0}{\partial_\alpha \left(n_\gamma \partial_\beta n_\gamma\right)} - n_\alpha n_\beta \partial_\alpha n_\gamma \, \partial_\beta n_\gamma = -\left(\hat{\mathbf{n}} \times \boldsymbol{\nabla} \times \hat{\mathbf{n}}\right)^2,$$

de acuerdo con la Ec. (48).

El tercer renglón en la Tabla III no requiere desarrollo, mientras que para el cuarto se tiene

$$\delta_{\alpha\beta} n_\gamma \partial_\alpha \partial_\beta n_\gamma = n_\gamma \partial_\alpha \partial_\alpha n_\gamma = \cancelto{0}{\partial_\alpha \left(n_\gamma \partial_\alpha n_\gamma\right)} - \partial_\alpha n_\gamma \, \partial_\alpha n_\gamma,$$

en donde el término que no se cancela puede indentificarse en la Ec. (51). Al despejarlo e ignorar la divergencia de $\mathbf{m}$ se obtiene el resultado deseado.

Los resultados del quinto y sexto renglón en la Tabla III se obtienen de manera idéntica como sigue

$$\delta_{\alpha\gamma} n_\beta \partial_\alpha \partial_\beta n_\gamma = n_\beta \partial_\alpha \partial_\beta n_\alpha = n_\beta \partial_\beta \partial_\alpha n_\alpha = \partial_\beta \left(n_\beta \partial_\alpha n_\alpha\right) - \partial_\beta n_\beta \, \partial_\alpha n_\alpha,$$

donde se obtiene el resultado buscado al ignorar el primer término por ser una divergencia.

E. Aproximación de constantes elásticas iguales

Para obtener la expresión (58), puede partirse primero de la igualdad

$$\begin{aligned}\left(\boldsymbol{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{n}}\right)^2 + \left(\boldsymbol{\nabla} \times \hat{\mathbf{n}}\right)^2 &= \partial_\alpha n_\alpha \, \partial_\beta n_\beta + \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \partial_\beta n_\gamma \varepsilon_{\alpha\mu\nu} \partial_\mu n_\nu = \partial_\alpha n_\alpha \, \partial_\beta n_\beta + \partial_\beta n_\gamma \partial_\mu n_\nu \left(\delta_{\beta\mu}\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu}\delta_{\gamma\mu}\right) \\ &= \partial_\alpha n_\alpha \, \partial_\beta n_\beta + \partial_\mu n_\gamma \, \partial_\mu n_\gamma - \partial_\nu n_\mu \partial_\mu n_\nu = \partial_\alpha n_\alpha \, \partial_\beta n_\beta + \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\alpha n_\beta - \partial_\alpha n_\beta \partial_\beta n_\alpha, \end{aligned} \tag{E.1}$$

en donde en la segunda igualdad hemos utilizado la Ec. (43) y en la última hemos renombrado los índices mudos.

Por otra parte, al suponer $K_1 = K_2 = K_3$ y reescribir la Ec. (58) en términos de las expresiones en notación de índices para $\left(\boldsymbol{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{n}}\right)^2$ (Ec. (36)), $\left(\hat{\mathbf{n}} \times \left(\boldsymbol{\nabla} \times \hat{\mathbf{n}}\right)\right)^2$ (Ec. (48)), y $\left(\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\nabla} \times \hat{\mathbf{n}}\right)^2$ (Ec. (50)), obtenemos

$$\begin{aligned} f_{\text{elas}} &= \frac{1}{2} K \left(\partial_\alpha n_\alpha \partial_\beta n_\beta + \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\alpha n_\beta - \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\beta n_\alpha - n_\beta n_\gamma \, \partial_\beta n_\alpha \, \partial_\gamma n_\alpha + n_\beta n_\gamma \, \partial_\beta n_\alpha \, \partial_\gamma n_\alpha\right) \\ &= \frac{1}{2} K \left(\partial_\alpha n_\alpha \partial_\beta n_\beta + \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\alpha n_\beta - \partial_\alpha n_\beta \, \partial_\beta n_\alpha\right). \end{aligned} \tag{E.2}$$

Al comparar las Ecs. (E.1) y (E.2) se observa la validez de la expresión (58).

F. Relación entre las constantes elásticas K_i y L_i

Al utilizar la Ec. (11) y suponer que S es uniforme, se puede demostrar la siguiente igualdad

$$\partial_\gamma Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} S \left(n_\alpha \partial_\gamma n_\beta + n_\beta \partial_\gamma n_\alpha\right),$$

de la cual se obtienen las contribuciones a la energía elástica en la representación tensorial, Ec. (59),

$$\partial_\gamma Q_{\alpha\beta} \partial_\gamma Q_{\alpha\beta} = \frac{9}{2} S^2 \partial_\beta n_\alpha \, \partial_\beta n_\alpha, \tag{F.1}$$

$$\partial_\beta Q_{\alpha\beta} \partial_\gamma Q_{\alpha\gamma} = \frac{9}{4} S^2 \left(\partial_\alpha n_\alpha \, \partial_\beta n_\beta + n_\beta n_\gamma \partial_\beta n_\alpha \, \partial_\gamma n_\alpha\right), \tag{F.2}$$

$$Q_{\alpha\beta} \partial_\alpha Q_{\gamma\lambda} \partial_\beta Q_{\gamma\lambda} = \frac{9}{4} S^3 \left(3 n_\alpha n_\beta \partial_\alpha n_\gamma \, \partial_\beta n_\gamma - \partial_\beta n_\alpha \partial_\beta n_\alpha\right). \tag{F.3}$$

Para obtener las Ec. (F.1) a (F.3) es necesario expandir los productos y utilizar la Ec. (39).

Las cantidades en el lado derecho de las Ecs. (F.1) a (F.3) pueden identificarse con las contribuciones cuadráticas de las deformaciones a través de las Ecs. (36), (48) y (51). Al utilizar estas ecuaciones, agrupar los términos correspondientes a cada

tipo de deformación, ignorar aquellos que corresponden a una divergencia y comparar el resultado miembro a miembro con la Ec. (57) se obtienen las igualdades siguientes

$$\frac{9}{2}S^2L_1 + \frac{9}{4}S^2L_2 - \frac{9}{4}S^3L_3 = K_1, \qquad \text{(F.4)}$$

$$\frac{9}{2}S^2L_1 - \frac{9}{4}S^3L_3 = K_2, \qquad \text{(F.5)}$$

y

$$\frac{9}{2}S^2L_1 + \frac{9}{4}S^2L_2 + \frac{9}{2}S^3L_3 = K_3. \qquad \text{(F.6)}$$

La Ec. (62) resulta de restar miembro a miembro las Ecs. (F.6) y (F.4) y despejar L_3. La Ec. (61) se obtiene al sustituir la fórmula obtenida para L_3 en la Ec. (F.5) y despejar L_1. Finalmente, la Ec. (60) se obtiene al sustituir los resultados para L_1 y L_3 en la Ec. (F.4) y despejar L_2.

Como nota final se menciona que las Ecs. (60) a (62) son equivalentes a las reportadas en Ref. [90], excepto porque la representación de la energía en esa referencia se da en términos del tensor que aquí llamamos $S_{\alpha\beta}$ y por un aparente error en la potencia de S en la fórmula para L_3.

Agradecimientos

El autor agradece el apoyo del CONAHCyT a través del proyecto CB 2017-2018 A1-S-46608 “Simulación multi-escala de cristales líquidos nemáticos” y al Dr. Víctor Duarte Alaniz por comentarios muy valiosos. Todas las figuras, excepto las Figs. 10 y 11, fueron elaboradas por él.

---

i. La mayoría de los primeros artículos sobre CL están escritos en alemán y francés. Algunos de ellos pueden encontrarse traducidos en la Ref. [5], que es una compilación comentada de artículos históricamente importantes sobre este tema.

ii. Algunas emulsiones nos son muy familiares, como la leche (gotas de aceite en agua) o la vinagreta (gotas de aceite en vinagre). Ambos ejemplos son líquidos turbios y es por ello que superficialmente se parecen al estado de líquido turbio identificado por Reinitzer.

iii. Lehmann fue nominado, sin éxito, para recibir el Premio Nobel de 1913 a 1922.

iv. El término “nemático”, proviene del griego antiguo *nématos*, $\nu\acute{\eta}\mu\alpha\tau o\varsigma$, que significa *cabello*. La razón por la cual la fase nemática recibe este nombre es que al mirarse en un microscopio con polarizadores cruzados, se aprecian curvas delgadas obscuras que asemejan cabellos. El nombre fue sugerido por Marie Friedel, hija de Georges Friedel [8]. Éste último, después de afirmar que los CL no eran birrefringentes, cambió de opinión y aceptó la existencia de fases que combinan propiedades cristalinas y de fluidez.

v. No se deben confundir los símbolos para los índices de refracción ordinario y extraordinario con las componenetes de $\hat{\mathbf{n}}$ para las cuales se reservará la notación n_α, con $\alpha = 1, 2, 3$.

vi. El término “esméctico”, tiene su origen en la palabra del griego antiguo *smḗkhein*, $\sigma\mu\grave{\eta}\chi\varepsilon\iota\nu$, que significa *limpiar*. La causa de esta designación es que una muestra de CLE tiene capas apiladas que pueden deslizarse unas sobre otras comportándose de manera similar a un jabón, el cual es, de hecho, un CLE [8].

vii. Las fases “colestéricas” se denominan así por tener carcaterísticas similares a las del benzoato de colesterilo descubierto por Reinitzer. El término “quiral” es un nombre alternativo que deriva de la palabra griega para *mano*, *kheir*, $\chi\varepsilon\acute{\iota}\rho$.

$viii$. Recordemos que un dipolo eléctrico consiste esencialmente de dos cargas elénctricas de la misma magnitud y signo opuesto, separadas por una distancia fija.

ix. El término “liotrópico” proviene del griego *lyo* ($\lambda\upsilon\acute{\omega}$) que significa *disolver* y *trópos* ($\tau\rho\acute{o}\pi o\varsigma$) que significa *dirección* o *sentido*.

x. En este artículo las propiedades tensoriales de las diversas cantidades que estudiaremos no serán analizadas exhaustivamente. Para nuestros propósitos será suficiente identificar como tensores a aquellas cantidades escalares, vectoriales o matriciales que son invariantes ante un cambio de la base utilizada para describirlas. Esto implica, *e.g.*, que un vector es al mismo tiempo un tensor de rango uno, si al cambiar de base sigue apuntando en la misma dirección y teniendo la misma magnitud, aunque sus componentes sean distintas.

xi. En electromagnetimo, *e.g.*, la ley de Gauss nos dice que los campos electrostáticos emanan de los puntos con densidad de carga elétrica diferente de cero, $\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{E} = \rho_e/\epsilon_0$; y la ley de Ampère nos dice que un campo magnetostático circula alrededor de una densidad de corriente, $\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}$.

1. L. Hirst, Fundamentals of Soft Matter Science (CRC Press, Boca Raton, 2012).
2. P. Palffy-Muhoray, The diverse world of liquid crystals, Phys. Today **60** (2007) 54, https://doi.org/10.1063/1.2784685.
3. P. de Gennes and J. Prost, The Physics of Liquid Crystals (Clarendon Press, 1993).
4. L. M. Blinov, Structure and Properties of Liquid Crystals (Springer, Dordrecht, 2011).
5. T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, and H. Stegemeyer, CRYSTALS THAT FLOW. Classic papers from the history of liquid crystals (Taylor & Francis, New York, 2004).
6. S. T. Lagerwall, On some important chapters in the history of liquid crystals, *Liq. Cryst.* **40** (2013) 1698, https://doi.org/10.1080/02678292.2013.831134.
7. D. Dunmur and T. Sluckin, Soap, science, and flat-screen TVs: a history of liquid crystals (Oxford University Press, Oxford, 2014).
8. M. Mitov, Liquid-Crystal Science from 1888 to 1922: Building a Revolution, *Chem. Phys. Chem* **15** (2014) 1245, https://doi.org/10.1002/cphc.201301064.
9. F. Reinitzer, Beiträge zur Kenntnisse des Cholesterins (Contribuciones al conocimiento del colesterol), *Monatshefte für Chemie (Wien)* **9** (1888) 421.

10. O. Lehmann, Ueber krystallinischer Flüssigkeiten (Sobre líquidos cristalinos), *Wiedemann's Annalen für Physik und Chemie* **41** (1890) 525.
11. O. Lehmann, Die Struktur krystallinischer Flüssigkeiten (La estructura de los líquidos cristalinos), *Zeitschrift für physikalische Chemie* **5** (1890) 427.
12. O. Lehmann, Flüssige Kristalle sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzutandänderungen (Cristales líquidos así como plasticidad en cristales en general, reacomodos moleculares y cambios en el estado de agregación) (Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1904).
13. L. Gattermann and A. Ritschke, Ueber Azoxyphenoläther (Sobre el Azoxifenol éter), *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **23** (1890) 1738.
14. D. Vorländer, Ueber krystallinisch-flüssige Substanzen (Sobre las substancias líquido-cristalinas), *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **39** (1906) 803.
15. D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige substanzen, vol. 12 (Enke, Stuttgart, 1908).
16. G. Tammann, Ueber die sogenannten flüssigen Krystalle, Annalen der Physik 39 (1901) 524, https://doi.org/10.1002/andp.19013090307.
17. G. Tammann, Ueber die sogenannten flüssigen Krystalle II (Sobre los así llamados cristales líquidos II), Annalen der Physik 39 (1902) 103, https://doi.org/10.1002/andp.19023130507.
18. G. Friedel and F. Grandjean, Observations sur les "flüssige Kristalle" de O. M. Lehmann (Observaciones sobre los "flüssige Kristalle" de O. M. Lehmann), Bulletin de la Société Française de Minéralogie **33** (1910) 192.
19. R. Schenck, Kristalline Flüssigkeiten und flüssige Kristalle (Líquidos cristalinos y cristales líquidos) (Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1904).
20. C. Mauguin, Cristaux liquides en lumiÃ¨re convergente (Cristales líquidos en luz convergente), CR Acad. Sci. **151** (1910) 886.
21. C. Mauguin, Sur les cristaux liquides de Lehmann (Sobre los cristales líquidos de Lehmann), *Bulletin de la Société Française de Minéralogie* **34** (1911) 71.
22. C. Mauguin, Orientation des cristaux liquides par le champ magnétique (Orientación de los cristales líquidos por un campo magnético), *CR Acad. Sci.* **152** (1911) 1680.
23. C.W. Oseen, Die anisotropen Flüssigkeiten: Tatsachen u. Theorien (Los fluidos anisotrópicos: hechos y teorías), Fortschritte der Chemie, *Physik und physikalischen Chemie* (Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1929).
24. H. Zocher, The Effect of a Magnetic Field on the Nematic State, *Trans. Faraday Soc.* **29** (1933) 945, https://doi.org/10.1039/TF9332900945.
25. F. C. Frank, I. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals, *Discuss. Faraday Soc.* **25** (1958) 19, https://doi.org/10.1039/DF9582500019.
26. W. Maier and A. Saupe, Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil I. (Una teoría estadística molecular de la fase líquido-cristalina nemática. Parte I.), *Z. Naturforschg.* **14a** (1959) 882.
27. J.-F. Joanny andM. Cates, Pierre-Gilles de Gennes. 24 October 1932-18 May 2007, *Biogr. Mem. Fellows R. Soc.* **66** (2019) 143, https://doi.org/10.1098/rsbm.2018.0033.
28. T. Geelhaar, K. Griesar, and B. Reckmann, 125 Years of Liquid Crystals-A Scientific Revolution in the Home, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 8798, https://doi.org/10.1002/anie.201301457.
29. D.-H. Kim *et al.*, Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery: a review, *Journal of Pharmaceutical Investigation* **45** (2015) 1, https://doi.org/10.1007/s40005-014-0165-9.
30. G. M. J. Mo and M. Nagaraj, Liquid crystal nanoparticles for commercial drug delivery, *Liq. Cryst. Rev.* **5** (2017) 69, https://doi.org/10.1080/21680396.2017.1361874.
31. J. F. Algorri *et al.*, Recent Advances in Adaptive Liquid Crystal Lenses, *Crystals* **9** (2019), https://doi.org/10.3390/cryst9050272.
32. R. S. Zola *et al.*, Dynamic Control of Light Direction Enabled by Stimuli-Responsive Liquid Crystal Gratings, *Adv. Mater.* **31** (2019) 1806172, https://doi.org/10.1002/adma.201806172.
33. H. K. Bisoyi and Q. Li, Liquid crystals: versatile self-organized smart soft materials, *Chem. Rev.* **122** (2021) 4887, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00761.
34. J. Mysliwiec *et al.*, Liquid crystal lasers: the last decade and the future, *Nanophotonics* **10** (2021) 2309, https://doi.org/10.1515/nanoph-2021-0096.
35. K. Salikolimi, A. A. Sudhakar, and Y. Ishida, Functional Ionic Liquid Crystals, *Langmuir* **36** (2020) 11702, https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01935.
36. J. Kloos *et al.*, Self-assembling liquid crystals as building blocks to design nanoporous membranes suitable for molecular separations, *J. Membr. Sci.* **620** (2021) 118849, https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118849.
37. C. Peng *et al.*, Command of active matter by topological defects and patterns, *Science* **354** (2016) 882, https://doi.org/10.1126/science.aah6936.
38. H. Chi *et al.*, Surface anchoring controls orientation of a microswimmer in nematic liquid crystal, *Commun. Phys.* **3** (2020) 2399, https://doi.org/10.1038/s42005-020-00432-z.
39. J. J. Vallooran *et al.*, Lipidic Cubic Phases as a Versatile Platform for the Rapid Detection of Biomarkers, Viruses, Bacteria, and Parasites, *Adv. Funct. Mater.* **26** (2016) 181, https://doi.org/10.1002/adfm.201503428.
40. H. Wang *et al.*, Liquid crystal biosensors: Principles, structure and applications, *Biosensors* **12** (2022) 639, https://doi.org/10.3390/bios12080639.
41. K. Mehta *et al.*, Design and applications of light responsive liquid crystal polymer thin films, *Appl. Phys. Rev.* **7** (2020), https://doi.org/10.1063/5.0014619.
42. I. Muševič, Liquid Crystal Colloids (Springer, Cham, 2017).
43. T. Wöhrle *et al.*, Discotic Liquid Crystas, *Chem. Rev.* **116** (2016) 1139, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00190.

44. M. W. Zemansky and R. H. Dittman, Heat and Thermodynamics. An Intermediate Textbook, Seventh ed. (McGraw-Hill, New York, 1997).

45. M. De Broglie and E. Friedel, X-Ray Diffraction by Smectic Materials, *Compt. Rend*. **176** (1923) 738

46. J. P. F. Lagerwall and F. Giesselmann, Current Topics in Smectic Liquid Crystal Research, *Chem. Phys. Chem.* **7** (2006) 20, https://doi.org/10.1002/cphc.200500472.

47. W. L. McMillan, X-Ray Scattering from Liquid Crystals. I. Cholesteryl Nonanoate and Myristate, *Phys. Rev. A* **6** (1972) 936, https://doi.org/10.1103/PhysRevA.6.936.

48. P. K. Mukherjee and B. C. Khan, Nematic to smectic-A phase transition in mixture of liquid crystal and nonmesogenic impurities: existence of tricritical point, *Liq. Cryst.* **46** (2019) 1060, https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1555722.

49. V. A. Mallia and N. Tamaoki, Design of chiral dimesogens containing cholesteryl groups; formation of new molecular organizations and their application to molecular photonics, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 76, https://doi.org/10.1039/B106617J.

50. P. Oswald, Phase transitions and unwinding of cholesteric liquid crystals, Phase Transitions. Application to Liquid Crystals, *Organic Electronic and Optoelectronic Field* (2006) 47.

51. T. Matsui, Numerical Simulation of Lasing Dynamics in Choresteric Liquid Crystal Based on ADE-FDTD Method, In J. Awrejcewicz, ed., Numerical Simulations of Physical and Engineering Processes, chap. 9 (IntechOpen, Rijeka, 2011), https://doi.org/10.5772/24089.

52. S. Soni *et al.*, Liquid crystals and applications of chlosteric liquid crystal in laser, *In International Journal of Modern Physics: Conference Series*, **22** (2013) 736.

53. C. R. Smith, D. R. Sabatino, and T. J. Praisner, Temperature sensing with thermochromic liquid crystals, *Exp. in Fluids* **30** (2001) 190, https://doi.org/10.1007/s003480000154.

54. J. Stasiek *et al.*, Liquid crystal thermography and true-colour digital image processing, *Opt. Laser Technol.* **38** (2006) 243, https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2005.06.028.

55. A. Saha *et al.*, Irreversible visual sensing of humidity using a cholesteric liquid crystal, *Chem. Commun.* **48** (2012) 4579, https://doi.org/10.1039/C2CC16934G.

56. H. Coles and S. Morris, Liquid-crystal lasers, *Nat. Photonics* **4** (2010) 676, https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.184.

57. M. Mitov, Cholesteric Liquid Crystals with a Broad Light Reflection Band, *Adv. Mater.* **24** (2012) 6260, https://doi.org/10.1002/adma.201202913.

58. H. Oh *et al.*, Ultraviolet light screen using cholesteric liquid crystal capsules on the basis of selective reflection, *RSC Adv.* **11** (2021) 25471, https://doi.org/10.1039/D1RA03499E.

59. M. Mitov, Cholesteric liquid crystals in living matter, *Soft Matter* **13** (2017) 4176, https://doi.org/10.1039/c7sm00384f.

60. I. Dierking and A. Martins Figueiredo Neto, Novel Trends in Lyotropic Liquid Crystals, *Crystals* **10** (2020), https://doi.org/10.3390/cryst10070604.

61. Introduction to Solid State Physics, Eighth ed.

62. Cell Membrane: Structure and Physical Properties, pp. 73-99 (Springer Netherlands, Dordrecht, 2008).

63. S. Jen *et al.*, Raman Scattering from a Nematic Liquid Crystal: Orientational Statistics, *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 1552, https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.31.1552.

64. J.W. Emsley *et al.*, Orientational order in the nematic phase of 4-methoxy-4'-cyanobiphenyl: A deuterium NMR study, *Chem. Phys. Lett.* **104** (1984) 136, https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80183-9.

65. C. Denniston, Theory and simulation of objects in liquid crystals, *ADV PHYS-X* **5** (2020) 1806728, https://doi.org/10.1080/23746149.2020.1806728.

66. S. Mandal and M. G. Mazza, Multiparticle collision dynamics for tensorial nematodynamics, *Phys. Rev. E* **99** (2019) 063319, https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.063319.

67. D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, Fundamentals of Physics, Twelfth ed. (Wiley, New Jersey, 2021).

68. R. Wangsness, Electromagnetic Fields (Wiley, New Jersey, 1986).

69. K. R. Symon, Mechanics, 3rd ed. (Addison-Wesley, Reading, 1971).

70. L. D. Landau, Collected papers, In D. T. Haar, ed., Collected papers, p. 193 (Gordon and Breach, New York, 1965).

71. P. G. De Gennes, Short Range Order Effects in the Isotropic Phase of Nematics and Cholesterics, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. **12** (1971) 193, https://doi.org/10.1080/15421407108082773.

72. D. Andrienko, Introduction to liquid crystals, *J. Mol. Liq*. **267** (2018) 520, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.175.

73. S. Mkaddem and E. C. Gartland, Fine structure of defects in radial nematic droplets, *Phys. Rev. E* **62** (2000) 6694, https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.6694.

74. A. Majumdar, Equilibrium order parameters of nematic liquid crystals in the Landau-de Gennes theory, *European Journal of Applied Mathematics* **21** (2010) 181, https://doi.org/10.1017/S0956792509990210.

75. K. Binder, Statistical Theories of Phase Transitions, chap. 4, pp. 239-308 (John Wiley & Sons, Ltd, 2001), https://doi.org/10.1002/352760264X.ch4.

76. W. Iglesias *et al.*, Improving Liquid-Crystal-Based Biosensing in Aqueous Phases, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** (2012) 6884, https://doi.org/10.1021/am301952f.

77. I. W. Stewart, The static and dynamic continuum theory of liquid crystals: a mathematical introduction (CRC Press, Boca Raton, 2019).

78. I. Haller, Thermodynamic and static properties of liquid crystals, *Prog. Solid State Ch.* **10** (1975) 103, https://doi.org/10.1016/0079-6786(75)90008-4.

79. H. Stark, Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals, *Phys. Rep*. **351** (2001) 387, https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00144-7.

80. C. Blanc *et al.*, Dynamics of Nematic Liquid Crystal Disclinations: The Role of the Backflow, *Phys. Rev. Lett*. **95** (2005) 097802, https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.097802.

81. S. Mandal and M. G. Mazza, Multiparticle collision dynamics simulations of a squirmer in a nematic fluid, *Eur. Phys J. E* **44** (2021) 64, https://doi.org/10.1140/epje/s10189-021-00072-3.

82. S. Hashemi *et al.*, Fractal nematic colloids, *Nat. Commun.* **8** (2017) 14026, https://doi.org/10.1038/ncomms14026.

83. I. Muševič, Nematic Liquid-Crystal Colloids, *Materials* **11** (2018) 24, https://doi.org/10.3390/ma11010024.

84. I. I. Smalyukh, Knots and other new topological effects in liquid crystals and colloids, *Rep. Prog. Phys*. **83** (2020) 106601, https://doi.org/10.1088/1361-6633/abaa39.

85. Y. Han, A. Majumdar, and L. Zhang, A Reduced Study for Nematic Equilibria on Two-Dimensional Polygons, *SIAM J. Appl. Math.* **80** (2020) 1678, https://doi.org/10.1137/19M1293156.

86. Y. Han *et al.*, Solution landscape of a reduced Landau-de Gennes model on a hexagon, *Nonlinearity* **34** (2021) 2048, https://doi.org/10.1088/1361-6544/abc5d4.

87. H. Híjar, R. Halver, and G. Sutmann, Spontaneous Fluctuations in Mesoscopic Simulations of Nematic Liquid Crystals, *Fluct. Noise Lett.* **18** (2019) 1950011, https://doi.org/10.1142/S0219477519500111.

88. D. Reyes-Arango *et al.*, Defects around nanocolloids in nematic solvents simulated by Multi-particle Collision Dynamics, *Physica A* **547** (2020) 123862, https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.123862.

89. A. D. Gonzalez-Martinez, E. J. Sambriski, and J. A. Moreno-Razo, Beyond Bulk Gay-Berne fluids: An outlook on mesogenic mixtures with molecular dynamics simulations, *Rev. Mex. Fis.* **68** (2022)

90. J. P. Hernández-Ortiz *et al.*, Modeling flows of confined nematic liquid crystals, *J. Chem. Phys.* **134** (2011) 134905, https://doi.org/10.1063/1.3567098.