

Estudios de los Procesos de Conmutación en Cristales Líquidos Esmécticos

Esta tesis se presentó a la Universidad de Manchester para el título de
“Doctor of Philosophy” en la Facultad de Ciencia

Adrian Morse
Departamento de Física
Universidad de Manchester

Este documento es una versión abreviada de la tesis original (202 páginas), la cual se puede obtener de la biblioteca de John Rylands de la Universidad de Manchester, R.U.

Tabla de Contenido

Abstracto	5
1 INTRODUCCIÓN	7
1.1 INTRODUCCIÓN A LOS CRISTALES LÍQUIDOS Y EL OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN	8
1.2 ESTRUCTURA DE LA TESIS	8
2 TEORÍA DE LOS CRISTALES LÍQUIDOS	10
2.1 INTRODUCCIÓN	11
2.2 FORMACIÓN DE UNA FASE DE CRISTAL LÍQUIDO	11
2.3 UNA DESCRIPCIÓN BREVE DE LAS FASES RELEVANTES	11
2.4 TEORÍA DE CRISTALES LÍQUIDOS ESMÉCTICO-A	13
2.4.1 <i>Propiedades eléctricas</i>	13
2.4.2 <i>Comportamiento en un campo eléctrico</i>	14
2.4.3 <i>Investigaciones electroópticas</i>	18
2.4.4 <i>Estructuras “planar” de las capas esméctico-A</i>	21
2.5 TEORÍA DE CRISTALES LÍQUIDOS FERROELÉCTRICOS	21
2.5.1 <i>Introducción</i>	21
2.5.2 <i>Ferroelectricidad en la fase esméctico-C helicoidal</i>	22
2.5.3 <i>Crystales líquidos ferroeléctricos estabilizados por la superficie (SSFLCs)</i>	24
2.5.3.1 <i>Introducción</i>	24
2.5.3.2 <i>La estructura de estante de un SSFLC y su respuesta a campos eléctricos</i>	24
2.5.3.3 <i>La estructura de galones</i>	25
2.5.3.4 <i>Aplicación de campos eléctricos BAJOS a una estructura de galones</i>	27
2.5.3.5 <i>Aplicación de campos eléctricos ALTOS a la estructura de galones</i>	27
3 TEORÍA DE RAYOS-X	30
3.1 INTENSIDADES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	31
3.2 PADRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	31
3.2.1 <i>Espacio recíproco y la esfera de Ewald</i>	31
3.2.2 <i>Patrones de difracción para sistemas distintos</i>	32
3.2.3 <i>Difracción de cristales líquidos alineados</i>	34
1.1.1.1 <i>Difracción de cristales líquidos nemáticos</i>	34
3.2.3.2 <i>Difracción de cristales líquidos esméctico-A</i>	35
3.2.3.3 <i>Difracción de cristales líquidos esméctico-C</i>	35
3.3 PROPIEDADES DE LA RADIACIÓN SINCROTRÓN	37

4	EXPERIMENTOS CON CRISTALES LÍQUIDOS ESMÉCTICO-A.....	38
4.1	INTRODUCCIÓN.....	39
4.2	EL CRISTAL LÍQUIDO BAJO INVESTIGACIÓN	39
4.3	DISEÑO DE LA CELDA	39
4.4	EXPERIMENTO ESTÁTICO: DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA INICIAL	40
4.4.1	<i>Introducción.....</i>	40
4.4.2	<i>El Equipo</i>	40
4.4.3	<i>Alineación del equipo</i>	42
4.4.4	<i>El experimento</i>	42
4.4.5	<i>Tratamiento de datos</i>	43
4.4.5.1	Proceso computacional.....	43
4.4.5.2	Obtener las curvas de rocking	44
4.4.5.3	Obtener la distancia entre capas	45
4.4.5.3.1	Error en la distancia entre capas.....	48
4.4.5.4	Normalización de la intensidad de la curva de rocking.....	48
4.4.5.4.1	Reducción de la radiación de fondo	49
4.4.5.4.2	Intensidad del haz incidente.	49
4.4.5.4.3	Cambios en la absorción con ángulo de rocking.	50
4.4.5.4.4	Cambios en el volumen “activo” del cristal líquido con ángulo de rocking.....	50
4.4.6	<i>Resultados.....</i>	51
4.5	EXPERIMENTO ESMÉCTICO-A DINÁMICO: COMPORTAMIENTO DE LAS CAPAS DURANTE LA REORIENTACIÓN 53	
4.5.1	<i>Introducción.....</i>	53
4.5.2	<i>El Equipo</i>	53
4.5.3	<i>Experimento con rayos-X.....</i>	54
4.5.4	<i>Resultados de los Experimentos con Rayos-X</i>	55
4.5.5	<i>Fotografías</i>	61
4.5.6	<i>Mediciones electroópticas</i>	63
4.5.7	<i>Correlación de los datos obtenidos con los rayos-X y con la luz visible.....</i>	65
4.5.8	<i>Modelo propuesto para explicar el proceso de reorientación.....</i>	65
4.6	RESUMEN DE LOS EXPERIMENTOS ESMÉCTICO-A	66
5	EXPERIMENTOS FERROELÉCTRICOS	67
5.1	INTRODUCCIÓN.....	68
5.2	MATERIAL DE CRISTAL LÍQUIDO	68
5.3	DISEÑO DE LA CELDA	68
5.4	EXPERIMENTO ESTÁTICO: CAMPOS ELÉCTRICOS ALTOS (E.F.T).....	68

5.4.1	<i>Equipo y procedimiento experimental</i>	68
5.4.2	<i>Resultados del experimento “estático” de rayos-X</i>	69
5.4.3	<i>Fotografías</i>	71
5.5	EXPERIMENTO “DINÁMICO”: CAMPOS ELÉCTRICOS BAJOS	73
5.5.1	<i>Introducción</i>	73
5.5.2	<i>Experimento de rayos-X</i>	73
5.5.3	<i>Resultados de los experimentos con rayos-X</i>	74
5.5.4	<i>Mediciones electroópticas</i>	79
5.5.5	<i>Modelo global para explicar reorientación</i>	82
5.6	RESUMEN DE LOS EXPERIMENTOS FERROELÉCTRICOS	82
6	RESUMEN DE LA TESIS	83
	APPENDIX A: DEFECTOS CÓNICO-FOCALES EN CRISTALES LÍQUIDOS ESMÉCTICOS	85
A.1	DEFINICIONES BÁSICAS	86
A.2	EL CYCLIDE DUPIN	86
A.3	EL DEFECTO CÓNICA FOCAL TOROIDAL	86
A.4	EL DEFECTO CÓNICA FOCAL	87
A.5	EL DEFECTO CÓNICA FOCAL PARABÓLICO	87
A.6	EL DEFECTO CÓNICA FOCAL DE LÍMITE	87
A.7	EL DEFECTO CÓNICA FOCAL DE LÍMITE TOROIDAL	88
	APPENDIX B: GUÍA DE CURVAS DE ROCKING DE RAYO X	89
	References	97

Abstracto

El presente trabajo de investigación se centra en el estudio detallado de los procesos de conmutación en celdas de cristal líquido. Para ello, se ha empleado la técnica de difracción de rayos-X a bajos ángulos con el fin de observar el comportamiento de capas esmécticas durante la aplicación de campos eléctricos a cristales líquidos esméctico-A y a cristales líquidos ferroeléctricos. Los rayos-X provenían de la instalación de radiación sincrotrón del laboratorio de Daresbury en el Reino Unido. Se realizaron experimentos electroópticos complementarios para detectar el movimiento del “director” del cristal líquido y para relacionar este movimiento con el comportamiento de las capas.

Experimentos con un cristal líquido esméctico-A

El material esméctico-A seleccionado fue S3, el cual tiene una anisotropía dieléctrica positiva. Una celda hecha a mano (parecida a una pantalla comercial) contenía la muestra. La celda se construyó para dejar pasar tanto los rayos-X como la luz visible. El espesor del cristal líquido era de $15\mu\text{m}$ y las superficies interiores de la celda se frotaron de forma antiparalela usando P.V.A, para obtener una alineación unidireccional y “planar”. Un experimento preliminar de “rocking” reveló la existencia de una estructura de capas en forma de galones en la fase esméctico-A. Se demostró que los galones se habían formado al enfriarse a partir de la fase nemático, como resultado de la disminución de la distancia entre las capas.

A 51.5°C , el ángulo de galón fue aproximadamente de 10° . Se aplicó a la celda una tensión de 30V (sinusoidal de 1kHz) para provocar una transición desde una estructura de galones hacia una estructura homeotrópica. Al observar la muestra con un microscopio se vio que la reorientación se completaba en aproximadamente 8 segundos. Se observó el comportamiento de las capas durante el proceso de conmutación usando la técnica de difracción de rayos-X a bajos ángulos con respecto al tiempo. Se realineó la celda térmicamente y el experimento se repitió a ángulos diferentes (de la celda con respecto al haz de rayos-X incidente) con el fin de construir un conjunto de curvas de “rocking” que mostraran la evolución estructural durante la conmutación. Los resultados indicaron que se formó un sistema de dominios múltiples. Las capas se quedaron intactas durante las primeras fases del proceso de conmutación. Las capas que formaban cada brazo de la estructura de galones se giraron hacia la pared celular más cercana. La rotación de las capas causó la formación de una estructura de galones asimétrica, que luego se rompió. El equipo no permitió examinar la estructura final de las capas. Fotografías del proceso de conmutación nos mostraron que los cambios estructurales empezaban a producirse cerca de los defectos.

Experimentos con un cristal líquido ferroeléctrico

El material ferroeléctrico seleccionado fue SCE13. Se usó una celda similar a la utilizada para los experimentos con esméctico-A, excepto en el hecho de que el espesor del cristal líquido ferroeléctrico era de $4\mu\text{m}$. Un experimento preliminar de rocking con rayos-X demostró la existencia de una estructura de galones dentro de la celda, siendo el ángulo de galón aproximadamente de 22.5° a temperatura ambiente.

Se examinó el efecto de campos eléctricos altos sobre la estructura de capas en la celda

ferroeléctrica mediante experimentos de rocking con rayos-X, a diversas tensiones. Se observó que se producía un cambio estructural cuando se aumentaba la tensión a 10V c.c.: una estructura afilada de galones se transformaba en una estructura curvada de ángulo más bajo. El arqueo de las manchas de difracción de Bragg en el detector 2D demostró que se había producido una reorientación simultánea de las capas en el plano de las superficies de la celda. Las transformaciones estructurales eran irreversibles e implicaban cambios notables de la textura óptica de manera simultánea.

Se examinó el efecto de campos eléctricos bajos sobre la estructura de las capas en la celda ferroeléctrica. La celda se orientó primero para que apareciera una mancha de difracción de Bragg en el detector 2D. La intensidad y posición de la mancha se controlaron con respecto al tiempo mientras el director se conmutó entre los dos estados estables. Los resultados indicaron que durante la reorientación se producía una pequeña rotación ($\sim 1^\circ$) de las capas en el plano paralelo a las caras de la celda y un tambaleo simultáneo de la estructura de galones.

Chapter 1

Introducción

1.1 Introducción a los Cristales Líquidos y el Objetivo de la Investigación

Los cristales líquidos nos resultan familiares por su uso en pantallas electroópticas, como las de relojes, calculadoras y ordenadores. Aunque se descubrieron en 1888, no se explotaría su potencial en el campo de las pantallas hasta los años 60. Hoy en día las pantallas de cristal líquido son nítidas, rápidas, ligeras y de bajo consumo. Gran parte de la investigación actual sobre pantallas de cristal líquido está dirigida al desarrollo de pantallas grandes y robustas, para su incorporación a televisiones planas. Además de su uso en pantallas, los cristales líquidos son también importantes por sus propiedades termoópticas y por su comportamiento en sistemas biológicos. (Véase referencia [1] para más detalles sobre las aplicaciones de cristales líquidos.)

Un cristal líquido es un material que presenta una o más fases entre la fase sólida cristalina y la fase líquida isotrópica. Como su propio nombre sugiere una fase de cristal líquido muestra características tanto de líquidos como de cristales. La naturaleza líquida se muestra por la capacidad del material de fluir y ocupar el volumen disponible. El comportamiento como cristal se observa en la presencia de, por lo menos, alguna clase de orden a gran escala dentro de la muestra. La pantalla electroóptica de cristal líquido saca provecho de esta doble naturaleza. La presencia de orden da características ópticas que dependen de la orientación molecular del material. La fluidez permite que esta orientación cambie en cuanto se aplica un campo eléctrico.

La fase que presente un orden exclusivamente orientacional se denomina *nemático*. Si además de estar orientadas las moléculas del material se pueden colocar en capas entonces tales fases se llaman *esmécticas*.

El objetivo principal de la investigación consistió en el estudio de los procesos de reorientación (*conmutación*) en pantallas de cristal líquido que contenían fases esmécticas. En el trabajo experimental presentado en esta tesis se usaron dos tipos de fases esmécticas: i) la fase *esméctico-A*, en la que las moléculas se encuentran perpendiculares a las capas, y ii) la fase *esméctico-C helicoidal* o *ferroeléctrica*, en la que las moléculas se inclinan con respecto a las capas. Existen numerosos estudios ópticos sobre los procesos de conmutación en tales cristales líquidos, que utilizan la luz visible para observar la rotación colectiva de las moléculas. La presente tesis, sin embargo, relata el uso de la difracción de rayos-X a bajos ángulos con respecto al tiempo con el fin de observar el movimiento de las láminas moleculares, no el movimiento medio de las moléculas.

1.2 Estructura de la Tesis

Se explican detalladamente las fases nemáticas y esmécticas en el capítulo 2.

En el capítulo 3 se presenta la teoría de la difracción de los rayos-X. La teoría incluye patrones de difracción, tanto realistas como idealizados, de cristales líquidos esmécticos y discute la información que se puede extraer de ellos.

El capítulo 4 presenta los experimentos esméctico-A: el equipo utilizado, los procedimientos experimentales y los resultados. Se consideran los resultados a la luz de los modelos de conmutación presentados en el capítulo 2.

El capítulo 5 analiza el equipo, los procedimientos experimentales y los resultados de los

experimentos ferroeléctricos. Así mismo, examina los efectos de campos eléctricos, tanto altos como bajos. El experimento con campos eléctricos altos consistió en la toma de mediciones de rayos-X antes y después de la conmutación, designado en la presente tesis como el experimento *estático*. El experimento con campos eléctrico bajos consistió en la toma de mediciones de rayos-X con respecto al tiempo durante la reorientación, designado en la presente tesis como el experimento *dinámico*. Se consideran los resultados de ambos experimentos a la luz de los modelos presentados en el capítulo 2.

El capítulo 6 presenta el resumen y las conclusiones de la tesis.

Finalmente, se ofrecen dos apéndices: el primero es una revisión de las estructuras de defecto en cristales líquidos esmécticos y puede ayudar al lector con la teoría de los cristales líquidos esméctico-A presentada en el capítulo 2. El segundo apéndice es una guía de referencia para la interpretación de curvas de “rocking”, que puede ser de utilidad a lo largo de esta tesis.

(La versión completa de esta tesis contiene más detalles así como un capítulo adicional que reproduce un artículo publicado relacionado con el presente material de investigación [94].)

Chapter 2

Teoría de los Cristales Líquidos

2.1 Introducción

Este capítulo presenta la teoría de los cristales líquidos investigados — los esméctico-A y los ferroeléctricos.

2.2 Formación de una Fase de Cristal Líquido

Las fases de cristal líquido ocurren exclusivamente en materias orgánicas que se componen de moléculas con anisotropía geométrica [2][3][4]. Una fase puede formar debido a la acción de calor (cristales líquidos *termotrópicos*) o adicionalmente al cambiar su concentración en solución (cristales líquidos *liotrópicos*). Una variedad de fases es posible, y el material puede mostrar una o más de ellas. El trabajo presentado en esta tesis trata de materiales termotrópicos en forma de barra y de bajo peso molecular.

2.3 Una Descripción Breve de las Fases Relevantes

Generalmente, hay cuatro clases de cristal líquido termotrópico: *nemático*, *esmético*, *discótico* o *colestérico*. El trabajo descrito en esta tesis se refiere a las fases esmécticas. Véase referencia [5] para detalles de las otras fases.

En su estado de líquido isotrópico (**I**), un material no posee ningún orden a gran escala. Cuando el material se enfría podría formar primero una fase nemática (**N**). El orden en esta fase es solamente “orientacional” — las moléculas se apuntan en una dirección media definida por un vector unitario **n** (el director). Entre los centros de masa, aún sólo hay correlación de orden a corta escala, de forma líquida (Figura 1).

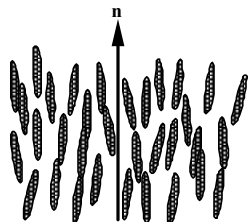


Figura 1: La fase nemática.

A temperaturas altas dentro de la fase nemática las fluctuaciones moleculares son grandes, produciendo una distribución grande de ángulos alrededor del director. Cuando la temperatura baja la proliferación de ángulos se reduce y el orden orientacional aumenta. Esto se refleja en el parámetro de orden orientacional, S , tal y como se define en la Ecuación 1.

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad \text{Ecuación 1}$$

θ es la orientación de una sola molécula con respecto al director.

A temperaturas más bajas, la muestra podría entrar en una fase esmética. Además del orden orientacional una fase esmética tiene por lo menos un grado de orden posicional. Existe una onda de densidad en el mismo sentido del director, para que las moléculas aparezcan como si

estuvieran en capas. Figura 2 indica la más sencilla de las fases esmécticas, una fase *esmético-A*.

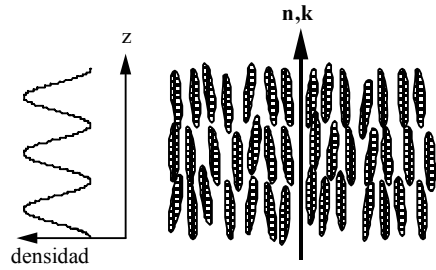


Figura 2: La fase esmético-A.

Se puede representar el orden en una serie de parámetros de orden esmécticos, τ :

$$\tau_n = \cos 2\pi(n z/d)$$

Ecuación 2

n es un entero, z es la distancia atravesada en un sentido perpendicular a las capas desde algún origen arbitrario, y d es la distancia de repetición media de las capas. Dentro de una capa el sistema puede adoptar varias estructuras con distintos grados de orden. El más sencillo es esmético-A (S_A), lo cuál tiene sólo orden a corta escala entre las moléculas dentro de una capa. Las moléculas se colocan de tal manera que el director tiene el mismo sentido que el vector unitario perpendicular a las capas, $\mathbf{k}$ (Figura 2). En la fase esmético-C (S_C) las moléculas se inclinan dentro de cada capa (Figura 3). La fase esmético-C helicoidal (S_C^*) es más complicada — la helicoidalidad molecular induce una rotación del director alrededor de $\mathbf{k}$ de una manera helicoidal (Figura 4). Existen otras fases esmécticas (**B**, **E** etc.); estos presentan grados de orden adicional dentro de las capas (véase referencia [6]).

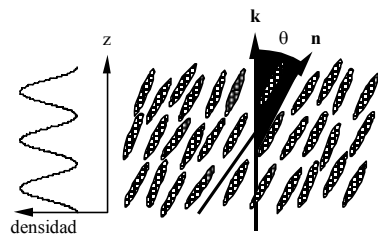


Figura 3: La fase esmético-C.

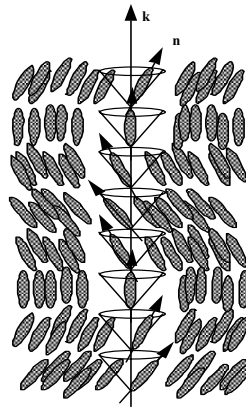


Figura 4: La fase esmético-C helicoidal.

2.4 Teoría de Cristales Líquidos Esméctico-A

2.4.1 Propiedades eléctricas

Los materiales esméctico-A forman dipolos en la presencia de un campo eléctrico, o sea son *dieléctricos*. La respuesta de un material dieléctrico a un campo aplicado se refleja en su polarización $\mathbf{P}$, el momento de dipolo por volumen. Es una medida de la separación de carga en el material. $\mathbf{P}$ es un vector; para los campos eléctricos bajos está relacionado con la tensión aplicada como se describe en Ecuación 3.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad \text{Ecuación 3}$$

siendo ϵ_0 la susceptibilidad dieléctrica de un vacío y ϵ_r la permitividad dieléctrica relativa (estrictamente hablando un tensor). Una polarización macroscópica *espontánea* (ferroelectricidad) no se puede formar en la fase esméctico-A. Tal polarización requiere simetría reducida para impedir la rotación molecular, y resultar en un medio no cero de los momentos de dipolo moleculares locales. (Utilizando argumentos de simetría en 1975 Meyer *et al.* [7] sugieron que la condición de simetría reducida se pudiera conseguir en una fase esméctico-C helicoidal.)

Referencia [8] muestra que el tensor de permitividad dieléctrico, ϵ_r se deduce así:

$$\epsilon_r = \epsilon' + i\epsilon'' \quad \text{Ecuación 4}$$

ϵ' representa el efecto combinado de la polarizabilidad molecular y los momentos dipolos permanentes. ϵ'' representa las pérdidas dieléctricas. Cuando la materia es anisótropa, como en un cristal líquido alineado, ϵ' se reemplaza por $\langle \epsilon' \rangle$, un medio “weighted” de las contribuciones perpendicular ($\epsilon_{\perp}$) y paralela ($\epsilon_{\parallel}$) a las moléculas (Ecuación 5):

$$\langle \epsilon' \rangle = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3 \quad \text{Ecuación 5}$$

$\epsilon_{\perp}$ y $\epsilon_{\parallel}$ reduzcan en valor mientras crece la frecuencia, debido a que la reorientación del dipolo se impida. En el caso de $\epsilon_{\parallel}$ esta rotación ocurre alrededor de un eje imaginario que pasa por el ancho de la molécula, y que tiene un tiempo de relajación largo. En el caso de $\epsilon_{\perp}$ se trata de una rotación sobre el eje largo de la molécula; una rotación que es más rápido (Figura 5).

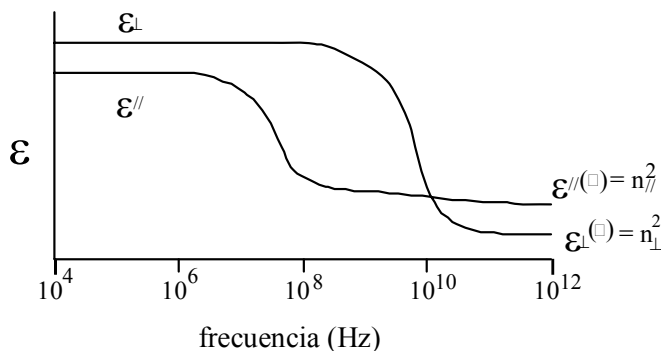


Figura 5: Comportamiento típico de la permitividad dieléctrica con tensión aplicada.

La diferencia entre $\epsilon_{\parallel}$ y $\epsilon_{\perp}$ es la anisotropía dieléctrica, $\Delta\epsilon$. Es el parámetro más importante cuando se habla de la reorientación de cristales líquidos a campos eléctricos.

2.4.2 Comportamiento en un campo eléctrico

Ha habido mucha investigación acerca del comportamiento de cristales líquidos nemáticos a campos eléctricos [5][9] Ha habido menos entusiasmo para la investigación de la reorientación de cristales líquidos esméctico-A porque su viscosidad alta resulta en tiempos de respuesta lentos. (Los materiales esméctico-A con moléculas helicoidales se pueden conmutar más rápidamente mediante "el efecto electroclínico" [10].) El proceso de reorientación en materiales esméctico-A se explica mejor a la luz del proceso de reorientación en nemáticos.

Se puede mostrar [11] que existen tres tipos de deformación elástica en cristales líquidos: derrame, torsión y curva del director (Figura 6).

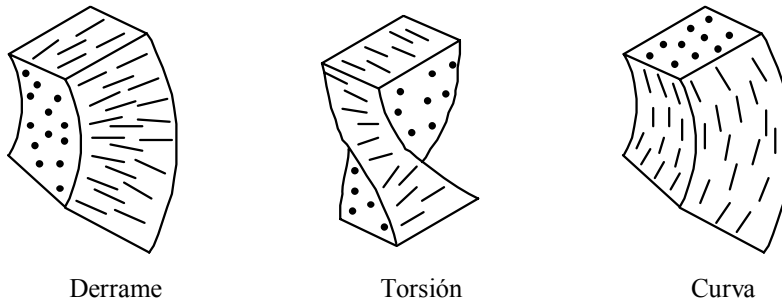


Figura 6: Deformaciones del director nemático derrame, torsión y curva..

Matemáticamente, se puede expresar estas deformaciones así:

Derrame: $\text{div } \mathbf{n} \neq 0$

Torsión: $\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n} \neq 0$

Curva: $\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n} \neq 0$

Las deformaciones derrame, curva y torsión tienen constantes elásticas k_{11} , k_{22} y k_{33} respectivamente [11] y éstos contribuyen a la energía libre como se ve en la Ecuación 6.

$$g = 1/2 \{ k_{11}(\text{div } \mathbf{n})^2 + k_{22}(\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 + k_{33}(\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n})^2 \} \quad \text{Ecuación 6}$$

En 1933, *Frederiks et al.* [12] mostraron que la energía del sistema se podría alterar con un campo magnético o eléctrico. Cuando un campo eléctrico $\mathbf{E}$. interactúa con la anisotropía de permitividad dieléctrica, $\Delta\epsilon$, el termino de energía es $-\Delta\epsilon/4\pi(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2$. Para un material de $\Delta\epsilon$ positivo, la energía es más bajo cuando $\mathbf{n}$ es paralelo a $\mathbf{E}$. Esto indica que las moléculas quieren alinearse con el campo. El efecto se conoce como una transición Frederiks y ocurre cuando el campo es lo bastante grande como para vencer las fuerzas elásticas relevantes. Para nemáticos, el campo umbral nos da la Ecuación 7 [8].

$$E_0 = \frac{\pi}{d} \sqrt{\left(\frac{4\pi k}{\Delta\epsilon} \right)} \quad \text{Ecuación 7}$$

siendo $\mathbf{d}$ el espesor de la muestra y $\mathbf{k}$ ($= k_{11} = k_{22} = k_{33}$) una constante elástica que representa todas las distorsiones. Entonces, la tensión umbral, V_{th} ($= \mathbf{E} \cdot \mathbf{d}$), es independiente del espesor. En el sistema esméctico bajo investigación hablamos de una transición Frederiks de un estado *planar* (moléculas paralelas a las caras de la celda) a un estado *homeotrópico* (moléculas perpendicular a las caras de la celda) (Figura 7).

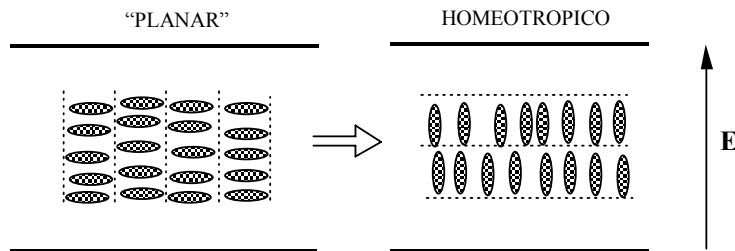


Figura 7: La transición planar-homeotrópica en un esméctico-A con anisotropía dieléctrica positiva.

En 1972 Rapini[13] calculó el efecto de un campo magnético aplicado a una muestra planar de esméctico-A con $\mathbf{n} \perp \mathbf{H}$. La teoría se puede adaptar al caso de una interacción del campo eléctrico con la anisotropía de la permitividad eléctrica (substituyendo $\Delta\chi$ y $\mathbf{H}$ por $\Delta\epsilon/4\pi$ y $\mathbf{E}$ respectivamente). El campo eléctrico hace torcer el director $\mathbf{n}$, que gire hasta que este paralelo al campo, y la energía resulta minimizada. Debajo de un campo umbral específico el anclaje de la superficie impide este movimiento. Por encima del umbral hay una transición “fantasma”, que quiere decir que la desviación es muy pequeña, aun con campos grandes (Figura 8). La razón es que la capa esméctica es virtualmente incompresible.

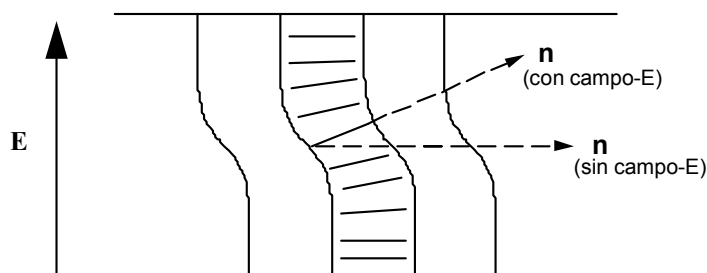


Figura 8: Una transición “fantasma” en un material esméctico-A en un campo eléctrico. Las moléculas se representan por palos.

El efecto de campos eléctricos en sistemas esméctico-A se discutió por primera vez en 1970, por Carr [14]. En el año siguiente, Tani [15] fue el primero en aplicar un campo eléctrico para convertir una celda con dominios de *cónicos focales*, a una textura homeotrópica. En los próximos años había más teorías sobre la conmutación [13][16]. En 1972, Parodi [17] propuso una teoría que incorporó la creación de defectos. Dijo que todas las moléculas en la masa se alcanzarían un estado de conmutación total dejando una estructura de defectos cerca de las superficies en una profundidad de penetración, λ , como se observa en la Figura 9.

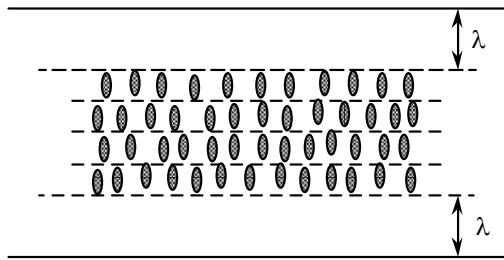


Figura 9: Estructura “quasi-homeotrópica” propuesto por Parodi.

Parodi razonó que el único defecto energicamente posible fue una red periódica de granos en la superficie (Figura 10). Por encima del campo umbral, Parodi predijo que la penetración disminuiría al aumentar el campo eléctrico porque más capas vencerían las fuerzas de la superficie.

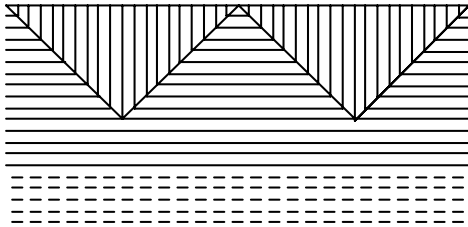


Figura 10: Una red "Parodi" de defectos.

Tales patrones de dominios se observaron por vez primera por Goscianski *et al* en 1975 [18]. Los autores comentaron que, después de aparecer el patrón de defectos, las capas centrales se inclinaron más cuando más se subió el campo aplicado, desde un ángulo inicial no-cero $\theta = \theta_c$ hasta un ángulo $\theta = 90^\circ$ en su estado final. Blinov [8] sugirió que la discrepancia entre valores teóricos y experimentales para el periodo de los defectos se debía a la presencia de galones en la fase esméctico-A (véase sección 2.4.4).

Otros estudios de esméctico-A se han hecho Yoshino *et al.* (1975), Hareng *et al.*(1975), Rout y Choudhary (1989) y Jakli y Saupe (1992). Yoshino *et al.* [19] obtuvieron tiempos de respuesta para la transmisión óptica después de aplicar un voltaje. Hareng *et al* [20] examinaron específicamente las estructuras de defectos formadas durante la conmutación. (Las estructuras de defectos mencionadas en este capítulo se describen con más detalles en el apéndice A). En celdas gruesas (de 50-100 μm) Hareng *et al.* observaron un *dominio toroidal de conos focales (TFCD)* en el centro de la muestra al aplicar el campo. El dominio creció al aumentar el campo, formando primero una red de conos focales y luego una estructura *quasi-homeotrópica*. Examinaron también celdas delgadas (10-20 μm) pero no comentaron sobre las estructuras intermedias. Los autores no observaron una red periódica del tipo Parodi, ni en las celdas gruesas ni en las delgadas.

En 1989 Rout y Choudhary,[21] investigaron una muestra planar de 50 μm . Al aplicar el campo, *conos focales parabólicos (PFCs)* se aglomeraron y luego la muestra se volvió quasi-homeotrópica. Los autores describen las texturas según una teoría sencilla basada en el trabajo de Williams y Kléman, [22] quienes propusieron la existencia de varias estructuras de defectos en

cristales líquidos esméctico-A (Figura 11).

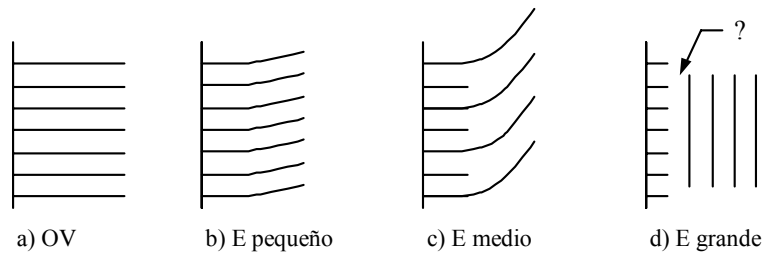


Figura 11: La transición planar-homeotrópica en un esméctico-A, propuesto por Williams & Kléman.

A campos bajos, las capas se doblan. El comportamiento está parecido a la transición fantasma de Rapini excepto que incorpora una región de capas superficiales que sigue siendo rígida. A campos medios, adelgaza la región de la superficie y las dislocaciones de borde se encuentran paralelas a los planos esmécticos. En este modelo, los defectos surgen uno independiente del otro.

En 1992, Jakli y Saupe [23] comentaron sobre el proceso de relajación observado al quitar un campo eléctrico de una muestra planar. Observan una transición del tipo Parodi de acuerdo con un artículo publicado anteriormente por Hareng *et al.* [24]. (El artículo trata de la reorientación de una estructura de cónicos focales a una estructura quasi-homeotrópica). En cuanto a la textura, comentaban que “empezó en los bordes de los dominios y se propagó en un sentido paralelo a las capas esmécticas”.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los estudios de esmécticos-A descritos en este capítulo.

Tabla 1: Resumen de los estudios de conmutación en esmécticos-A.

Referencia	Comentarios
Rapini[13]	Artículo teórico. Flexión de capas (transición fantasma) a campos bajos.
Parodi[17]	Patrón periódico de defectos (quasi-homeotrópico).
Goscianski <i>et al.</i> [18]	Artículo experimental, celdas de 20-290 μm . Red Parodi. Inclinación inicial no cero. Las capas se inclinan hacia 90° al aumentar el campo.

Referencia	Comentarios
Hareng <i>et al.</i> [20]	Artículo experimental. <u>Celdas gruesas (50-100 μm):</u> Planar $\rightarrow$ TFCDs $\rightarrow$ aumentan en tamaño $\rightarrow$ red de cónicos focales $\rightarrow$ quasi-homeotrópico <u>Celdas delgadas (10-20 μm):</u> Planar $\rightarrow$ red de cónicos focales $\rightarrow$ quasi-homeotrópico
Rout y Choudhary [21]	Experimental, celdas de 50 μm . PFCs (planar) $\rightarrow$ líneas de defectos paralelas a las capas $\rightarrow$ red no periódica de dislocaciones $\rightarrow$ elipses $\rightarrow$ TFCDs $\rightarrow$ quasi-homeotrópico
Jákli y Saupe [23]	Experimental, celdas de 5-50 μm . Planar $\rightarrow$ líneas de defecto paralelas a las capas $\rightarrow$ quasi-homeotrópico No mencionan una red periódica de defectos.

Es claro que la reorientación esméctico-A sea un área vago, con observaciones y deducciones diferentes para procesos similares. El modelo de Rapini parece obsoleto, siendo sustituido por una combinación de los modelos de Parodi y de Williams-Kléman. El trabajo de Hareng sugiere que las diferencias en parte se deben al espesor de la celda. Quizá hay que considerar también la aspereza y paralelismo de las caras de la celda así como la energía de anclaje de superficie.

Pero existe un problema más fundamental, que es que las capas esmécticas no se pueden ver microscópicamente; sólo se puede deducir la configuración donde hay defectos. Esto tiene varias implicaciones:

- Si no hay defectos o los defectos son pequeños, las capas no se pueden ver.
- Los patrones de defectos son a menudo ambiguos.

Por estas razones decidimos utilizar la técnica de difracción de rayos-X para examinar las capas esmécticas durante la reorientación.

En esta tesis enfocamos en una transición del tipo planar a homeotrópico. Varios autores describen las otras posibilidades ([10][16][25]-[34]).

2.4.3 Investigaciones electroópticas

En las investigaciones electroópticas se mide el cambio de birrefringencia con respecto al tiempo después de aplicar un voltaje a la muestra [8] La birrefringencia percibida proviene de la birrefringencia molecular y la orientación de director. Si la luz incidente es polarizada plana, la luz transmitida, en general, será polarizada elíptica.

Considere un sistema uniaxial y birrefringente. A un nivel molecular, la birrefringencia Δn es la diferencia en los índices de refracción en el sentido del eje óptico ($n_{//}$) y perpendicular a ello ($n_{\perp}$). Este valor no cambia cuando cambia la reorientación, aunque la birrefringencia percibida sí que cambia, resultando en curvas de respuesta electroópticas. En la Figura 12 la luz incidente es despolarizada, y cae sobre una muestra en la cual el director está alineada inicialmente con el eje-x.

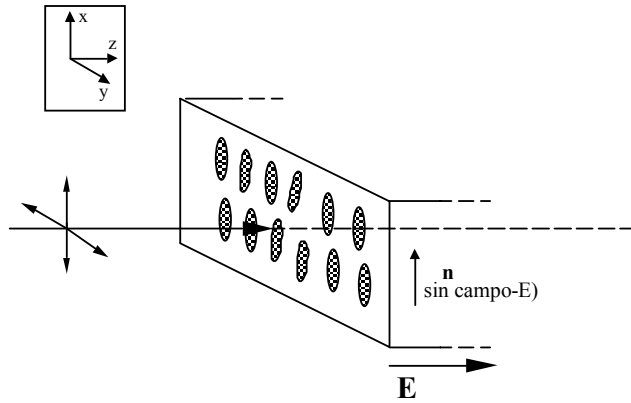


Figura 12: Situación general para discusión de la birrefringencia.

La muestra tiene birrefringencia de volumen $\Delta n' = n_e - n_o$, siendo n_e y n_o los índices de refracción del rayo extraordinario y del rayo ordinario, los cuales son polarizados en un sentido paralelo y perpendicular al eje óptico del sistema. Antes de conmutar, la birrefringencia percibida $\Delta n'$ es igual a la birrefringencia molecular, Δn . Cuando el director se gira, el eje óptico del sistema se gira y la dirección de polarización de los rayos extraordinarios y ordinarios cambia (Figura 13).

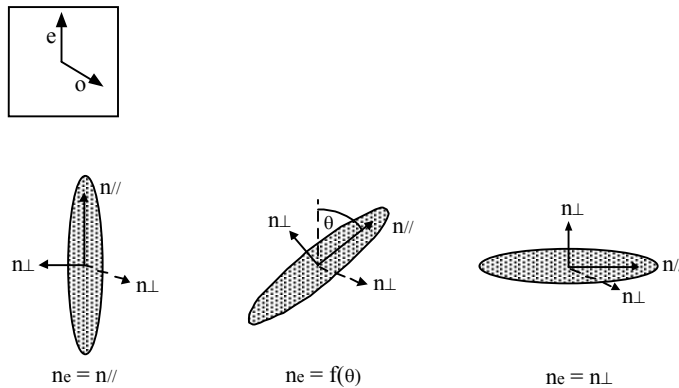


Figura 13: El cambio en el componente del índice de refracción en el sentido de polarización del rayo extraordinario. En el estado final este componente es igual al componente “o”. Esto hace que desaparezca la birrefringencia percibida.

Mientras gira la muestra el rayo-o “ve” un índice de refracción constante $n_o = n_{\perp}$. Sin embargo, el rayo-o ve una proyección en el axis-x del vector que se forma con la adición de $n_{//}$ y $n_{\perp}$. Esta proyección, n_e , empieza como $n_e = n_{//}$ y disminuye mientras conmuta la muestra, hacia $n_e = n_{\perp}$.

En otras palabras n_e es una función de la orientación del director [8] y la birrefringencia percibida cambia con ángulo, hacia un valor de cero (cuando se ha terminado la conmutación). Si el haz incidente está polarizado en el sentido “x”, el rayo-o se suprimirá y la muestra no aparecerá birrefringente. Una situación parecida ocurre si el haz incidente está polarizado en el sentido “y”. Entonces sólo se observa la birrefringencia cuando el director hace un ángulo con el de la polarización “entrante” que no es 0° o 90° .

Ahora, considere una muestra no-conmutada entre polarizadores cruzados. Los rayos-e y los rayos-o travesarán la muestra por el mismo camino, pero a velocidades distintas. Al otro lado de la muestra no estarán, en general, sincronizados en fase: la diferencia entre los caminos ópticos será $\Delta n \cdot d$, siendo d el espesor de la muestra. En este momento, la onda será polarizada en general, de forma elíptica y pasará el componente de luz que tiene el mismo sentido del analizador. La luz transmitida alcanza un máximo cuándo el director está a 45° con respecto a los polarizadores cruzados. Cuando esté aplicado un campo eléctrico a la muestra $\Delta n'$ tenderá hacia cero. En su estado final se sincronizan en fase los rayos o y e, dejando inalterada la polarización al salir de la muestra. Por lo tanto el rayo que emerge no pasará por el analizador. Se muestra una respuesta electroóptica típica en Figura 14.

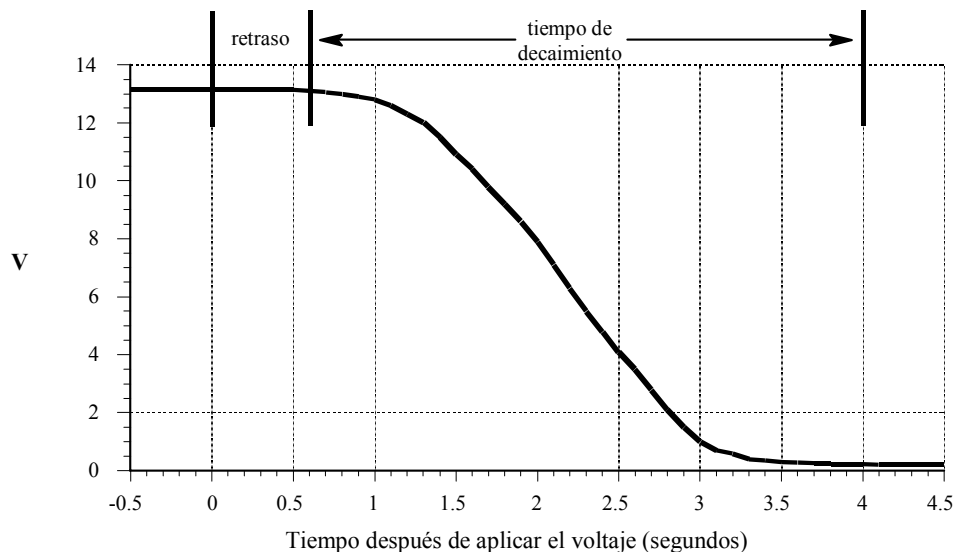


Figura 14: Curva típica de la respuesta electroóptica durante conmutación de un cristal líquido esméctico-A.

En una curva típica se podría ver un retraso entre el momento de aplicación de tensión y la primera respuesta óptica. (Que indicaría por ejemplo el “pinning” de defectos). El tiempo de decaimiento depende del movimiento del director, lo cual depende de la viscosidad y los constantes elásticas de la materia [11]. La forma de la curva representa la orientación del director con el tiempo.

Aunque los efectos de birrefringencia dominan, puede haber un aumento en intensidad de la luz transmitida porque la luz dispersada contiene una proliferación de direcciones de polarización;

una fracción de estas travesará el analizador y llegarán al detector. La respuesta final es una circunvolución de la birrefringencia y de la difusión.

Se ha observado conmutación inusual de dos etapas en sistemas poliméricos [35] Ha sido sugerido que las dos etapas son el resultado de la combinación de tiempos de respuesta diferentes para las capas y el director. **El deseo de investigar tales procesos de conmutación en sistemas no-poliméricos fue nuestra razón principal para realizar la investigación descrita en esta tesis.**

2.4.4 Estructuras “planar” de las capas esméctico-A

En 1987 Rieker *et al.* mostraron que las estructuras de galones fueran lo normal en celdas delgadas de esméctico-C [36]. Hasta entonces, se había supuesto que las moléculas en celdas planar de esméctico-C se sentían en capas perpendiculares a los lados de la celda, formando la denominada estructura de *estante* (véase sección 2.5.3.2).

Los galones se forman debido al aumento en el ángulo de tilt del director esméctico-C y la subsiguiente reducción en el espesor de las capas. Sin embargo, en una fase esméctico-A, las moléculas se colocan perpendiculares a las capas en todos momentos. No hay ninguna variación angular del tilt, y se creía por lo tanto, que las capas no podían adelgazar. Se suponía que las capas esméctico-A adoptarían la estructura de estante mostrado en Figura 15.

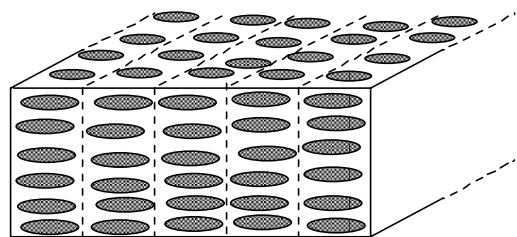


Figura 15: Estructura de estante esméctico-A.

Sin embargo, en 1989 Takinishi *et al.* [37] demostraron la existencia de galones en la fase esméctico-A. Mostraron que la formación de galones se debía a la contracción térmica de las capas [38]. Además de *defectos zigzag* (véase sección 2.5.3.3), se observaron defectos cónicos focales parabólicos (véase apéndice A) debido a la tensión local excesiva en la muestra por causa de la estructura de galones.

Más tarde Limat y Prost[39] propusieron un modelo para la formación de galones que incorporó el espesor de la celda, la temperatura, la fuerza de anclaje, los constantes elásticos y la compresibilidad de las capas. Kralj and Slukin [40] modificaron esta teoría para incorporar el parámetro de orden orientacional y el parámetro de orden esméctico.

2.5 Teoría de Cristales Líquidos Ferroeléctricos

2.5.1 Introducción.

La teoría presentada trata de materiales esméctico-C helicoidales, aunque se conocen otras fases ferroeléctricas [10]. Note por favor que en esta sección la palabra *polarización* refiere a la

polarización electrónica y no a la polarización de luz.

2.5.2 Ferroelectricidad en la fase esméctico-C helicoidal

Un material ferroeléctrico tiene una polarización espontánea aún cuando no haya un campo externo.

En una sola capa de la fase esméctico-C helicoidal, las moléculas se inclinan en un ángulo θ (conocido como el ángulo de tilt) con respecto a la normal de la capa. Si las moléculas disponen de un dipolo fijo a lo largo del eje corto de las moléculas, se puede desenrollar el hélice (usando un campo eléctrico adecuado) y producir una polarización espontánea, $\mathbf{P}$, a lo largo de la materia [10]. En tal situación, las moléculas se encuentran en la misma parte de un cono de posibles direcciones. La polarización acopla a un campo eléctrico: cuando la dirección del campo se cambia la polarización sigue el campo debido al momento de fuerza entre ella y el campo aplicado. Las moléculas conmutan en un ángulo de 2θ cuando el campo eléctrico está revesado.

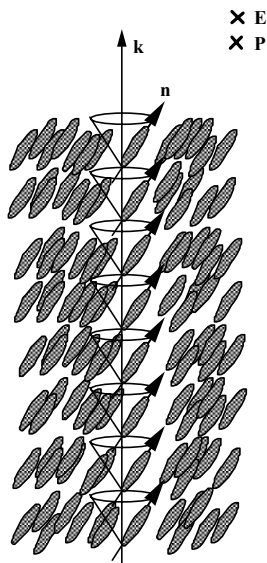


Figura 16: Supresión del hélice en la fase esméctico-C, usando un campo eléctrico. El campo E , y la polarización neto P , se dirigen en el plano perpendicular a lo del papel.

El hélice se puede desenrollar también utilizando alineación fuerte de las superficies de la celda; la resulta es un “cristal líquido ferroeléctrico estabilizado por las superficies” (*Surface Stabilised Ferroelectric Liquid Crystal, SSFLC*) [10]. Tales celdas deben ser delgadas para suprimir el hélice hasta en el centro de la celda. El espesor típico es aproximadamente la mitad del paso de rosca helicoidal, o sea $1\text{-}5\mu\text{m}$ en las muestras comercialmente disponibles. Las estructuras SSFLC generalmente adoptan o la geometría de estante o la geometría de galones, según las fases presentes en el cristal líquido y la historia térmica y eléctrica de la celda.

Hay dos ángulos de tilt: El ángulo de tilt *óptico* es el ángulo entre la normal de la capa y el eje óptico. El ángulo de tilt *molecular* es el ángulo entre la normal de la capa y el eje de la masa molecular.

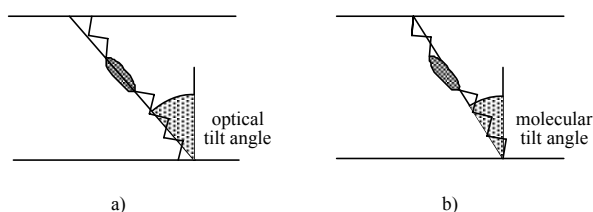


Figura 17: Los ángulos de tilt óptico (a) y molecular (b).

En esta tesis la diferencia pequeña entre el ángulo de tilt molecular y óptico es irrelevante; el termino “ángulo de tilt (θ)” será utilizado para ambos. Según la dirección de observación óptica, se podría observar un ángulo de tilt *aparente*.

A falta de fuerzas externas, el ángulo de tilt no se limita en dirección acimutal...tiene disponible un cono de posibles orientaciones de tal modo que el eje del cono es perpendicular a las capas. El ángulo de tilt θ realiza pequeñas fluctuaciones sobre su valor termodinámicamente determinado (los cambios requieren compresión o dilatación de las capas, o sea requieren mucha energía). La fluctuación se llama el modo *Soft*. Mas fácilmente, se puede incitar fluctuaciones termales en ángulo acimutal, ϕ , sobre el eje del cono. Este movimiento más grande se llama el modo *Goldstone* (Figura 18).

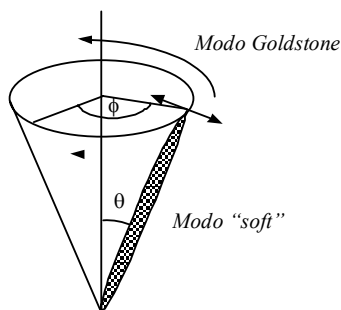


Figura 18: Fluctuaciones posibles de la fase esméctico-C.

Debido a la rotación preferida del eje largo de la molécula, la dirección de la polarización espontanea para un ángulo de tilt dado, depende de ϕ de manera que es tangencial a la base del cono al punto donde toca el director, como se muestra en Figura 19.

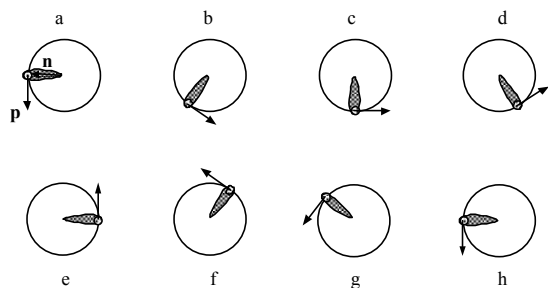


Figura 19: Proyección de la base del cono, ilustrando el acoplamiento entre la dirección de la polarización y la orientación del director (ángulo acimutal).

Entonces el director $\mathbf{n}$ y la polarización molecular unitario $\mathbf{p}$ son relacionados intrínsecamente. La relación se llama el acoplamiento $\mathbf{n-p}$.

2.5.3 Cristales líquidos ferroeléctricos estabilizados por la superficie (SSFLCs)

2.5.3.1 Introducción

En la primera demostración de una celda[41] de SSFLC, se supuso que las capas fueron perpendiculares a las caras de la celda. Tal estructura se llama “estructura de estante” (Figura 20).

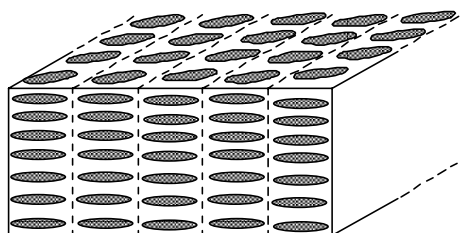


Figura 20: La estructura de estante en la fase esméctico-C chiral.

En experimentos posteriores [36] con rayos-X se volvió claro de que en la mayoría de los casos surge una estructura de galones, como se muestra en Figura 21.

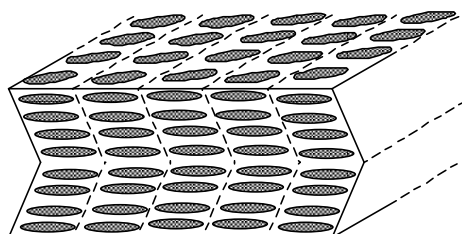


Figura 21: La estructura de galones en la fase esméctico-C chiral.

2.5.3.2 La estructura de estante de un SSFLC y su respuesta a campos eléctricos

En la configuración más sencilla, el director está en todas partes paralelo a la superficie y la polarización o es “UP” o “DOWN” como se muestra en Figura 22.

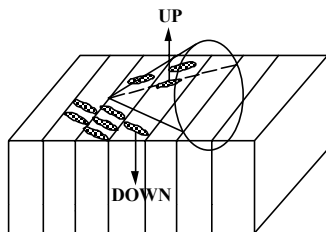


Figura 22: Configuración sencilla del director en un SSFLC con estructura de estante.

Una muestra sin conmutar presentará generalmente tantos regiones “UP” como “DOWN”

separados por paredes de dominio (Figura 23) [41], los cuales efectivamente hace girar a la pareja **n-p** en 180°.

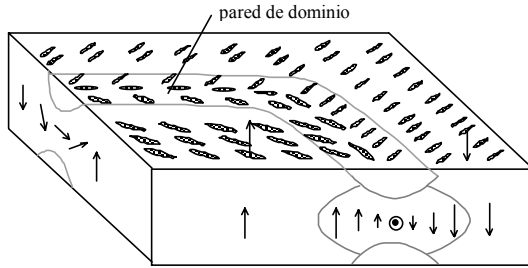


Figura 23: Regiones “UP” y “DOWN” separados por una pared de dominio. Las flechas representan la polarización. Una reducción en el tamaño de la flecha indica que gira la polarización fuera del plano vertical.

Cuando un campo eléctrico está aplicado a través de la celda para que se conmuten las moléculas hacia (por ejemplo) un estado “UP” las paredes de dominio se trasladan, reduciendo el tamaño de las regiones “DOWN”. La velocidad de la pared del dominio depende de su sentido [42]. Con valores grandes de E , se puede girar el director homogéneamente por toda la muestra, sin que sea necesario que se muevan las paredes del dominio. El tiempo de respuesta característico para la reorientación ferroeléctrico se da la ecuación 2.11.

$$\tau = \frac{\gamma}{P \cdot E} \quad \text{Ecuación 8}$$

siendo γ la viscosidad orientacional. Los tiempos de respuesta son típicamente del orden de microsegundos [10] Las interacciones polares de la superficie pueden influenciar al perfil del director dentro de la celda, dando diversas configuraciones y mecanismos complejos de conmutación [43]

2.5.3.3 La estructura de galones

El ángulo de tilt aumenta al enfriar una materia de una fase esméctico-A a una fase esméctico-C helicoidal. Esto significa que el espesor de capa, d , debe disminuir. Sin embargo, la energía de anclaje de la superficie ata fuertemente las capas superficiales, fijando su longitud. Entonces las capas giran de una manera que hace girar la normal de las capas alrededor del director, y no *vice versa*. El ángulo de tilt de las capas δ se puede relacionar al espesor de las capas esméctico-A, d_A , y el espesor de las capas esméctico-C, d_C , como se muestra en Ecuación 9 [44].

$$d_C(T) = d_A \cdot \cos(\delta(T)) \quad \text{Ecuación 9}$$

Para conservar el anclaje fuerte en *ambas* superficies de la misma capa, surge una estructura de galones (Figura 24). La estructura es normalmente simétrica aunque surgirá una estructura asimétrica si la fase de SA anterior posea inclinación [44]. En cada mitad de la estructura galón, los conos de conmutación inclinan junto con la normal a las capas. En el vértice del galón, el director puede sentarse solamente donde se solapan estos conos. Si $\delta < \theta$ hay dos posibles orientaciones del director (U y D en Figura 24). El dispositivo es de esta forma bistable. El ancho del vértice del galón es típicamente del orden de 100Å o menos. O sea es abrupto [45].

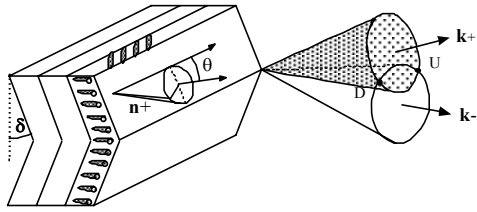


Figura 24: Orientaciones estables del director, D y U , en el vértice de la estructura de galones. En D la polarización está casi directamente hacia abajo. En U la polarización está casi hacia arriba..

Las interacciones polares fuertes de la superficie pueden resultar en varias configuraciones del director y esquemas de conmutación [10]. Figura 25 muestra por ejemplo, lo que se conoce como el *perfil triangular del director* [46]

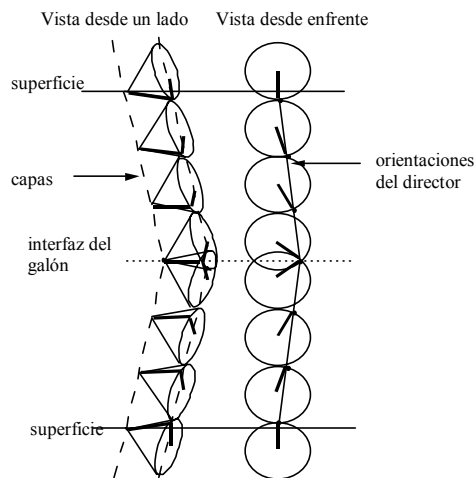


Figura 25: El perfil triangular del director desde varias perspectivas.

El sentido del galón es arbitrario—una muestra tendrá regiones de cada una. Estas regiones son separadas por el “defecto zigzag”. El defecto zigzag es claramente visible entre polarizadores cruzados al mirar desde arriba, como se muestra esquemáticamente en Figura 26.

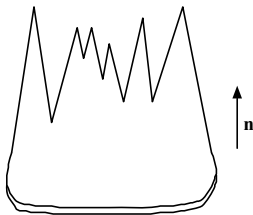


Figura 26: Esquemática de un asa formado por defectos zigzag.

El defecto se compone de un asa, dentro de lo cual la estructura de galones apunta en una dirección exclusiva. En un extremo del asa, una estructura zigzag de pared estrecho significa que los galones se apuntan en sentidos contrarios. Al otro extremo del asa, una pared amplia significa que los galones se apuntan los unos hacia los otros. Se puede eliminar defectos zigzag aplicando campos eléctricos altos.

2.5.3.4 Aplicación de campos eléctricos *BAJOS* a una estructura de galones

La palabra *BAJO* significa que el campo eléctrico es lo suficientemente alto para cambiar el director pero no las capas. Durante la reorientación, el director debe vencer la energía asociada tanto con la interfaz del galón como con las superficies.

Con campos altos (dentro del régimen *BAJO*) los directores por encima de y por debajo de la superficie pueden separar homogéneamente dejando conmutar la celda sin que sea necesario el movimiento de las paredes de dominios [10]. Los directores por encima de y por debajo de la interfaz del galón se giran alrededor del cono en direcciones opuestas. Con campos inferiores, este desacoplamiento no es posible. Los “huecos” sin embargo, pueden aparecerse cerca de defectos y extenderse de forma que las paredes de dominio empiecen a moverse dentro del plano del vértice de galón. La interfaz de galón “se conmuta” cuando pasa una pared de dominio [10].

Según las teorías recientes ([47] y [48]) la reorientación implica un movimiento de las capas (no sólo del director local), debido al acoplamiento de las capas y el director. El modelo asume que la orientación del director sigue siendo constante en la celda, siendo establecida por el vértice del galón (Figura 24). En el modelo de Hartmann, el director permanece fijado mientras se esta girando por el cono (a campos bajos). Esto lo consigue debido a un bamboleo de las capas. A girar desde un estado “UP” a un estado “DOWN”, la estructura de galones se curva, inicialmente, hacia un ángulo de tilt más grande, antes de relajarse hacia su sitio original (Figura 27). De esta manera, facilita un movimiento del director continuo. Hartmann sugirió que el cambio en ángulo de galón sería aproximadamente 1° .

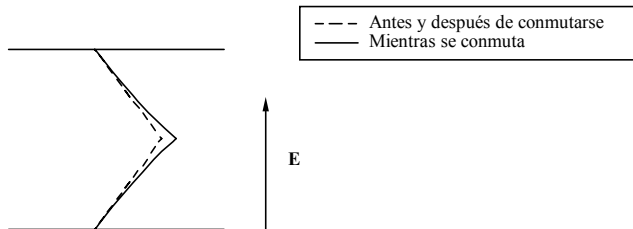


Figura 27: Moción de las capas durante conmutación ferroeléctrica.

MacGregor propuso un modelo similar [49], en el que el director no es necesariamente “planar” pero que sigue siendo inmóvil con respecto a los sustratos durante la reorientación. Giesselmann *et. al.* [48] realizaron experimentos electroópticos que se analizaron según una versión modificada del modelo Hartmann. Midieron la orientación del director dentro y fuera del plano durante el proceso de conmutación (con un campo de $1\text{V}/\mu\text{m}$). Concluyeron que el director sigue siendo inmóvil mientras las capas “se tambalean”. También confirmaron que, después del “tratamiento” con campos eléctricos altos (*E.F.T*), el director se mueve considerablemente fuera del plano durante la reorientación.

2.5.3.5 Aplicación de campos eléctricos *ALTOS* a la estructura de galones

Las primeras observaciones de movimiento de capas esmécticas, lo hicieron Johno *et al.* en 1989

[50]. Investigaron la fase anti-ferroeléctrica de MHPOBC¹. Observaron un cambio irreversible desde una estructura de galones hacia una estructura de estante, al aplicar un campo grande. El umbral para el movimiento de las capas fue de $3.5\text{V}/\mu\text{m}$ y una conversión completa a una estructura de estante se obtuvo con un campo de $9\text{V}/\mu\text{m}$ [51].

Desde entonces se han visto cambios en la estructura de capas en muchos experimentos, ([48][52]-[66]) típicamente con campos entre $6\text{V}/\mu\text{m}$ y $15\text{V}/\mu\text{m}$. El mecanismo para la deformación es el mismo “par” ferroeléctrico que causa la reorientación del director. Como se muestra en Figura 24, la polarización espontánea en una estructura de galones puede cambiarse entre un estado que es casi “UP” a otro que es casi “DOWN”. La energía electrostática de tal sistema se puede bajar más al girar el P_s . Esto se puede conseguir al girar el eje del cono, que es equivalente a hacer girar las capas. Tal rotación está impedida por la energía que se necesita para vencer los cambios de espesor de capa y por la energía de anclaje asociada con los substratos y con el vértice de galón. *Patel et. al.* [67] propusieron que se podría vencer la energía de anclaje de superficie si las capas en la superficie “se resbalaran” y volvieran a crecer a un ángulo ψ con respecto a su situación original, como muestra la Figura 28.

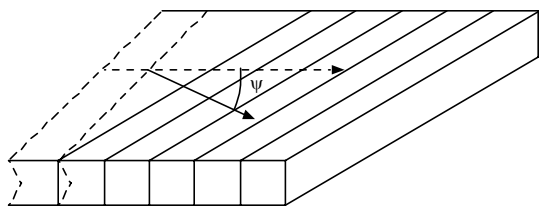


Figura 28: Cambio en la orientación de capas durante E.F.T.

El ángulo ψ aumentaría desde 0° hasta aproximadamente el ángulo de tilt, mientras la estructura interna cambiara de galón en estante. La hipótesis se confirmó por observación microscópica [53]. Se vió que el sentido (+/-) de ψ cambia al cruzar la cara de la celda, dando lugar a una estructura "galón de superficie" (Figura 29).

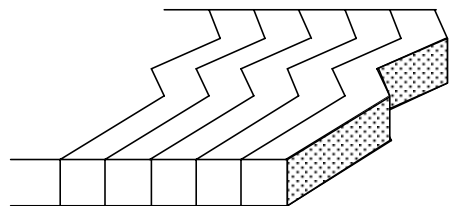


Figura 29: Una estructura de galones después de E.F.T.

(Apéndice B ayudará al lector con el texto siguiente.)

Ha habido desde entonces muchas investigaciones que usaban la difracción de rayos-X para observar cambios estructurales de este tipo [8]. Pero casi todos han sido experimentos de rocking sobre un solo eje, empleando un detector de 1D. En tales casos se orienta la muestra inicialmente para que las capas de superficie estén paralelas al eje de rocking. En solamente unos cuantos

¹4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate de phenyl (4-) [MHPOBC]

experimentos se ha llevado a cabo rocking sobre 2 ejes [54] [68]. En el caso de los experimentos de 1D las curvas de rocking “pre-E.F.T” generalmente tienen dos puntos máximos afilados, situados a aproximadamente $\pm 20^\circ$ con respecto al vector unitario perpendicular a las capas, lo cual indica la presencia de galones. Al aumentar el campo los galones desaparecen gradualmente. Los picos de la curva de rocking generalmente se vuelven más amplios y se acercan a 0° , lo cual indica que ha ocurrido una conversión a una estructura de galones obtusa y de bajo ángulo (véase por ejemplo [55]). Si el campo aplicado es lo bastante grande, surge un punto máximo céntrico en la curva de rocking, lo cual indica la formación de rasgos de tipo estante. Éstos pueden coexistir con rasgos de galón [56] o se pueden convertir en el único rasgo de difracción [50]. Típicamente, al quitar el campo, la estructura deformada se relaja reversiblemente a una estructura de galones obtusa y de bajo ángulo [55][57].

El experimento de rocking en 2 dimensiones de *Srajer et al.* dio información adicional: mostró que el vector unitario perpendicular a las capas puede cambiar, formando una estructura de galones en la superficie. Además, los puntos máximos de difracción indican que el galón de superficie es bastante afilado. La implicación para experimentos de rocking 1D es que la estructura de estante “post-E.F.T” no debería causar puntos máximos de difracción a ningún ángulo a menos que se gire la celda, una vez más, para que se vuelvan las capas superficiales paralelas al eje de rocking (vea Apéndice B). En ningún experimento 1D se había hecho. Entonces no queda claro por qué se pueden ver rasgos de tipo estante en esos experimentos. **Tuvimos la idea de utilizar un detector de rayos-X de dos dimensiones para aclarar esta cuestión.**

La característica más notable de E.F.T es el cambio de textura al ver la muestra entre polarizadores cruzados. Al aumentar el campo los defectos zigzag de la estructura de galones lentamente desaparecen y aparecen nuevos defectos [61] [62]. Los defectos contienen regiones de galón y regiones de estante, como se muestra en la Figura 30. Al aumentar el campo crecen las regiones de estante, mientras disminuyen las regiones de galón.

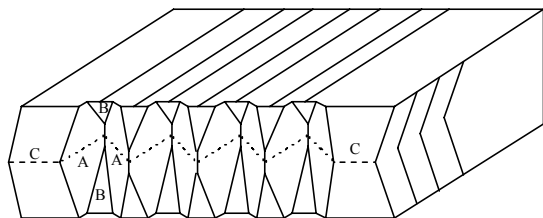


Figura 30: Un patrón de defectos debido a E.F.T. A y B son secciones de estante y de galones. C es la estructura de galones que había antes de aplicar un campo eléctrico..

Se han publicado varios artículos sobre tales estructuras ([52][63][65]-[71]). *Nagao et al.* [63] por ejemplo, mostraron que se puede controlar el ángulo de tilt óptico usando E.F.T.

Chapter 3

Teoría de Rayos-X

3.1 Intensidades de Difracción de Rayos-X

En cristales líquidos esméctico-A la distribución electrónica en una capa no es exactamente lo mismo que la distribución a lo largo de una molécula, debido al movimiento térmico. Las capas forman, aproximadamente, una onda de densidad sinusoidal a lo largo del eje normal de capa. Las intensidades de los puntos máximos meridionales indican el grado del movimiento térmico [72].

3.2 Padrones de Difracción de Rayos-X

3.2.1 Espacio recíproco y la esfera de Ewald

La esfera de Ewald se usa para determinar la difracción esperada:

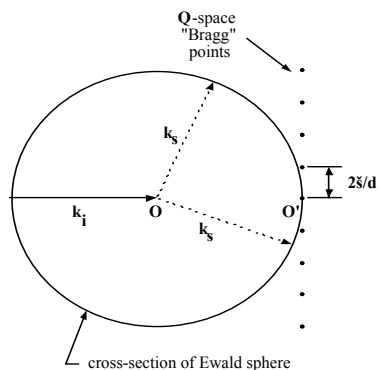


Figura 31: La esfera de Ewald. Todos los vectores-de-onda dispersadas elásticamente deben terminarse en la esfera. Esta figura muestra dos vectores de ondas.

La esfera se centra en la posición de la muestra, O, y su radio es la magnitud del vector de onda incidente (no depende de la muestra). Para la dispersión elástica, un vector de onda dispersado, k_s , debe terminar en algún sitio en la superficie de la esfera; esto significa que Q también debe hacerlo. Para un cristal unidimensional han mostrado [72] que la distribución de la intensidad difractada $I(Q)$ es una serie de manchas “Bragg”. Por lo general estas manchas no tocan la superficie de la esfera Ewald y no darán por lo tanto lugar a la difracción. Sin embargo, se puede inclinar la muestra para que el vector Q de interés aborde la esfera. La Figura 32 muestra por ejemplo, cómo se puede inclinar la muestra para que la mancha de difracción de segundo orden ($n=2$) aparezca. El acto de inclinar la muestra así se conoce como “rocking” (véase el apéndice B).

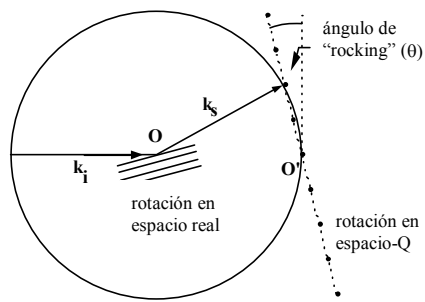


Figura 32: “Rocking” para obtener manchas de difracción.

Si la periodicidad es la suficientemente grande las manchas de difracción a bajos ángulos “ven” la esfera Ewald como si fuera un plano. De esta forma la tocarán sin la necesidad de hacer rocking.

La Ley de Bragg

La trigonometría sencilla aplicado a la Figura 32 demuestra que;

$$|Q| = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin(\phi/2) \quad \text{Ecuación 10}$$

La sustitución en Ecuación 10 nos da la condición para obtener interferencia de un cristal 1D, la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad \text{Ecuación 11}$$

($\phi/2$ se conozca también como el ángulo de Bragg, θ_B).

También es conveniente usar el modelo de reflexión. En el modelo (Figura 33) los rayos-X golpean las capas paralelas lo cual resulta en la dispersión de Bragg solamente cuando el ángulo de dispersión sea un ángulo Bragg. Además, el ángulo de incidencia debe ser igual a este ángulo. Esto se conoce como la condición Bragg.

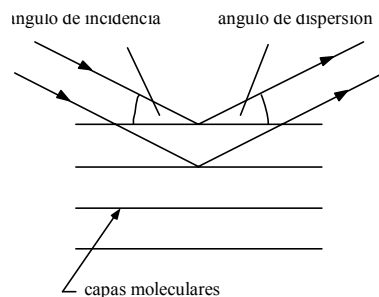


Figura 33: Difracción de Bragg.

3.2.2 Patrones de difracción para sistemas distintos

Se presenta una revisión esquemática en la siguiente página. La distancia r (y por lo tanto $I(Q)$) se mide en sólo una dirección.

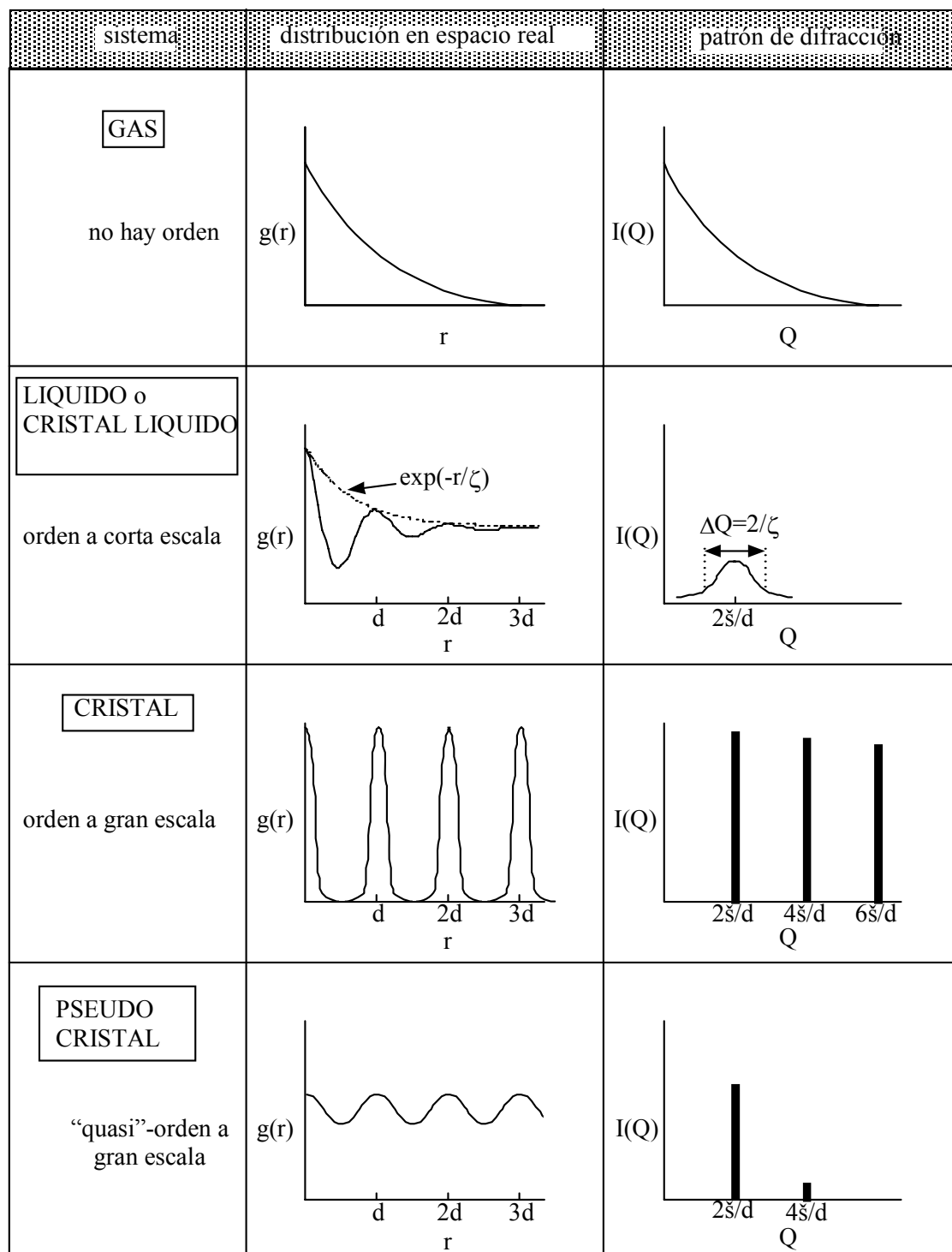


Figura 34: Los patrones de difracción para sistemas distintos. ζ es la distancia de correlación posicional.

Un cristal líquido esméctico tiene “quasi” orden a gran escala como se muestra en la Figura 35.

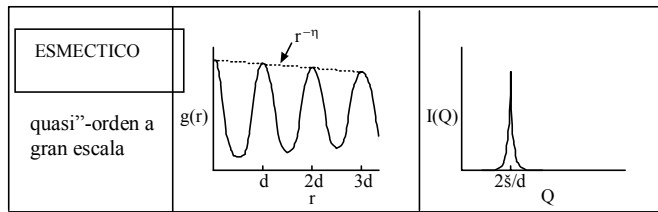


Figura 35: Orden a gran escala en un cristal líquido esméctico. η depende de la temperatura y las propiedades elásticas de la materia..

3.2.3 Difracción de cristales líquidos alineados

3.2.3.1 Difracción de cristales líquidos nemáticos

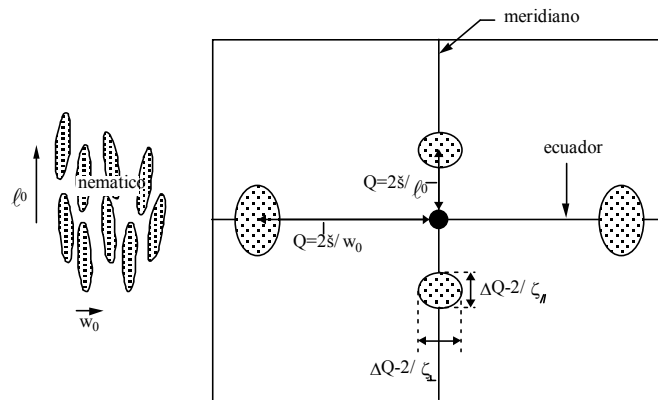


Figura 36: El patrón de difracción para un cristal líquido nemático alineado.

La figura muestra el patrón de difracción que se obtiene con una fase nemática alineada. Las manchas a ángulos bajos en el eje “meridiano” son resultado de la separación “extremo a extremo” de las moléculas. Los centros de estas manchas se encuentran en $Q = 2\pi/l_0$, siendo l_0 la longitud molecular. Las manchas de ángulo alto en el eje “ecuatorial” son resultado de la separación “lado a lado” de las moléculas. Los centros de estas manchas se encuentran en $Q = 2\pi/w_0$, siendo w_0 la anchura molecular. En realidad es habitual ver patrones como lo de la Figura 37.

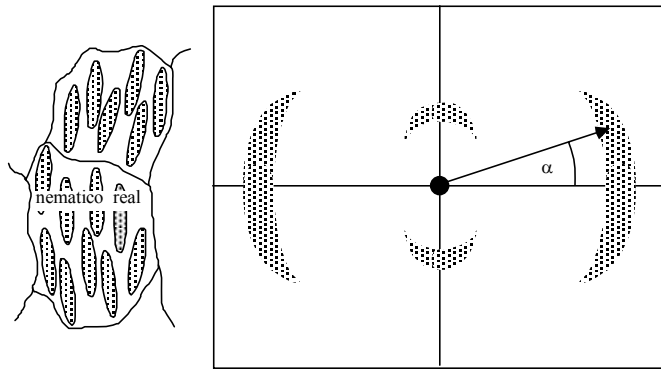


Figura 37: El patrón de difracción para un cristal líquido nemático alineado no ideal.

La difusión de las manchas se relaciona con el orden orientacional y con la proliferación de directores en una muestra de muchos dominios.

3.2.3.2 Difracción de cristales líquidos esméctico-A

Al enfriar un nemático alineado desde la fase nemática a la fase esméctico-A las manchas meridionales se agudizan y se forman en puntos de Bragg a las posiciones de $Q = 2\pi/l_0$ (Figura 38).

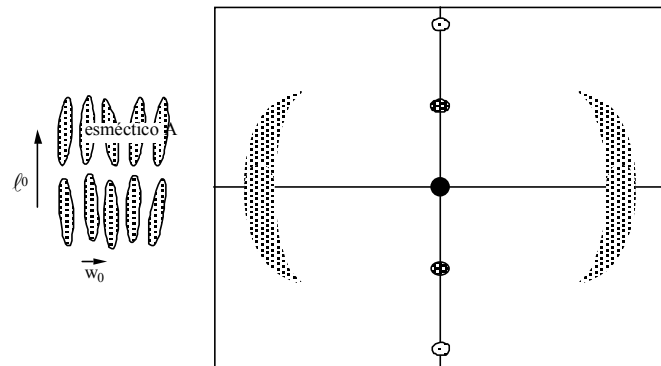


Figura 38: El patrón de difracción para un cristal líquido esméctico-A alineado. En la práctica sólo hay manchas al inclinar la muestra..

La trigonometría sencilla (Ecuación 11) permite uno deducir la distancia entre capas. Al hacer “rocking” se obtiene información sobre la geometría de las capas.

3.2.3.3 Difracción de cristales líquidos esméctico-C

La geometría de una fase esméctico-C alineada depende del mecanismo de alineación. Se muestran las posibilidades en la Figura 39.

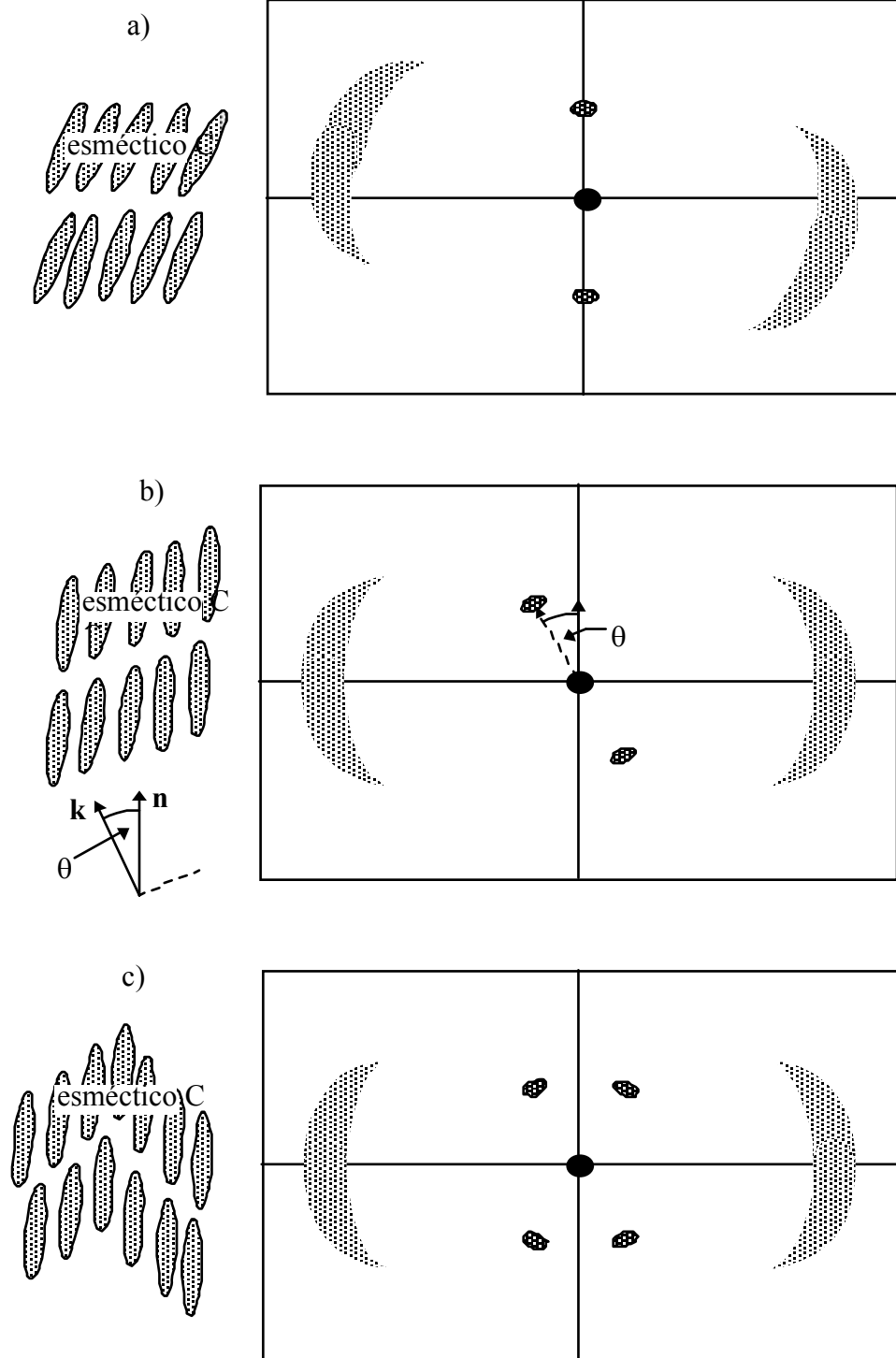


Figura 39: Configuraciones de esméctico-C y los patrones de difracción correspondientes. Se muestra en (b) el ángulo de tilt θ .

3.3 Propiedades de la Radiación Sincrotrón

La radiación sincrotrón se produce al acelerar cargos hasta velocidades relativísticas. Es un efecto clásico muy conocido [75]. Al aumentar la velocidad del cargo la radiación sólo se emite hacia delante (Figura 40).

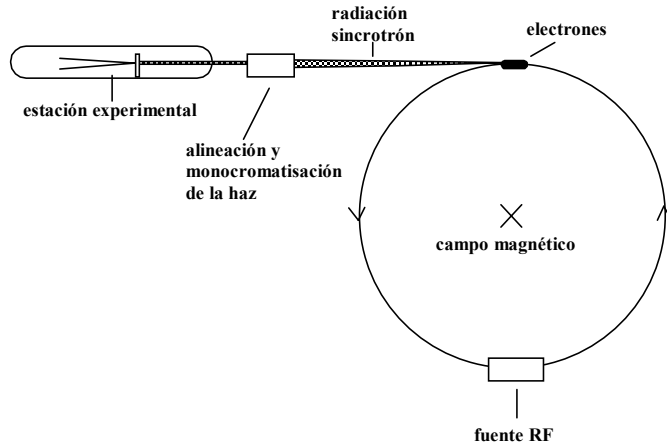


Figura 40: Producción de la radiación de sincrotrón.

Véase [76] para información suplementaria.

El trabajo presentado en esta tesis se realizó en la estación experimental de Daresbury 2.1. La Estación 2.1 está dedicada a la difracción de rayos-X a bajo ángulo y resuelta en tiempo; el haz tiene las propiedades siguientes: [77]

- i) Longitud de Onda: $1.54\text{\AA}$. ($\Delta\lambda/\lambda$ de $\Delta \leq 0.03$).
- ii) Flujo de fotones: 5×10^{11} fotones/s
- iii) Tamaño de mancha en la muestra: nominalmente 1mm (vertical) por 5mm (horizontal).
- iv) Divergencia: depende de la colimación y el enfoque (típicamente 1mrad horizontalmente y 0.2mrad verticalmente).
- v) Polarización: casi polarizado 100% en el plano de la órbita.

Chapter 4

Experimentos con Cristales Líquidos Esméctico-A

4.1 Introducción

El objetivo de los experimentos con cristales líquidos esméctico-A fue un análisis cualitativo del proceso de conmutación de una estructura planar a una estructura homeotrópica usando campos eléctricos. El estudio se compuso de experimentos de rocking con rayos-X y experimentos electroópticos complementarios.

4.2 El Cristal Líquido bajo Investigación

El requisito principal del cristal líquido fue la presencia de anisotropía dieléctrica positiva dentro de un sistema no polimérico. Se seleccionó S3 porque estaba diseñado específicamente para su uso en pantallas — es esméctico-A a temperatura ambiente pero tiene una fase nemática para alinearse fácilmente. S3 es el nombre comercial de un material fabricado por Merck-BDH Ltd [78]. La compañía no está dispuesta a divulgar detalles de la composición química. S3 posee la secuencia de fases siguiente:

$$S_A \xrightarrow{54.5^\circ C} N \xrightarrow{59^\circ C} I$$

4.3 Diseño de la Celda

Se diseñaron las celdas tanto para su uso en los experimentos de rayos-X como para su uso en los experimentos electroópticos.

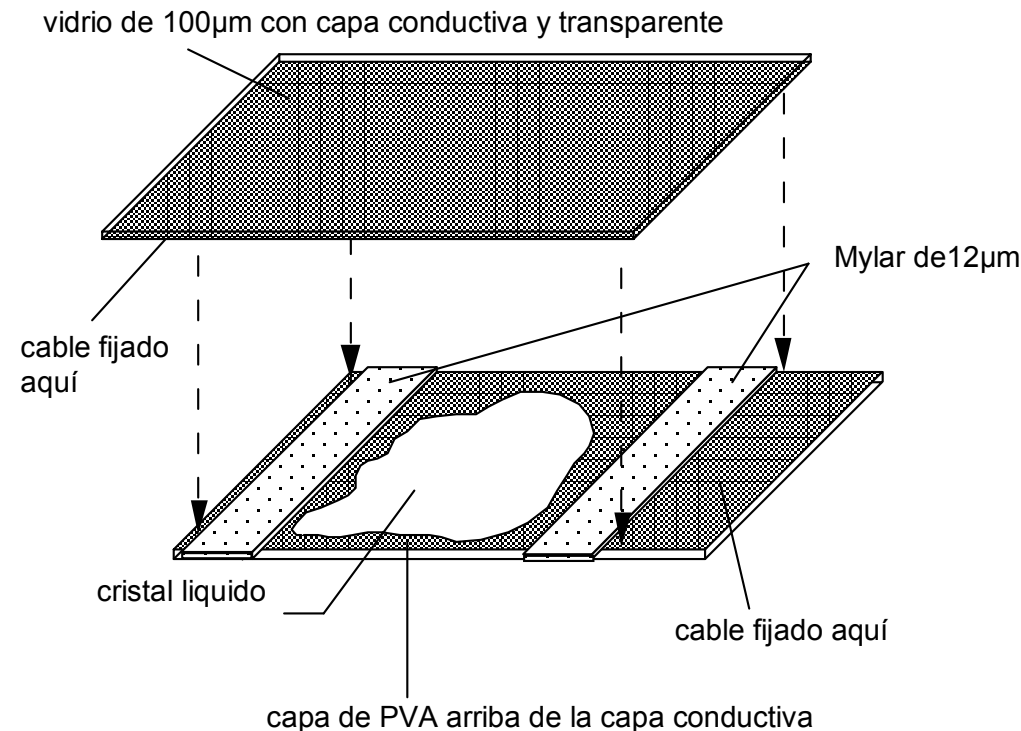


Figura 41: El diseño de la celda.

Alineación

La alineación planar se consiguió aplicando un agente químico a los substratos. El agente consiste de un 1% (por peso) solución de poli-vinylalcohol (PVA) en agua destilada. La alineación del director planar unidireccional se consiguió frotando el PVA depositado en una dirección única con un cepillo fino [79]. El espesor máximo de cristal líquido que se puede alinear es típicamente $\sim 20\mu\text{m}$ en la fase esméctica.

Espesor de la celda

Utilizando un micrómetro digital de precisión, se calculó que el espesor de cristal líquido era de $15\mu\text{m}$ ($+1\mu\text{m}$ / $-1.25\mu\text{m}$). (El error es asimétrico por la compresión de la celda durante la medición).

4.4 Experimento Estático: Determinación de la Estructura Inicial

4.4.1 Introducción

Antes de aplicar campos eléctricos a la celda, la estructura inicial de las capas se examinó. Muchos de los métodos utilizados en este experimento se usaron también en los otros experimentos realizados.

4.4.2 El Equipo

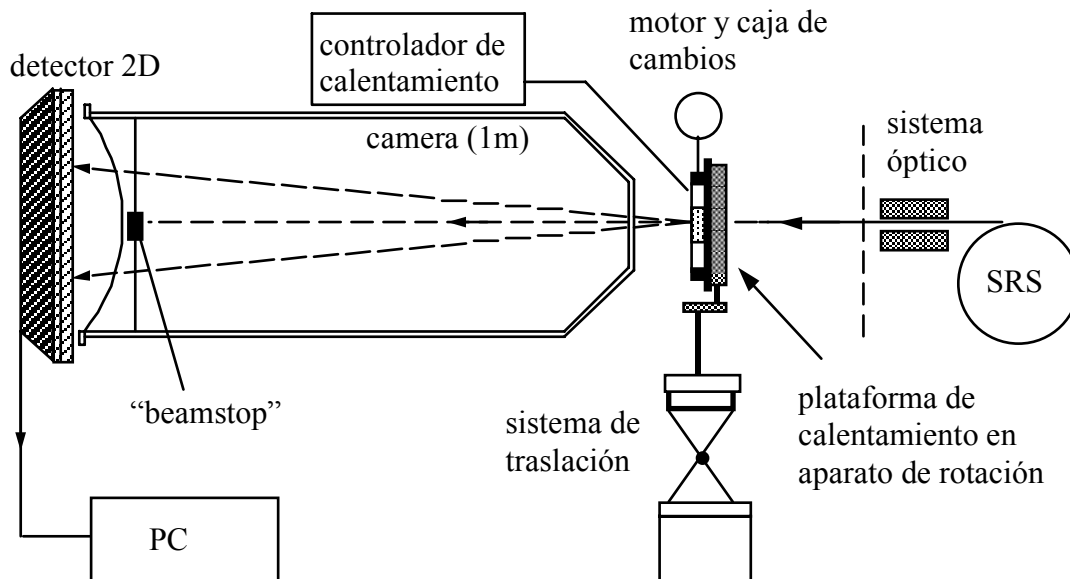


Figura 42: Equipo para hacer "rocking"

El haz de rayos-X de $1.54\text{\AA}$ (véase también sección 3.3) entra la cámara experimental a través de una cámara de iones (no mostrada en la Figura 42). La cámara de iones se usa para calcular la intensidad de la radiación incidente. Entonces pasa el haz a través del agujero en el fondo de la plataforma de calentamiento en la cual se encuentra sujeta la muestra. Los haces dispersados atraviesan una cámara evacuada de 1m para llegar a un detector de área (de forma contador proporcional de múltiples líneas). El detector tiene una resolución espacial de $\sim 0.5\text{ mm}$ [77]. Se almacena cada suceso de ionización como un número de 4 bytes en una red de 512×512 que corresponde a la cara de detector. El tiempo total de colección es programable desde $10\mu\text{s}$ hasta varias horas. El usuario puede especificar hasta 120 intervalos de tiempo. Se utiliza un ordenador para programar el generador de intervalos de tiempo (T.F.G) y para enviar pulsos sincronizados de T.T.L (véase sección 5.5.2). Se trasladan los datos acumulados a una estación de trabajo SUN vía una conexión Ethernet, donde se guardan.

La celda de cristal líquido se calienta en una plataforma de calentamiento (“hotstage”) tipo Linkam THMS 600, la cual ha sido modificado para su uso con rayos-X [87]. Se puede colocar cualquier parte de la celda sobre el agujero en el bloque de calentamiento. La muestra se puede calentar hasta 600°C . La temperatura de la muestra se regula utilizando la unidad de control Linkam TMS91 con una exactitud relativa de 0.1°C .

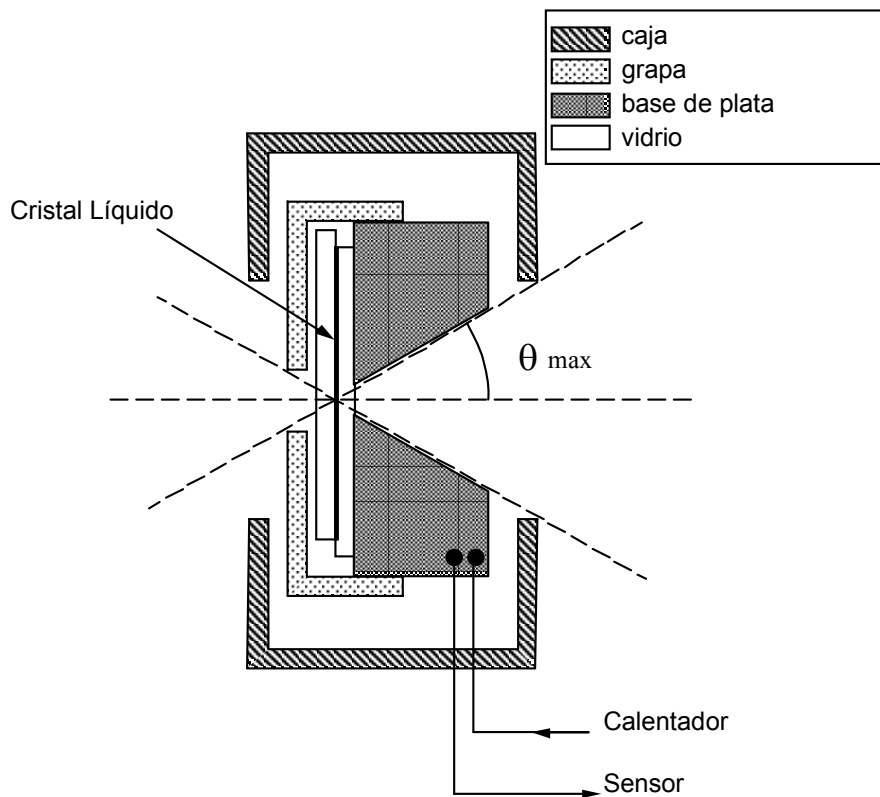


Figura 43: El “hotstage” con la muestra. θ_{max} es el ángulo máximo de rotación posible..

La plataforma de calentamiento se sitúa en una cuna, la cuál se puede girar alrededor del eje del haz (Figura 44). La cuna se controla con una caja de cambios (25:1) que acopla con un motor de pasos (“stepper motor” RS 440/442). El sistema de motor hace posible girar la celda sobre un eje

vertical. El motor se pone en marcha desde un PC. El software permite uno mover la celda hasta un ángulo especificado. El software se desarrolló el autor. El tamaño del intervalo es 1.8° , que significa una resolución global en el ángulo de rocking de $1.8 \div 25 = 0.072^\circ$.

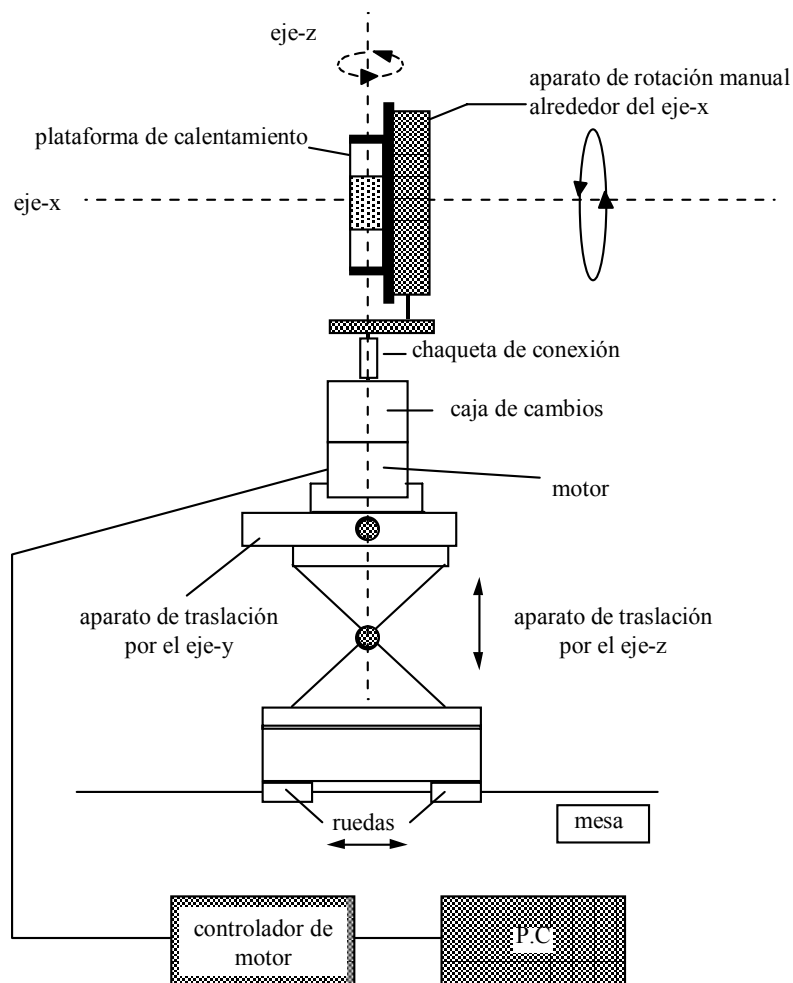


Figura 44: Equipo de posicionamiento. El eje Y sale del plano del papel.

4.4.3 Alineación del equipo

El tamaño del haz fue de $\sim 1\text{mm} \times \sim 1\text{mm}$. El equipo de posicionamiento (una plataforma y un gato) se ajustó para que el agujero del bloque de calentamiento fuera concéntrico con el camino del haz de rayos-X (comprobado con “papel verde”).

4.4.4 El experimento

Primero, se realizaron experimentos de rocking de rayos-X para investigar la estructura antes de aplicar campos eléctricos. Los experimentos se llevaron a cabo a diversas temperaturas desde la fase nemática hacia abajo.

Una región bien alineada de la muestra se colocó sobre el agujero en el bloque de calentamiento

y se orientó para que la perpendicular a las capas (k) se dirigiera aproximadamente paralela al eje y (Figura 44). El ángulo de rocking 0° se definió como el ángulo a lo cual la cara de la celda estaba perpendicular al haz de rayos-X.

El equipo se giró hasta esta posición (0°). La precisión en alinear la plataforma de calentamiento se estimó como $\pm 1^\circ$. Además había una precisión de $\pm 2^\circ$ en identificar el ángulo de la muestra con respecto a la plataforma de calentamiento (debido al adhesivo). Entonces el error sistemático total en el ángulo de rocking fue de $\pm 3^\circ$.

Se llevaba a cabo ajustes para que la dirección de la perpendicular a las capas coincidiera con el eje de detector horizontal (véase sección 3.2 y apéndice B).

La muestra se calentó en la fase nemática y luego se enfrió lentamente hasta 54.5°C , justo dentro de la fase esmética. La muestra se giró a -11° y una exposición de rayos-X de 30 segundos se realizó. Luego la celda se giró, en intervalos de 1° , hasta $+12^\circ$ — se tomó una exposición de 30 segundos en cada intervalo. El proceso se repitió a diversas temperaturas hasta 30.5°C (de 54.5°C a 50.5°C en intervalos de 1°C , entonces de 50.5°C a 30.5°C en intervalos de 5°C). Los intervalos angulares grandes fueron suficientes para hacer un análisis cualitativo dentro del tiempo alocado para el experimento. (La resolución en ángulo fue de 0.5° , en comparación con una posible resolución de 0.072° .)

Se utilizó una muestra de colágeno para calibrar posiciones en el detector en términos del espaciado estructural. A temperatura ambiente el colágeno tiene un espaciado laminar de $670\text{\AA}$ [88]. La celda de cristal líquido se retiró del equipo. La muestra de colágeno se puso en la misma posición y se orientó para que las manchas de difracción fueran horizontales. Se realizó una exposición de rayos-X de 10 minutos. El patrón de difracción se grabó y se utilizó para calibrar el detector (véase sección 4.4.5).

Unas partes del detector son más sensibles que otras, entonces se realizó una calibración de la “respuesta del detector”: una pequeña fuente radiactiva se puso en un marco a 50cm de la cara del detector. El patrón de radiación se registró durante dos horas y se utilizó para calibrar el detector (véase sección 4.4.5).

4.4.5 Tratamiento de datos

4.4.5.1 *Proceso computacional*

El procesamiento de datos se compuso de analizar los archivos bidimensionales y cualesquiera archivos unidimensionales subsiguientes (integración 1D etc.). El análisis en 2D se realizó con software hecho de casa (desarrollado por el autor). El análisis en 1D se realizó con el programa Origin de MicroCal Software Inc [89]. Se muestra una imagen 2D típica en la Figura 45.

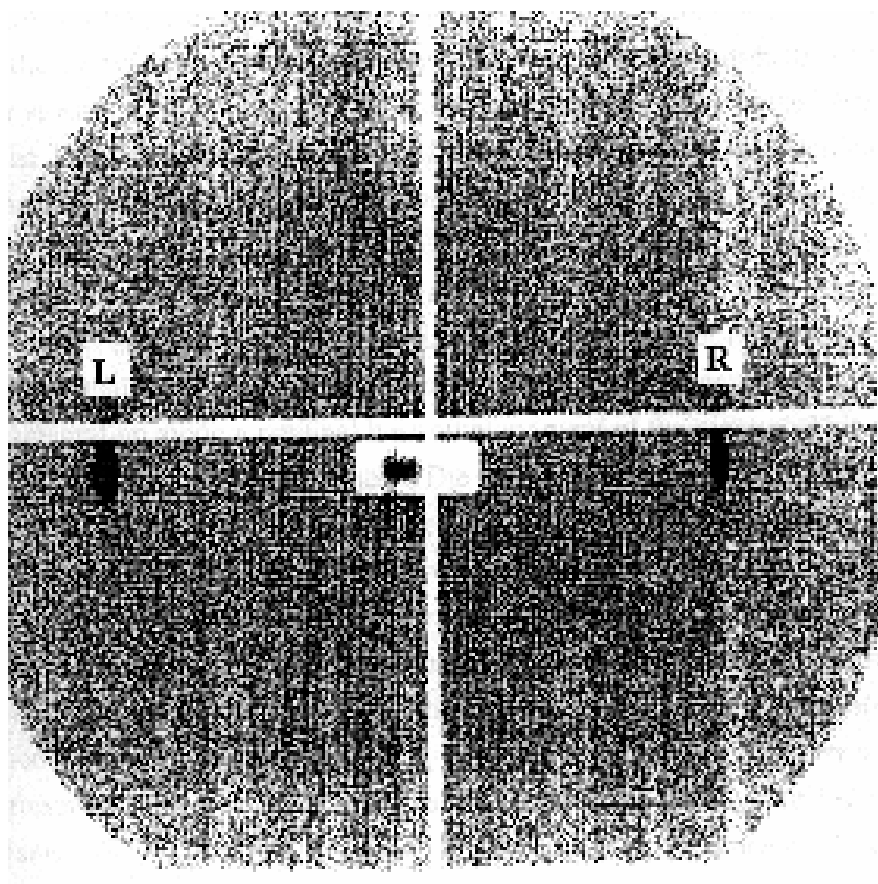


Figura 45: Una imagen 2D típica.

El rectángulo céntrico es el contorno del plomo usado para parar el haz principal—el “beamstop”. (El beamstop no corresponde necesariamente al centro exacto del detector.) Las rayas que pasan por el centro del detector son rasgos “virtuales” del sistema T.A.C (sección 4.4.2.)

El impreso muestra dos manchas de difracción, L y R, en el ecuador. Las manchas corresponden a difracción desde ambos lados de capas diferentes. Se pueden ver simultáneamente a causa de la alta mosaicidad de la muestra. Las curvas de rocking son las mismas por ambas manchas, pero desplazadas por 2θ . De esta forma, fue solamente necesario de observar una de las manchas (L o R) para formar una curva completa de rocking.

Se dividió cada archivo de datos por la calibración de respuesta del detector y las tiras de T.A.C se quitaron.

4.4.5.2 Obtener las curvas de rocking

Una curva de rocking indica el número de capas que satisfacen la condición Bragg para cada ángulo de la celda con respecto al haz incidente. Se seleccionó la mancha de difracción A. La intensidad total difractada se obtuvo añadiéndose (integrándose) la intensidad dentro de una “caja” predefinida.

La intensidad total de difracción se tramó contra el ángulo de la celda para obtener una curva de rocking. La curva final se normalizó como se describe en sección 4.4.5.4 .

4.4.5.3 Obtener la distancia entre capas

Para obtener la distancia entre capas había tres pasos: En primer lugar, se realizó una integración vertical sobre un segmento horizontal estrecho para obtener un perfil de difracción 1D. En segundo lugar, el centro del punto máximo del perfil 1D se determinó en términos de píxeles. En tercer lugar, el archivo de calibración de colágeno se utilizó para convertir este valor en la distancia entre capas.

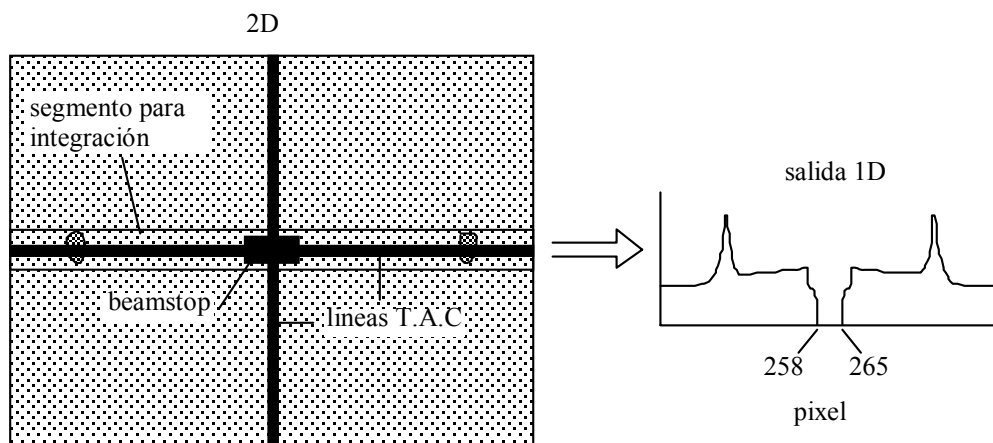


Figura 46: Obtener un gráfico de la integración vertical 1D.

Existen distintos métodos para definir el centro del pico [91]. El método seleccionado se consistió en encontrar el centro de área del punto máximo. Este método funciona bien cuando los puntos máximos de intensidad son poco definidos, como era el caso. Considere el punto máximo de abajo.

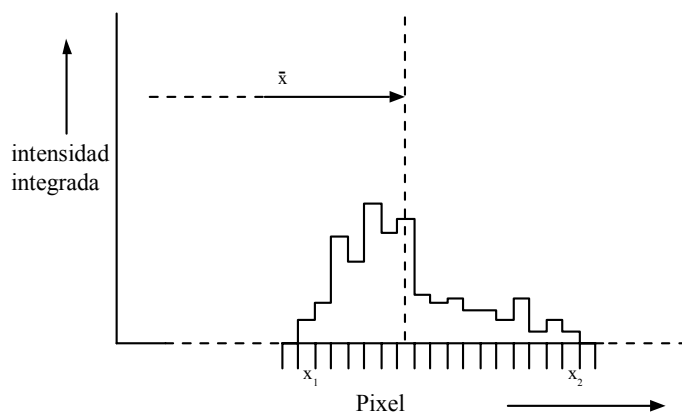


Figura 47: Determinación del centro del pico utilizando el técnico de centro de área.

$\bar{X}+1$ = centro del pico en píxeles. $\mathbf{DI}$ = intensidad de rayos-X en un solo pixel. $\mathbf{M\bar{i}}$ = intensidad total abajo del punto máximo (el área total). El centro del pico nos lo da la fórmula de centro de área:

$$\bar{x} = \frac{\sum x \cdot dI}{I} \equiv \frac{\sum x \cdot dI}{\sum dI}$$

Ecuación 12

El cálculo se realiza utilizando valores de x de $x=x_1$ a $x=x_2$.

La Figura 48 muestra la integración vertical para colágeno (datos brutos). Los primeros órdenes de difracción se ocultan por el beamstop. El pico que corresponde al orden 9 se puede identificar fácilmente [88].

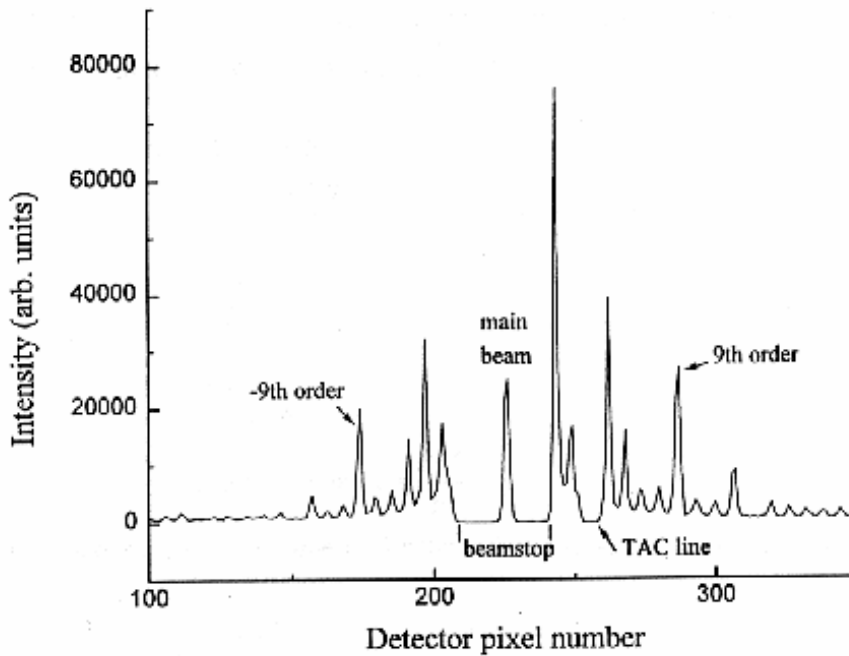


Figura 48: La integración vertical para una muestra de colágeno.

Considere la difracción de ángulo bajo del orden “ n ” y “ $-n$ ” para colágeno, como se muestra la Figura 49 (líneas de T.A.C quitadas).

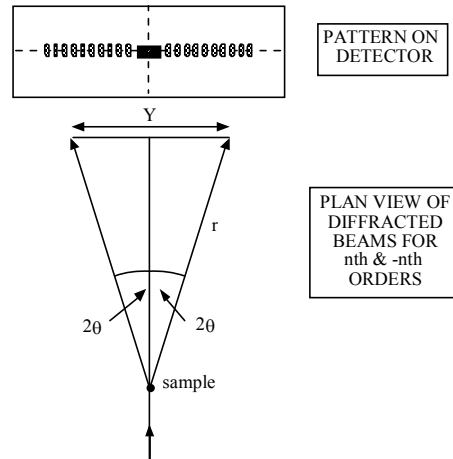


Figura 49: Calibrar la distancia entre capas utilizando el patrón de difracción para colágeno.

θ es el ángulo de Bragg. Y es la distancia, medida en el detector, entre las manchas de difracción (calculadas en pixeles). Ahora, según la Ecuación 11, podemos decir:

$$n\lambda = 2.d.\sin\theta$$

$$= 2.d.\frac{\sin 2\theta}{2} \quad (\text{ángulos pequeños})$$

$$= \frac{d.Y}{2.r}$$

Ecuación 13

Por lo tanto $r = \frac{d.Y}{n} / 2\lambda$

$$= a/2\lambda, \text{ siendo } a \equiv \frac{d.Y}{n}$$

Ecuación 14

Ahora, considere la misma geometría por los haces difractados por el cristal líquido:

$$n'\lambda = \frac{d'.Y'}{2r'}$$

Ecuación 15

Para ángulos pequeños $r \approx r'$, así que:

$$n'\lambda = \frac{d'.Y'}{2r'}$$

$$= \frac{d'.Y'.2\lambda}{2a}$$

Ecuación 16

Por lo tanto $\frac{n'}{d'} = \frac{Y'}{a}$

Ecuación 17

$$d' = \frac{n'.a}{Y'}$$

Ecuación 18

Ahora, seleccionamos nominalmente los puntos máximos del orden 9 para colágeno. La diferencia en pixeles, Y, fueron 113 pixeles. El espaciado de las laminas de colágeno es 670Å.

Por lo tanto $a = \frac{670 \times 10^{-10}}{9} \times 113 = 8412 \times 10^{-10} (m.pixels)$

Y la difracción del cristal líquido es de primero orden, así que:

$$d' = \frac{8412}{Y'} \text{ Å}$$

Ecuación 19

4.4.5.3.1 Error en la distancia entre capas

El error en la distancia entre capas se calcula usando Ecuación 19. El error absoluto se determina de los errores en a y en Y' . El error relativo se determina solamente por el error en Y' .

Error relativo:

Error estimado en identificar el centro del pico = +/-0.25 pixeles. Saber Y' implica encontrar los centros de dos puntos máximos, entonces el error en Y' es +/-0.5 pixeles. Para ~35Å esto significa un error de +/-0.2% = +/-0.07Å.

Error absoluto:

a) Error en a .

La suposición de estar en el régimen de ángulos pequeños tiene un error insignificante. El error en a por lo tanto iguala el error en Y (para colágeno) = +/- 0.5/113 = +/- un 0.45%.

b) Error en Y' = +/-0.2%, tal como se muestre arriba.

El error absoluto era entonces aproximadamente un 0.5%. Para ~35Å esto significa un error de +/- 0.0175Å.

4.4.5.4 Normalización de la intensidad de la curva de rocking

Por ser experimentos cualitativos, muchos de los factores de corrección habituales en experimentos con rayos-X no se necesitaron aplicar [90].

Sin embargo fue necesario aplicar un factor de corrección para compensar por el cambio de intensidad debido al ángulo de rocking (+/-30°). Y también fue necesario quitar la contribución

de la radiación de fondo. Los procedimientos de normalización se discuten en las siguientes secciones.

4.4.5.4.1 Reducción de la radiación de fondo

La radiación de fondo contribuye a la dispersión de Bragg coherente, como se muestra en la Figura 50.

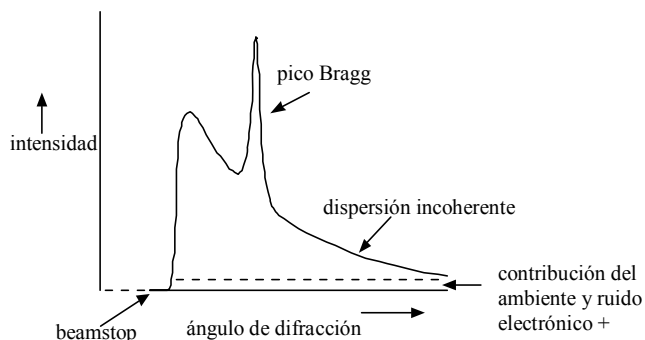


Figura 50: La radiación de fondo en un experimento de difracción.

A una primera aproximación, el fondo debajo del punto máximo disminuye linealmente. La intensidad media se calculó para los 10 canales de detector a cada lado del pico (Figura 51). El promedio de las dos medias iguala la intensidad media por abajo del punto máximo. Este valor se multiplicó por el número total de canales abajo del punto máximo. El resultado se restó de la intensidad integrada del pico.

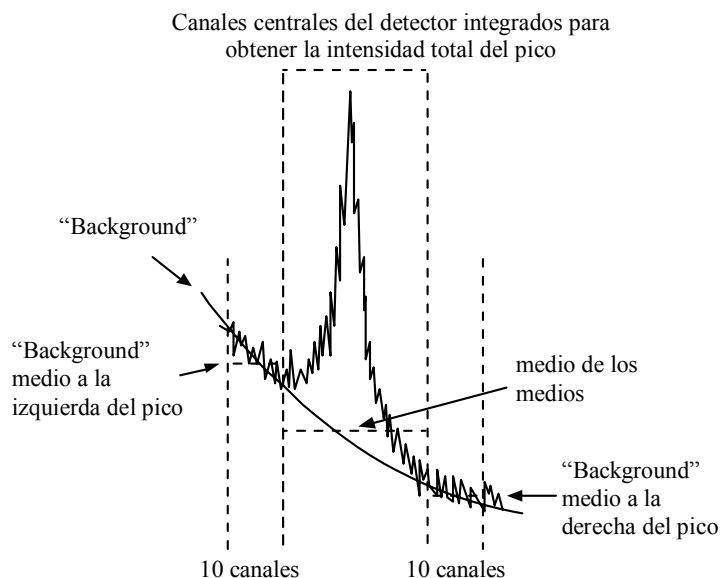


Figura 51: Cálculo de la radiación de fondo.

4.4.5.4.2 Intensidad del haz incidente.

Se normalizó cada curva de rocking para compensar por los cambios en la intensidad del haz incidente. Esto consistía en dividir la intensidad difractada por el valor correspondiente obtenido de la cámara de iones.

4.4.5.4.3 Cambios en la absorción con ángulo de rocking.

La radiación incidente que alcanza el cristal líquido se atenúa el primer sustrato de vidrio. La radiación difractada se atenúa el segundo sustrato de vidrio. La atenuación total depende del ángulo de la celda relativa al haz.

La longitud del camino para el haz incidente dentro del primer sustrato de vidrio (r) nos lo da la Ecuación 20:

$$r = \frac{x}{\cos \delta} \quad \text{Ecuación 20}$$

siendo x el espesor de vidrio y δ el ángulo de rocking de la celda. La intensidad relativa del haz (A) después de atravesar la distancia r nos lo da la Ecuación 21:

$$A = \exp(-\mu \cdot r) \quad \text{Ecuación 21}$$

El coeficiente de absorción linear para el vidrio (μ) se determinó en otro experimento ([90]). Era de $\sim 136 \text{ cm}^{-1}$.

El factor de normalización final es A^2 . Este valor se calcula para cada ángulo de rocking. La intensidad difractada en cada ángulo se divide por A^2 .

4.4.5.4.4 Cambios en el volumen “activo” del cristal líquido con ángulo de rocking

Como la celda se gira a ángulos diferentes, pasan los rayos-X a través de espesores diferentes de cristal líquido. El factor R , relaciona la intensidad difractada en un ángulo de rocking δ con la intensidad difractada en 0° ([90].)

$$R = \frac{I_D(\delta = \delta)}{I_D(\delta = 0)} = \frac{\cos \theta \cdot [e^{-\mu \cdot t / \cos(\theta - \delta)} - e^{-\mu \cdot t / \cos(\theta + \delta)}]}{\mu \cdot t \cdot e^{-\mu \cdot t / \cos \theta} \{ [\cos(\theta - \delta) / \cos(\theta + \delta)] - 1 \}} \quad \text{Ecuación 22}$$

siendo I_D la intensidad difractada, θ el ángulo de Bragg y t el espesor del cristal líquido. R se calcula para cada ángulo de rocking. El coeficiente de absorción linear para el cristal líquido (μ) nos lo da el fabricante—es de 4.1 cm^{-1} . La intensidad en cada ángulo está dividida entonces por R . (E.g. para $\theta = 1.5^\circ$, $t = 15 \mu\text{m}$ y $\delta = 30^\circ$, $R = 1.14$).

4.4.6 Resultados

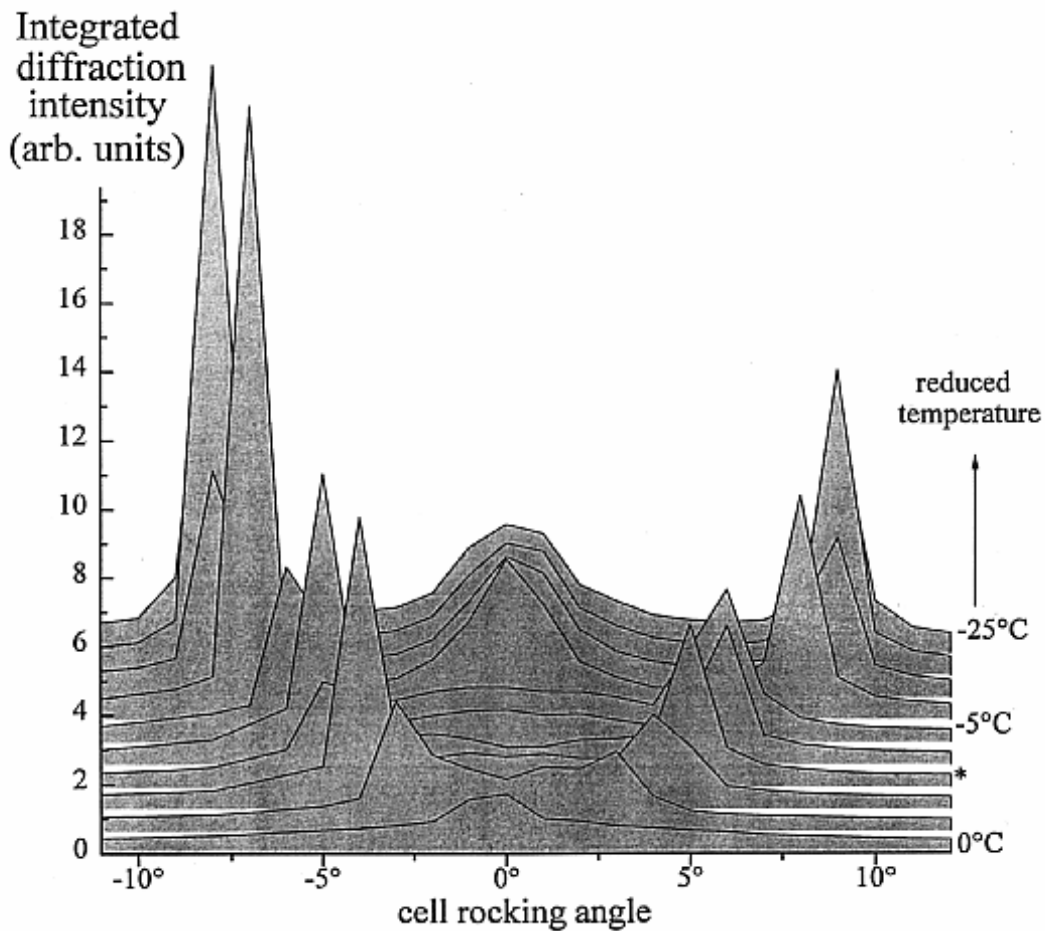


Figura 52: Curvas de rocking de rayos-X normalizadas con temperatura, para la celda esméctico-A.

La estructura de estante surge en la transición de la fase nemática a la fase esméctico-A. Al enfriar la muestra el punto máximo se desintegra en dos picos, lo cual indica que se ha formado una estructura de galones. Los puntos máximos se apartan mientras cae la temperatura. Esta acción se debe al aumento en el ángulo de galón. La estructura inicial de capas antes de conmutación (véase sección 4.5) se muestra en la curva de rocking de 51.5°C (temperatura reducida = 3°C). Surge un punto máximo céntrico entre las temperaturas reducidas -5°C y -10°C. Este pico central coexiste con los picos de la estructura de galones, indicando que hay una estructura mixta del tipo galón/estante (véase Apéndice B). La estructura forma cuando los ángulos del galón se encuentran entre 6° y 7.5°. (Probablemente se forma para vencer la tensión causada por el aumento en el derrame del director en el vértice del galón). Mientras se baja la temperatura reducida desde -10°C hasta -15°C, la sección de estante aumenta un poco en tamaño y el ángulo de galón alcanza ~8.5°. No se vieron cambios estructurales al enfriar la muestra más. O sea, el ángulo de galón permaneció constante en ~8.5°.

Las alturas máximas de los picos cambian de forma notable de una temperatura al siguiente y de

un brazo del galón al otro. La razón es el intervalo grande en el ángulo de rocking (1°) — no es posible de deducir si la estructura de galones es simétrica o asimétrica. A falta de un mecanismo obvio para explicar la asimetría, parece probable que la celda posea una estructura de galones *simétrica*. El cambio de estructura al enfriar se muestra en la Figura 53.

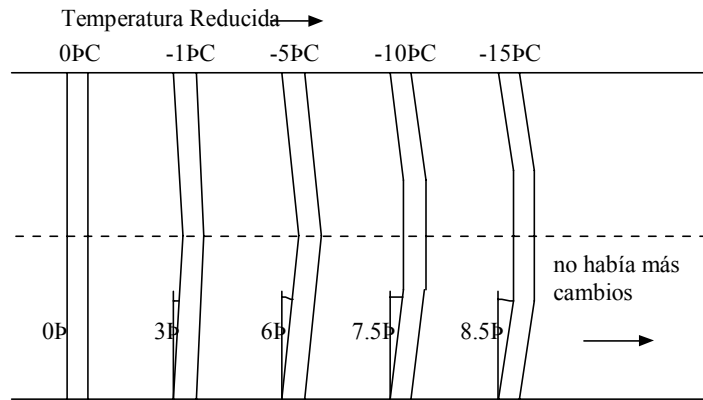


Figura 53: Una ilustración proporcional de la estructura en la celda con temperatura.

El siguiente paso fue comprobar que la formación de galones se debía a una reducción en el espesor de capas. La hipótesis se comprobó usando la Ecuación 9, que se redefinió así:

$$D(T) = d(S-N) \cdot \cos(\delta(T))$$

Ecuación 23

siendo $d(T)$ el espesor de capas por debajo de la temperatura de transición, $d(S-N)$ el espesor de capas a la temperatura de transición y $\delta(T)$ el ángulo de galón.

Las distancias entre capas se midieron como se describe en la sección 4.4.5.3 (ecuación de Bragg). La distancia entre capas a la temperatura de transición de S_A-N se denota $d(S-N)$ (Ecuación 23). Las distancias entre capas $d(T)$ se calcularon como respecto a la temperatura utilizando la Ecuación 23. Los ángulos del galón $\delta(T)$ se midieron usando la Figura 52. La Figura 54 muestra las distancias medidas usando cada método. Las distancias calculadas por cada método son parecidas (dando en cuenta el error experimental), lo cual indica la veracidad de la Ecuación 23. O sea, los galones forman precisamente porque la distancia entre capas disminuye al bajar la temperatura. Para las distancias calculadas con la ecuación de Bragg, las barras de error se determinaron en sección 4.4.5.3.1. Para las distancias calculadas usando el ángulo de galones, las barras de error tienen su origen en el error en determinar el ángulo ($\pm 0.5^\circ$).

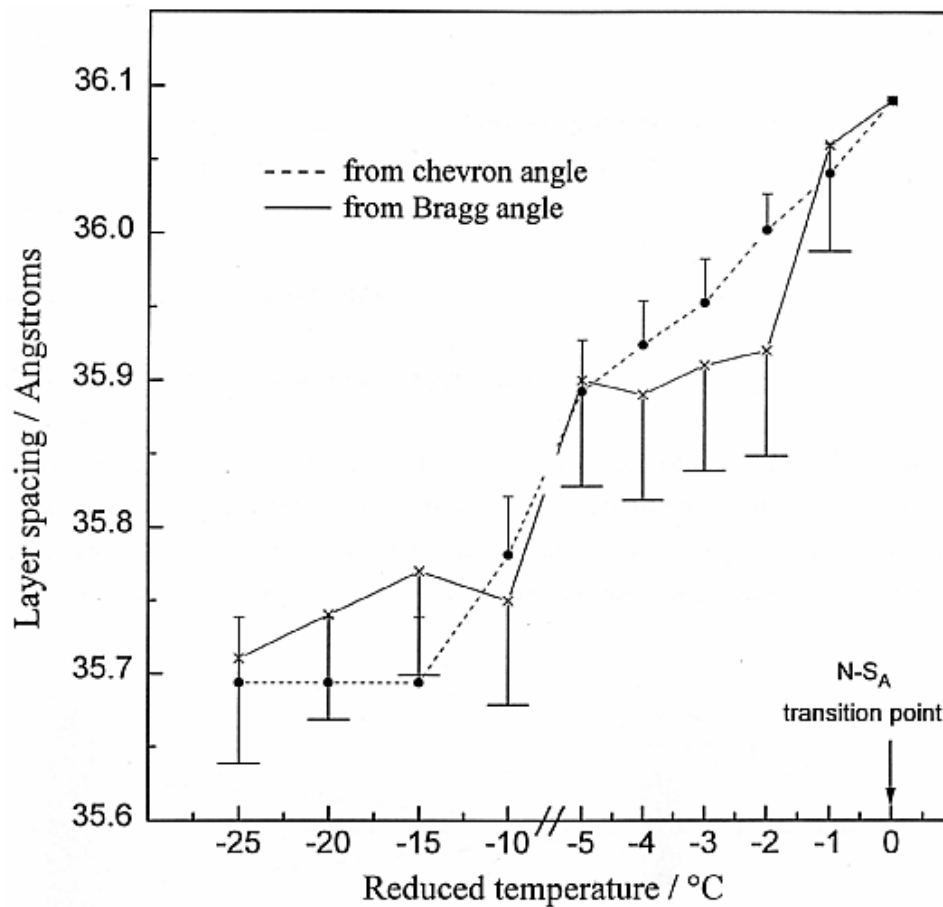


Figura 54: Distancias entre capas con temperatura. Calculadas utilizando la ecuación de galón y la ecuación de Bragg. Para hacer el gráfico más claro la barra del error negativa se ha omitido del gráfico del ángulo de galón y la barra de error positiva se ha omitido del gráfico del ángulo de Bragg.

4.5 Experimento Esméctico-A Dinámico: Comportamiento de las Capas Durante la Reorientación

4.5.1 Introducción

El experimento dinámico se componía de:

- i) Un experimento de rayos-X para observar el comportamiento de las capas durante la reorientación.
- ii) Fotografías y experimentos electroópticos para determinar las características ópticas

4.5.2 El Equipo

El equipo es básicamente lo mismo de lo que se usó para determinar la estructura inicial de las capas (véase Figura 42 y sección 4.4.2). Las únicas adiciones son el uso de múltiples periodos de tiempo ("timeframes") del detector y equipamiento para generar campos eléctricos.

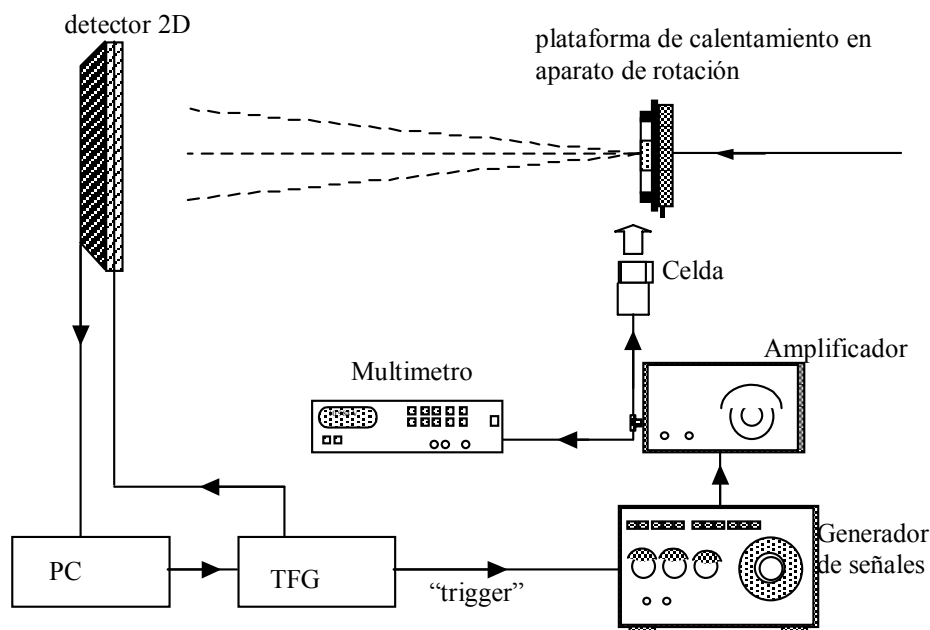


Figura 55: Equipo adicional utilizado en el experimento “dinámico” de rocking de rayos-X.

4.5.3 Experimento con rayos-X

Se registraron patrones de difracción en intervalos de 0.5 segundos durante un periodo de 10 segundos.

Se seleccionó la temperatura 51.5°C, que fue 3°C por debajo de la temperatura de la transición de esméctico-A a nemática. Se aplicó una tensión de 30Vr.m.s 1kHz (sinusoidal) a la muestra utilizando un generador de señales y un amplificador de tensión. La tensión se midió utilizando un multi-metro. El generador de señales se activó al recibir una señal externa de 5V T.T.L desde el Generador de Intervalos de Tiempo (T.F.G). De esta manera se sincronizó la aplicación de campo eléctrico a la muestra con los intervalos de detección (Figura 56).

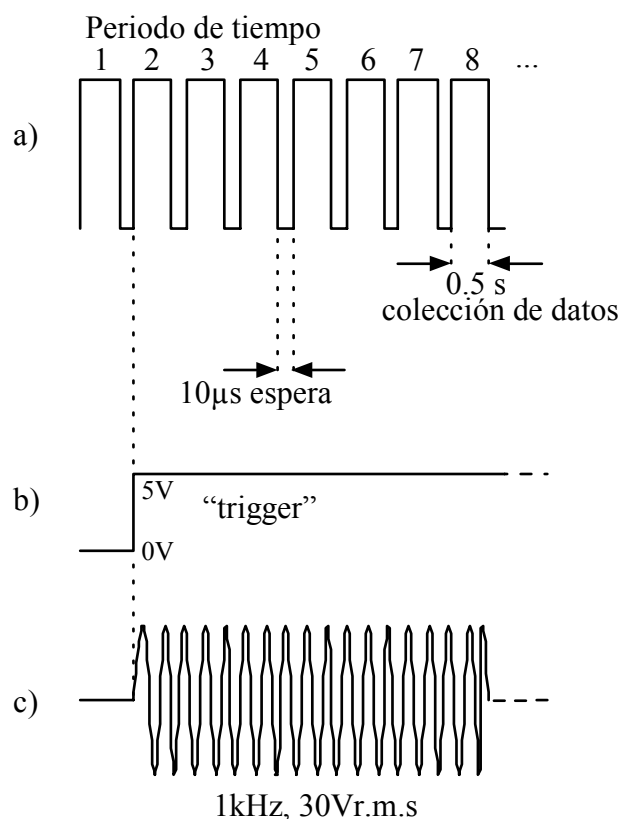


Figura 56: a) Intervalos para la colección de datos. (Los periodos de espera contribuyen solamente 0.2ms. al tiempo total). b) Pulso “trigger”. c) Señal eléctrica aplicada a la celda.

Primero se alineó la muestra, enfriándola desde la fase nemática hasta 51.5°C. Entonces, la celda se giró a -20°. El haz de rayos-X se encendió. El programa de T.F.G se empezó para aplicar el campo eléctrico a la muestra y grabar las figuras de difracción. Los datos se guardaron. La muestra se realineó térmicamente. El ángulo de rocking se cambió a -18°. El experimento se repitió a intervalos angulares de 2°, hasta +20°. Se seleccionó una de las manchas de difracción en el detector para analizarla. La intensidad integrada se determinó para cada intervalo de tiempo y para cada ángulo de rocking. Luego se reunieron las curvas de rocking para cada intervalo de tiempo de 0.5 segundos.

4.5.4 Resultados de los Experimentos con Rayos-X

La posición de la mancha de difracción en el detector quedó sin moverse durante el experimento. O sea no había cambios de distancia entre las capas durante la reorientación.

La figura siguiente muestra las curvas normalizadas de rocking para cada intervalo de tiempo de 0.5 segundos durante la reorientación.

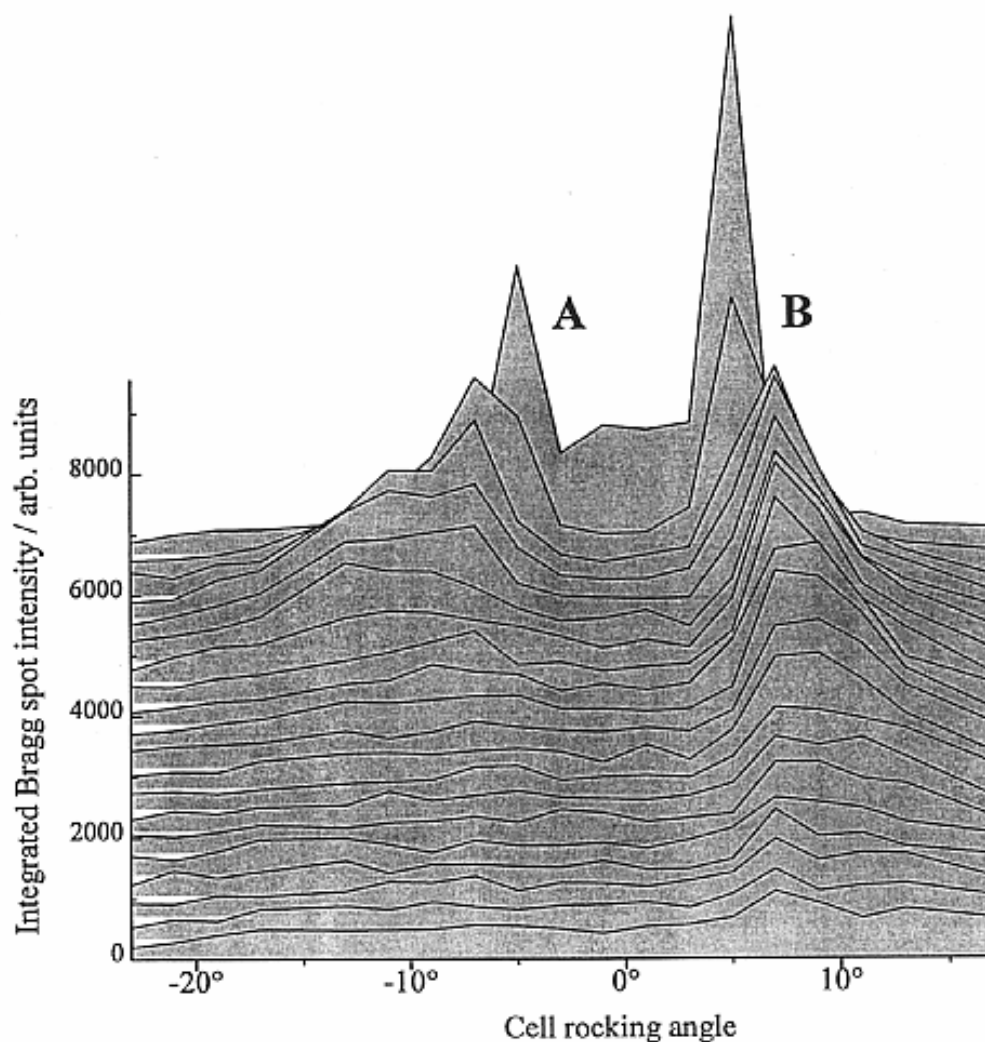


Figura 57: Curvas normalizadas de rocking para cada intervalo durante la reorientación

Picos A y B son relacionados a cada brazo de la estructura de galones. El hecho de que las alturas originales son distintas no quiere decir necesariamente que existe una estructura asimétrica (véase sección 4.4.6). La persistencia de los puntos máximos con tiempo indica que, hasta un cierto grado, las capas siguen siendo intactas durante la reorientación. El desplazamiento angular en posición máxima indica que los dos brazos de la estructura de galones giran en direcciones opuestas durante la reorientación, cada uno hacia la pared más cercana (Figura 58). Esto se esperaba porque las moléculas siguen el camino más fácil. Un movimiento así solamente es posible o si las capas se fracturan en la interfaz del galón o si se forma un galón asimétrico (Figura 58b).

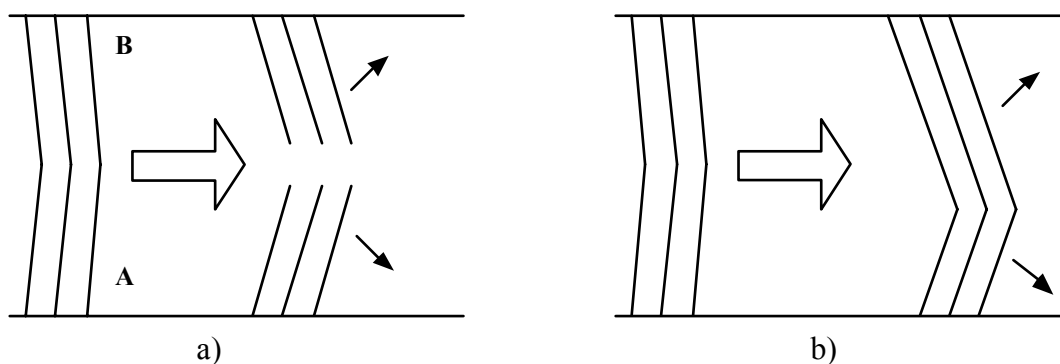


Figura 58: Situaciones posibles durante la reorientación esméctico-A: a) fractura b) formación de una estructura asimétrica.

La Figura 57 también demuestra que las capas B giran más lentamente que las capas A. La Figura 59 muestra la posición angular del centro de cada pico con respecto al tiempo.

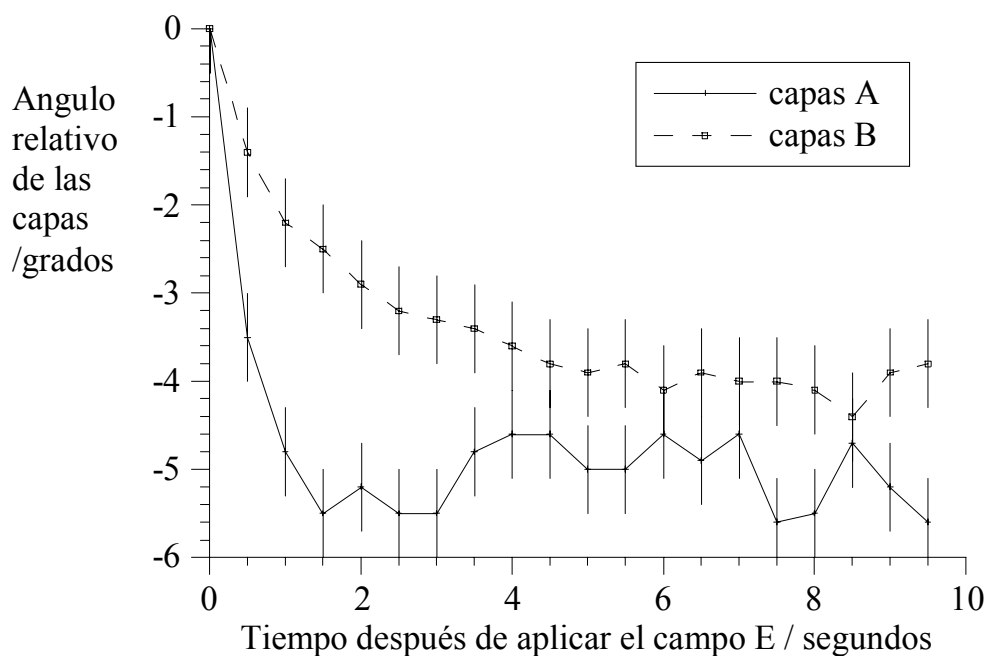


Figura 59: La rotación de los brazos de la estructura de galones durante la reorientación esméctico-A.

El centro del pico A mueve aproximadamente unos 5° en los primeros dos segundos y luego se queda allí.. Durante el mismo tiempo el centro del pico B mueve aproximadamente unos 3° y sigue moviéndose lentamente hasta la conclusión del experimento.

Figura 57 también demuestra un aumento en la distribución angular de rayas difractadas. Esto corresponde a un aumento en la distribución de orientaciones de las capas.

Aunque la mayoría de las capas mueven en unos 4 grados, otras mueven mucho más. La Figura 60, por ejemplo, muestra el cambio en intensidad de difracción integrada con tiempo para un ángulo de rocking de -16° . La figura demuestra que una parte de las capas (del brazo A) mueven en $\sim -14^\circ$ (-16° menos (-2°)), después de unos segundos.

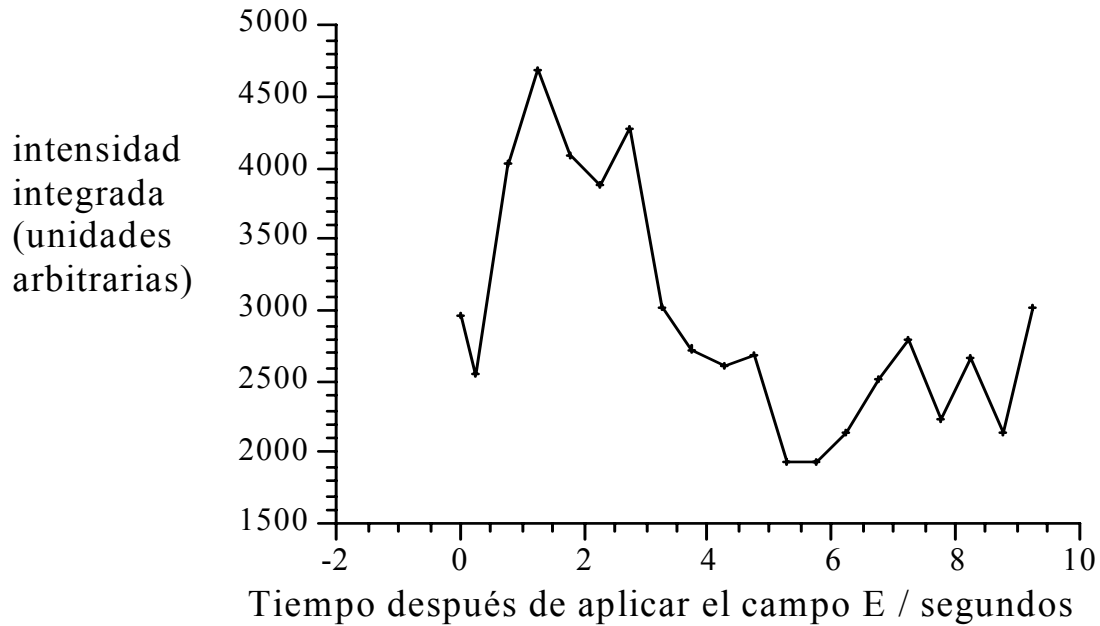


Figura 60: La intensidad integrada de la mancha de difracción con respecto al ángulo de rocking de la celda -16° .

La Figura 61 muestra el cambio de la intensidad integrada de cada pico con respecto al tiempo.

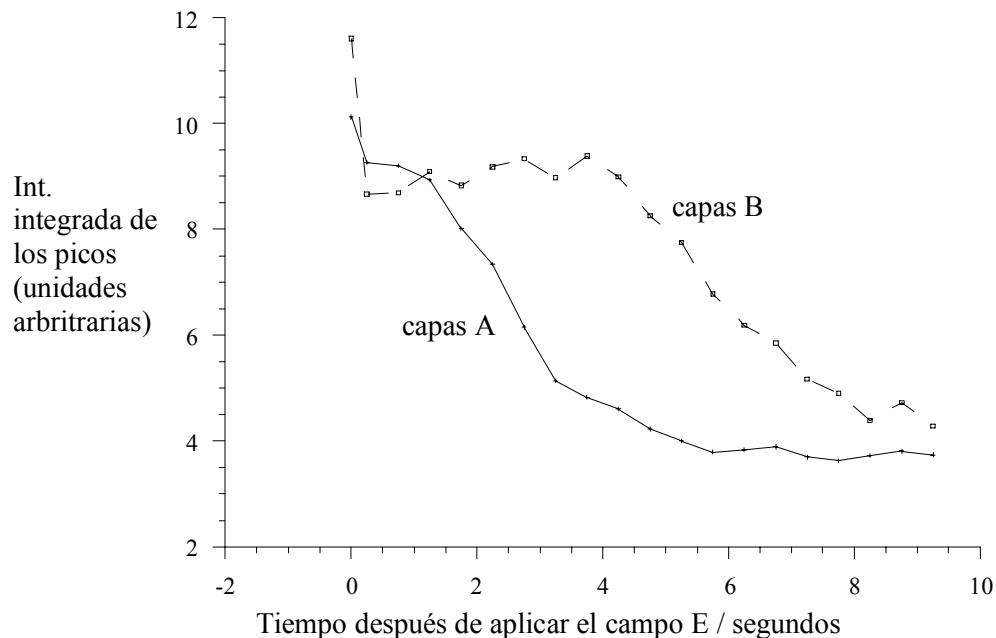


Figura 61: La intensidad integrada de cada pico con el tiempo.

Es claro que la intensidad integrada no se queda constante durante la conmutación, lo cual indica que el aumento de orientaciones de capas no es la única razón para las bajadas en intensidad de los picos en la Figura 57. La razón más probable es que se rompen las capas durante la reorientación.

En la Figura 61 se ve que el tiempo de conmutación (90%→10%) es ~2s para las capas A y ~6s para las capas B.

La geometría del experimento no se permitió observar la estructura final de las capas.

Las velocidades de rotación diferentes de las capas A y las capas B puede tener su origen en la formación temprana de una estructura de galones asimétrica durante la reorientación, antes de que la ruptura de capas domine:

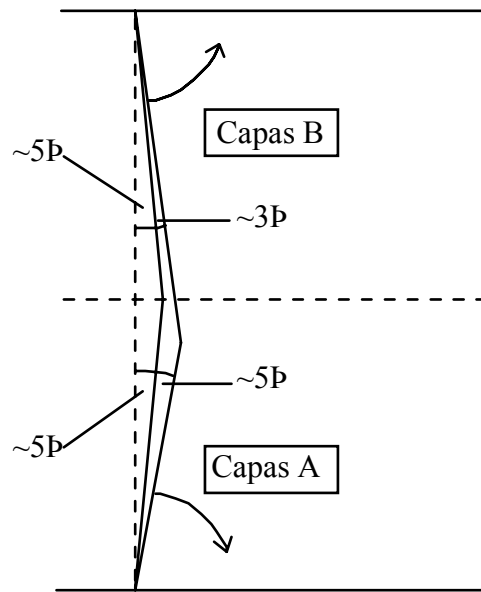


Figura 62: Formación de una estructura asimétrica después de 2 segundos

¿Porqué el galón, inicialmente simétrico, se vuelve asimétrico?

Puede que depende de la alineación de superficie antiparalelo. El P.V.A. provoca un ligero ($\sim 0.5^\circ$) pre-inclinación del director:

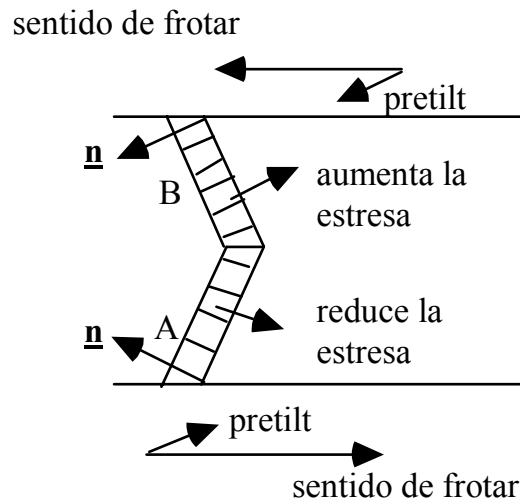


Figura 63: El efecto de alineación antiparalela en el proceso de conmutación..

4.5.5 Fotografías

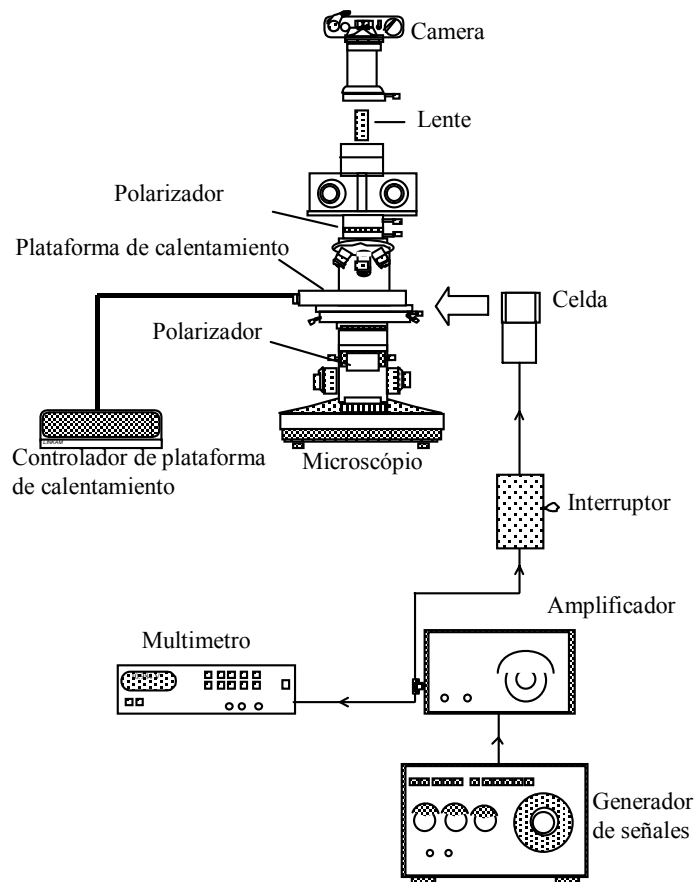


Figura 64: El equipo utilizado para tomar fotografías del proceso de conmutación.

La celda se sostenía en la plataforma de calentamiento (véase sección 4.4.2). La plataforma de calentamiento se sentía en la plataforma de rotación de un microscopio óptico (Olympus BH2). Los polarizadores del microscopio se cruzaban. El equipo para generar el campo eléctrico era lo mismo que lo utilizado en el experimento de rayos-X *dinámico*, (sección 4.5.2). La tensión aplicada a la celda era de 30Vr.m.s, 1kHz. Se conectaba una cámara (Olympus OM1) al cabezal trinocular del microscopio para observar el proceso de conmutación.

Se orientó la celda a 45° con respecto a los polarizadores. Se cogieron as fotografías i) antes de aplicar el campo eléctrico, ii) después de 1s, iii) después de 2s, iv) después de 3s (véase la Figura 65).

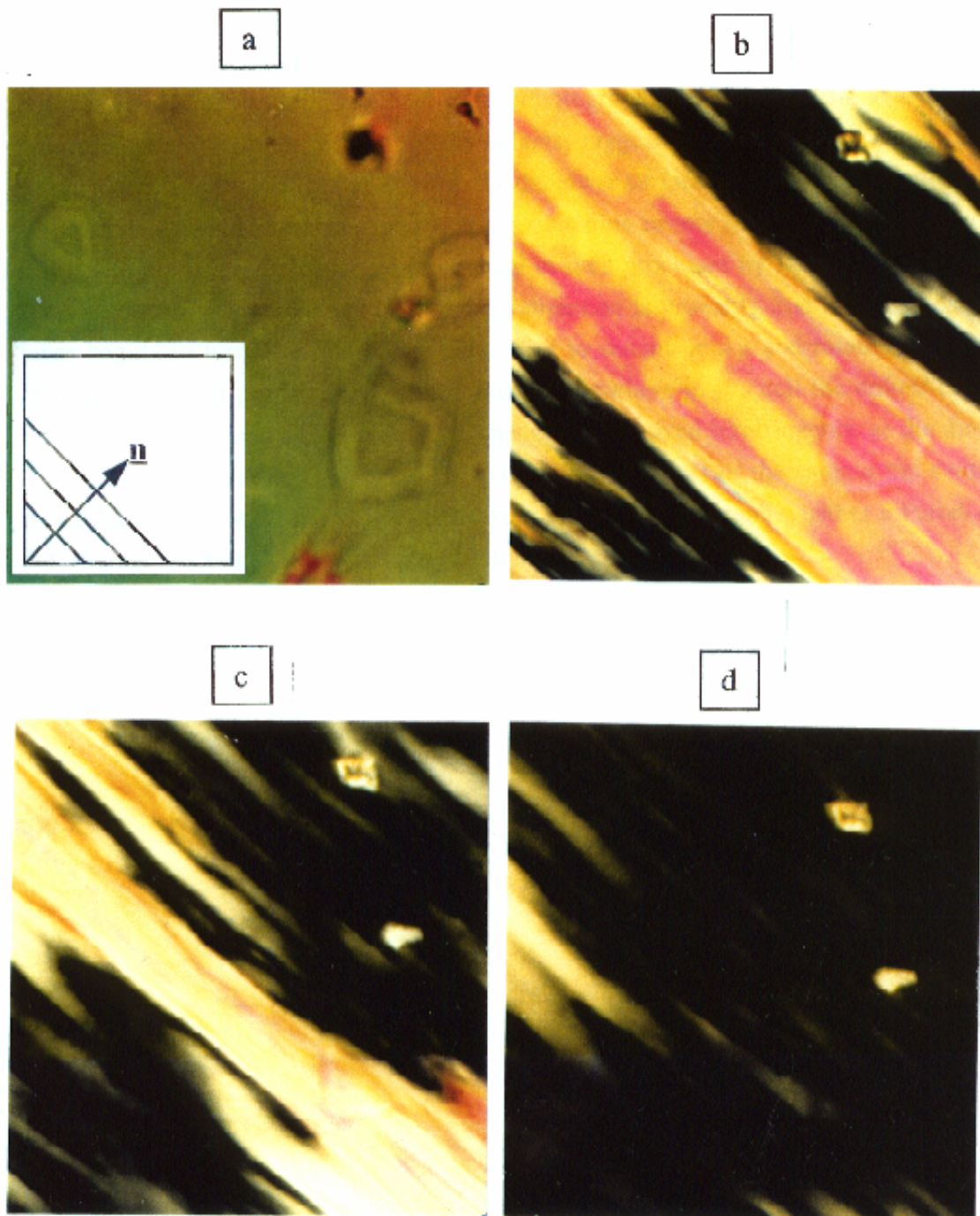


Figura 65: Fotografías del proceso de conmutación en una muestra de esméctico-A. La celda se encuentra entre polarizadores cruzados. Tiempo después de aplicar el campo eléctrico: a) 0s, b) ~1s, c) ~2s, d) ~3s.

Foto **a** muestra la celda antes de conmutarse. Los colores del arco iris indican que había una variación ligera en el espesor del cristal líquido (véase sección 4.3). La foto también demuestra

que algunos defectos estaban presentes antes de aplicar un campo eléctrico. Foto **b** demuestra que el proceso de conmutación empezó en lugares cerca de los defectos y que la reorientación ocurrió más fácilmente en un sentido paralelo a las capas, tal como observaron previamente Jäckli y Saupe [93]. Esta preferencia es probablemente porque las capas intentaron quedarse intactas. En otras partes de la celda el color cambia a causa del cambio en birrefringencia percibida (véase sección 2.4.3). La mayor parte de la muestra se conmutó (ópticamente) después de 3 segundos.

4.5.6 Mediciones electroópticas

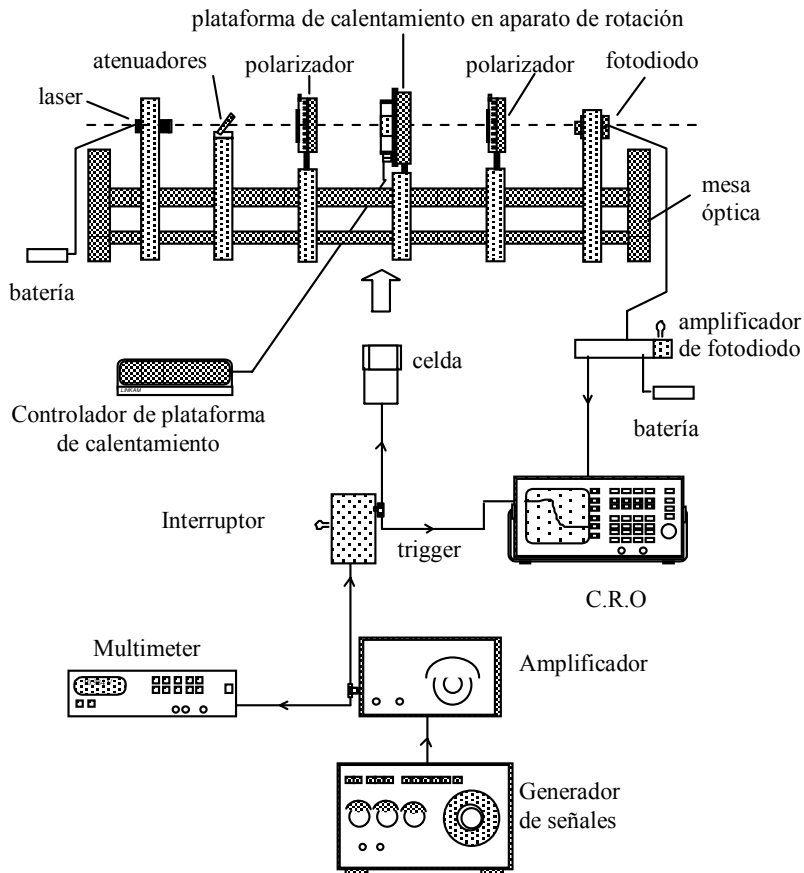


Figura 66: Equipo para mediciones electroópticas.

La fuente de luz era un diodo láser de 5mW. La longitud de onda era de 670nm (rojo) y el tamaño de la mancha de haz en la muestra era de ~ 0.5 mm. Se atenuó la intensidad de la luz incidente para evitar que saturara el fotodiodo. Se sintió la muestra entre polarizadores cruzados (con una exactitud de $\pm 0.1^\circ$). Se montó la celda en una plataforma de calentamiento que se montó en una cuna de rotación. Se alineó la cara de la celda perpendicular al láser. Se mantuvo la temperatura de la celda en 51.5°C . Se midió la luz transmitida con un fotodiodo (RS BPX65).

Se amplificó la señal generado por el fotodiodo mediante un amplificador de baja tensión hecho a mano.

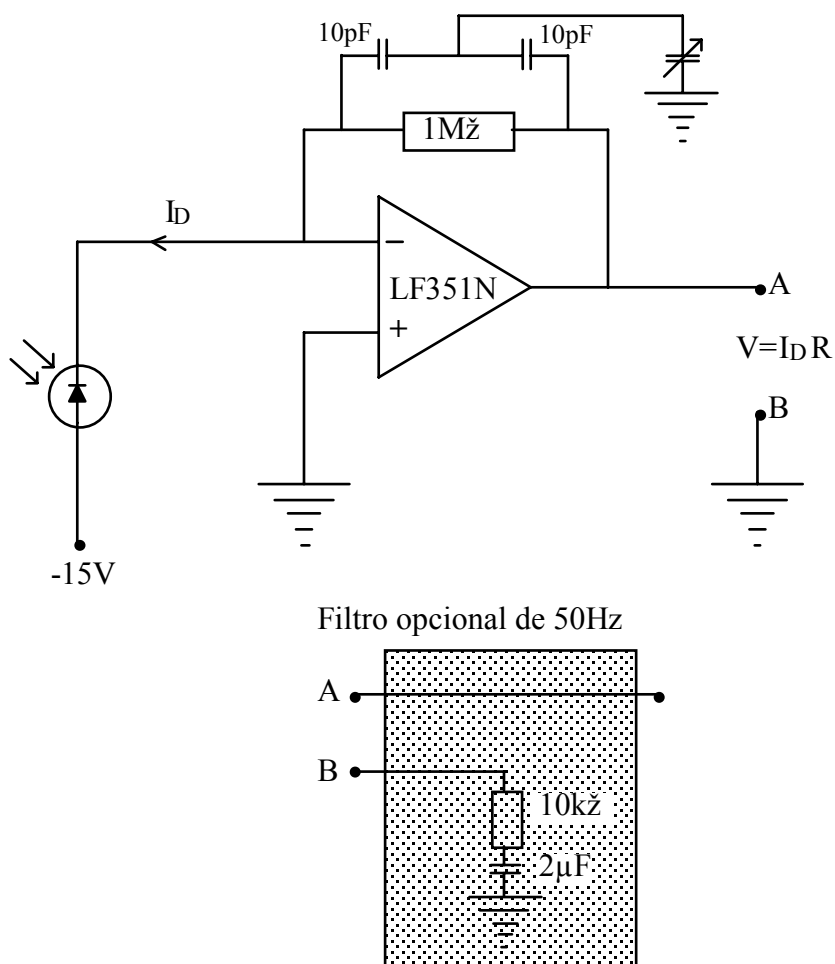


Figura 67: Circuito del amplificador del fotodiodo.

Se utilizó un filtro de 50Hz para los estudios “lentos” con los cristales líquidos esméctico-A (pero no se usó para los estudios ferroeléctricos). Se midió el voltaje de salida del fotodiodo con un osciloscopio. El equipamiento para generar el campo eléctrico fue lo mismo que lo utilizado en los estudios microscópicos (sección 4.5.5). Se aplicó una tensión de 30Vr.m.s 1kHz a la muestra que también se utilizaba para activar el osciloscopio.

Se había demostrado en un experimento anterior que el voltaje de salida del fotodiodo fue proporcional a la intensidad de la luz (para los voltajes utilizados). (El tiempo de respuesta (100%-0%) del fotodiodo fue 6μs.)

Se orientó la celda a 45° con respecto a los polarizadores y el experimento se realizó. Los resultados se reproducen en la Figura 68.

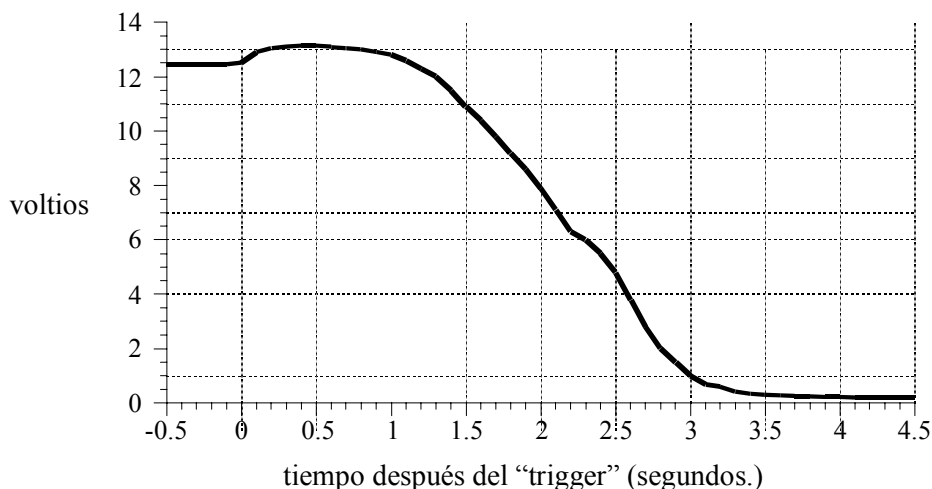


Figura 68: El cambio de intensidad de la luz transmitida durante la reorientación.

Se puede atribuir el aumento inicial en intensidad a la dispersión de la luz desde las paredes de dominio. La caída es compleja porque la luz pasa tanto por las regiones de conmutación “lenta” como por las regiones de conmutación “rápida”.

El tiempo media de conmutación (90%-10%) fue de 3.7 segundos ($\sigma = 0.5$ s).

4.5.7 Correlación de los datos obtenidos con los rayos-X y con la luz visible.

Es difícil correlar los datos porque:

- i) Solamente se ve la proyección del director, así que es imposible de decir si las moléculas se apuntaban hacia una cara de la celda o en el sentido contrario.
- ii) Las mediciones dependen de la posición del haz con respecto a los defectos de la celda. Este factor por si mismo podría explicar la forma compleja de la curva de respuesta. No obstante, no se excluye la posibilidad de que cada brazo de la estructura de galones se gire con una velocidad distinta (sección 4.5.4).

Las mediciones electroópticas sirvan por lo tanto, no para confirmar el modelo propuesto, pero por lo menos para permitir su posibilidad. Las fotografías ofrecen información adicional más que una correlación clara.

4.5.8 Modelo propuesto para explicar el proceso de reorientación

- 1 Inicialmente la celda tiene una estructura simétrica de galones, con un ángulo de galón de $\sim 10^\circ$.
- 2 Cuando se aplica un campo eléctrico, las capas giran, generando estrés en la celda. Se baja el estrés al formar una estructura de muchos dominios.
- 3 Cada brazo del galón gira hacia la pared más cercana.

- 4 La rotación de las capas empieza cerca de los defectos de la celda. Se propaga la rotación a lo largo de las capas.
- 5 A causa de la pre-inclinación producido por el P.V.A, la rotación inicial de las capas es un poco asimétrica.
- 6 La velocidad de rotación de las capas es distinta dentro de cada dominio.
- 7 Después de unos segundos la estructura de galones se rompe. Esto es probablemente debido al aumento en fuerzas elásticas en el vértice del galón.
- 8 Después de que se rompe la estructura proliferan los dominios y aparecen más regiones pseudo-nemáticas.
- 9 Se fracturan los brazos del galón en muchos sitios. El brazo largo del galón asimétrico no se fractura tan rápidamente como el brazo pequeño. Esto podría ser porque se mueven más rápidamente las capas y es más probable que rompan al chocar contra una pared de dominio en su camino.
- 10 El tiempo de conmutación óptico (~ 3.7 s) es más largo que el tiempo de romperse un conjunto de capas (~ 2 s) pero menos que el tiempo de romperse el otro conjunto de capas (~ 6 s). La razón por esto no está claro.
- 11 Con la geometría experimental usada no era posible confirmar que se volvieron las capas después del experimento, pero se cree que sí lo habrían hecho.

4.6 Resumen de los Experimentos Esméctico-A

Se demostró que existía una estructura de galones inusual en una celda que contenía el cristal líquido esméctico-A, S3, de Merck-BDH Ltd. Se alineaba la muestra de forma planar. La razón por la existencia de la estructura de galones fue la reducción en espesor de capas al enfriar el material a partir de la fase nemática.

Se observó el comportamiento de las capas esmécticas durante la reorientación ferroeléctrica por primera vez, mediante la difracción de rayos-X a bajos ángulos con respecto al tiempo. Se obtuvo información suplementaria al realizar fotografías y mediciones electroópticas.

Se ha propuesto un modelo para explicar el proceso de conmutación. El rasgo importante del modelo es que siguen intactas las capas durante los primeros momentos después de aplicar un campo eléctrico.

Chapter 5

Experimentos Ferroeléctricos

5.1 Introducción

El primer objetivo fue un estudio del efecto de campos eléctricos altos sobre la estructura de la celda — el experimento “estático”. El segundo objetivo fue un estudio del comportamiento de las capas esmécticas durante la reorientación del director en un campo eléctrico bajo — el experimento “dinámico”.

5.2 Material de Cristal Líquido

Los requisitos principales del cristal líquido ferroeléctrico eran la presencia de una fase nemática (para obtener una buena alineación) y una fase esméctico-A (para obtener una estructura de galones al enfriar). Se seleccionó SCE13. SCE13 es el nombre comercial de una mezcla de cristales líquidos ferroeléctricos de Merck-BDH Ltd [78]. La compañía no quiere revelar la composición química. SCE13 posee la secuencia de fases siguiente:

$$K \xrightarrow{-20\text{ }^{\circ}\text{C}} S_C^* \xrightarrow{60.8\text{ }^{\circ}\text{C}} S_A^* \xrightarrow{86.3\text{ }^{\circ}\text{C}} N^* \xrightarrow{100.8\text{ }^{\circ}\text{C}} I$$

La anisotropía dieléctrica de SCE13 a temperatura ambiente es de aproximadamente -0.5.

5.3 Diseño de la Celda

El diseño de la celda y el procedimiento de fabricación son parecidos a los utilizados en los experimentos con cristales líquidos del tipo esméctico-A (véase sección 4.3). La única diferencia es que el espesor del espaciador de la celda es de 2μm. Entonces, el espesor total de la celda (espaciadores + adhesivo) fue de 4μm (+1μm, -1.25μm.).

5.4 Experimento Estático: Campos Eléctricos Altos (E.F.T)

5.4.1 Equipo y procedimiento experimental

Se determinó la estructura preliminar de las capas (a 0V) mediante un experimento de rocking de rayos-X, de la misma manera que se determinó la estructura inicial de la celda esméctico-A. El equipo y el procedimiento experimental general eran los mismos (véase sección 4.4.2). Las únicas diferencias eran las siguientes:

- i) Se realizó el experimento a 25°C.
- ii) Por ser celdas más delgadas había falta una exposición de rayos-X más largo (1 min.).
- iii) El ángulo de galón era más grande, entonces se tenía que hacer el experimento hasta ángulos más grandes (de ~-30° a ~+30°). (El tamaño del intervalo angular de rocking fue de 1°.)

Después de confirmar que había una estructura de galones, se investigó el efecto de campos eléctricos altos sobre la estructura. El equipo fue casi lo mismo que lo utilizado por determinar la estructura inicial de la celda, con la adición de equipamiento para producir el campo eléctrico. Se usó el equipo de campo eléctrico para suministrar y medir el voltaje aplicado a la celda. Se realizaron experimentos de rocking a distintas voltajes. El procedimiento experimental fue

básicamente lo mismo que el utilizado para determinar la estructura inicial de las capas. Se movió la celda de -30° a $+25^\circ$ en intervalos de 1° . Se aumentó el voltaje entre las curvas de rocking, en intervalos de 2V, hasta que se vio una transformación estructural. Se repitió el experimento a 0V con el fin de ver si la transformación fue reversible. En la región céntrica monótona (-15° a $+15^\circ$) se usaron intervalos de ángulo más grandes (5°). Se normalizaron los datos (sección 4.4.5). Se muestran los resultados en la Figura 69.

5.4.2 Resultados del experimento “estático” de rayos-X

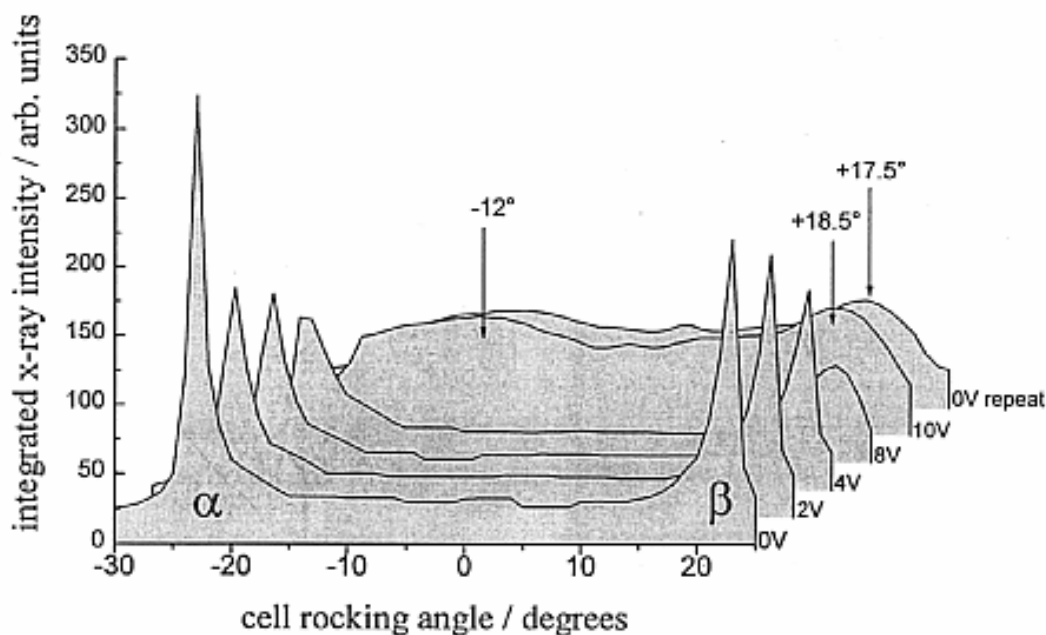


Figura 69: El efecto de campos eléctricos altos sobre la estructura de galones. Los picos α y β corresponden a los conjuntos de capas que forman cada brazo de la estructura de galones.

Se corrompió el archivo de datos de la curva de rocking de 6V, entonces no aparecen estos datos en la Figura 69. La figura demuestra que inicialmente había una estructura de galones en la celda, siendo el ángulo de galón de $22.5^\circ \pm 0.5^\circ$.

Se ve que los voltajes hasta 4V C.C no afectan a la estructura. A ~ 8 V C.C, tienen lugar los cambios estructurales: curvan los brazos de galón aunque no cambia el ángulo de galón cerca de las paredes de la celda. Entre 8V y 10V C.C hay una alteración estructural significativa debido a que la muestra se empieza a transformar en una estructura de estante. (Para esta muestra 10 voltios corresponde a una fuerza de campo eléctrica de $2.5\text{V}/\mu\text{m}$). No se elimina la estructura de galones por completo — se curvan las capas y se disminuye el ángulo de galón. La reducción en ángulo no es lo mismo para ambos brazos (capas α y β (Figura 69)). Se giran las capas α hasta aproximadamente -12° ; una rotación de $\sim 10.5^\circ$. Se giran las capas β hasta aproximadamente $+18.5^\circ$; una rotación de solo $\sim 4^\circ$. Se muestra el cambio estructural en la Figura 70

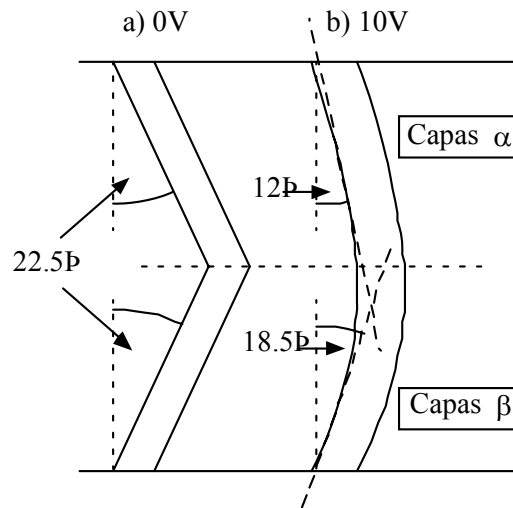


Figura 70: La formación de una estructura de galones asimétrica al aplicar un campo eléctrico alto a un cristal líquido ferroeléctrico.

Puede que la asimetría estructural se debe al frotamiento antiparalelo con P.V.A (véase sección 4.5.4).

La curva de rocking repetida a 0V demuestra solamente un cambio ligero comparado con la curva de rocking de 10V: había una nueva rotación de las capas β hasta aproximadamente 17.5° . Esta rotación adicional puede tener su origen en el hecho de que las capas α “tiran” las otras capas. La curva de 0V obtenida después de aplicar 10V a la muestra revela que el proceso es irreversible.

También se observó el comportamiento de la mancha de Bragg sobre el detector 2D. (Véase sección 2.5.3.5 y Apéndice B). La Figura 71 muestra los datos obtenidos cuando el ángulo de rocking de la celda fue de 0° y el voltaje aplicada fue de 10V (a 0V no había nada en el detector).

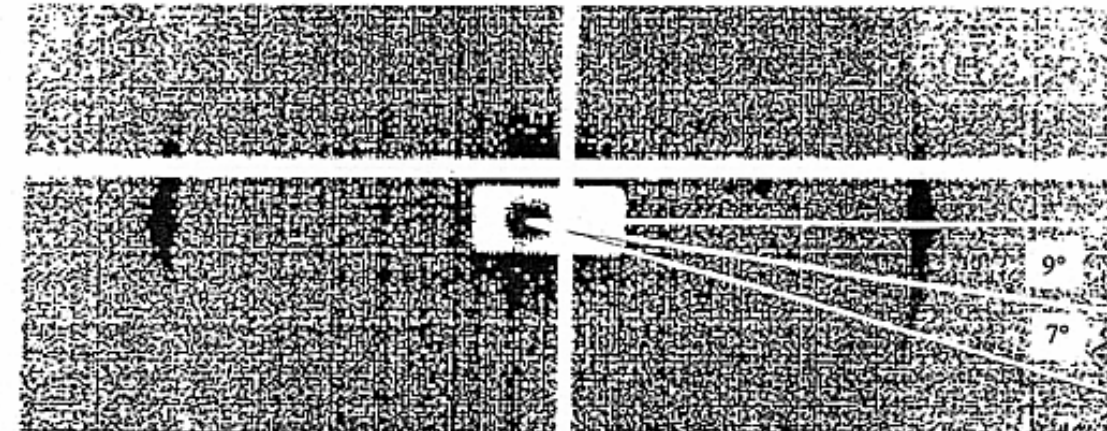


Figura 71: Datos obtenidos a un ángulo de la celda de 0° . Después de E.F.T

A un ángulo de la celda de 0° , empiezan a aparecer manchas de difracción de Bragg de acuerdo

con la Figura 69. Las manchas de difracción de Bragg se extienden en arcos, debido al aumento en orientaciones de los directores locales (mosaicidad) en el plano de la muestra: de $\pm 9^\circ$ alrededor el director global (usando la medición tomado en el primer experimento de 0V). Tal como se muestra en la Figura 71 la mosaicidad por si mismo no explica la extensión de las manchas, que alcanza $\sim 16^\circ$. La diferencia se debe a la rotación de capas en la plana paralela a las caras de la celda. El hecho de que las manchas siguen siendo continuas nos sugiere que las capas giradas no son afiladas, como dijeron *Srajer et al*, [54], pero curvadas. La irreversibilidad del proceso implica que incluso se han girado las capas en la superficie.

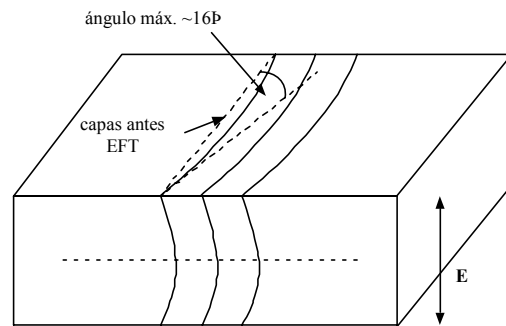
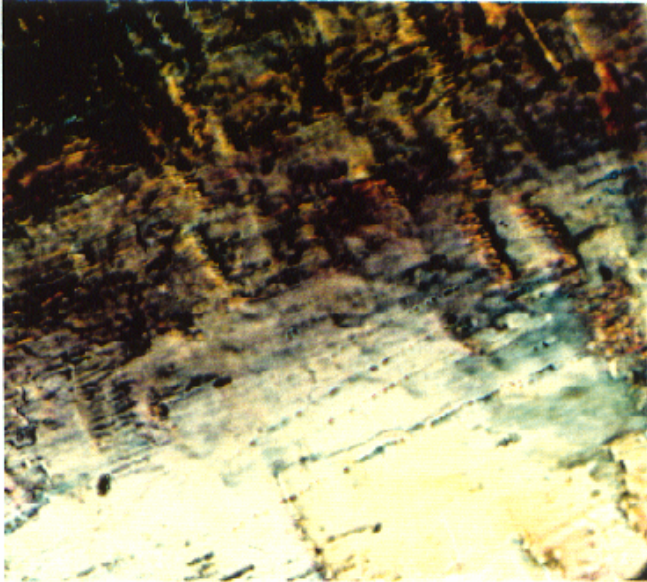


Figura 72: Rotación de capas después de E.F.T.

5.4.3 Fotografías

Se tomaron fotografías de la muestra antes de aplicar el campo eléctrico, y después de aplicar los 10V (sin campo aplicado al hacer la foto). Se utilizó un microscopio con polarizadores cruzados, tal como descrito en sección 4.5.5. La celda estuvo alineada paralela a uno de los polarizadores.

a



b

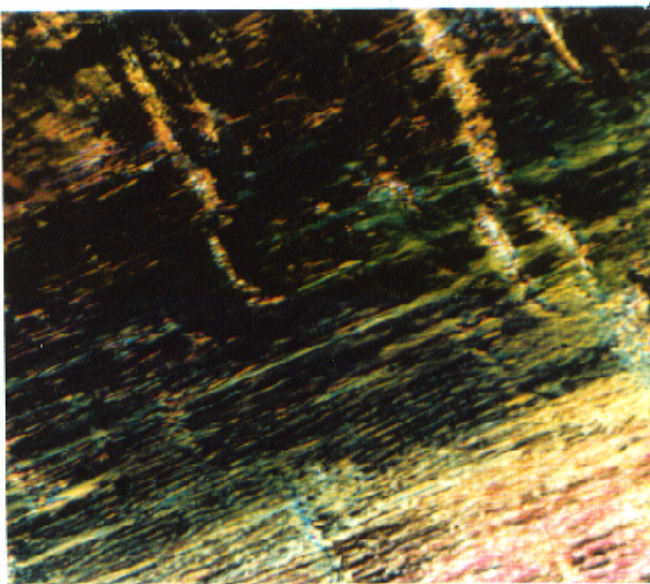


Figura 73: Fotografías de la celda ferroeléctrica a) antes de, y b) después de E.F.T

Las fotografías muestran cambios estructurales claros. Ocurren los cambios en color a causa del cambio en birrefringencia percibida, que se debe a los cambios de orientación de los directores locales. Se deben las líneas finas aproximadamente paralelas al director en foto **b** a la conversión

de defectos zigzag en dominios rayados. Estos defectos zigzag estaban presentes en la celda antes de aplicar un campo eléctrico (Figura 82); no se pueden ver en la foto **a** por el mal contraste entre dominios en la ausencia de un campo eléctrico. Los defectos rayados no son tan obvios como los observados por otros autores [62] porque en nuestro caso no se queda completamente destruida la estructura de galones.

5.5 Experimento “Dinámico”: Campos Eléctricos Bajos

5.5.1 Introducción

El propósito del experimento dinámico fue mirar un posible movimiento de capas durante la reorientación convencional en una celda de SSFLC. Los campos eléctricos son bajos en comparación con los que cambian irreversiblemente la estructura de galones (E.F.T). Se llaman UP y DOWN los dos estados de conmutación. Se usó una onda cuadrada de $\pm 6V$. Se seleccionó una temperatura nominal para el experimento — $54.5^{\circ}C$. Se realizaron tres experimentos:

- i) Un experimento electroóptico para determinar el periodo de tiempo aproximado de la reorientación.
- ii) Un experimento de rayos-X antes de aplicar un campo eléctrico para localizar uno de los dos puntos máximos (galones). (El equipo y el procedimiento experimental son los mismos que los utilizados para determinar la estructura inicial de las capas (sección 5.4), pero con una resolución en ángulo de rocking de 0.072°).
- iii) Un experimento de rayos-X con respecto al tiempo para observar el comportamiento de las capas al aplicar un campo eléctrico (con la celda mantenida al ángulo de máxima difracción (el ángulo de galón), tal como se había determinado).

5.5.2 Experimento de rayos-X

El equipo es lo mismo que lo utilizado en el experimento esméctico-A dinámico (sección 4.5.2) aunque el procedimiento experimental es distinto y la temperatura de la muestra fue de $54.5^{\circ}C$. Después de determinar el tiempo aproximado de la reorientación ($\sim 200\mu s$) se programó el T.F.G para que proporcionara 26 intervalos de tiempo (“timeframes”), cada uno de $20\mu s$ y teniendo un periodo de espera de $10\mu s$ antes. Se programó una señal “trigger” de $10\mu s$ T.T.L para el principio del segundo intervalo. Los 25 intervalos subsiguientes permitían captar datos durante un periodo de $25 \times 30 = 750\mu s$. Se envió la señal trigger al generador de señales. Al recibir esta señal el generador crea un ciclo de una onda cuadrada. El voltaje de la onda fue de $\pm 6V$ y su frecuencia de $1.5kHz$, como en el experimento electroóptico. Se empezó la onda con un voltaje de $+6V$. A un ángulo de fase de 90° se cambió el voltaje (o sea 1/4 ciclo alto, 1/2 ciclo bajo ($-6V$), 1/4 ciclo alto). Se comprobó el periodo de la onda con el osciloscopio ($\pm 0.1\mu s$). Se citó el error en el ángulo de fase el manual de instrucciones del generador de señal; fue de $\pm 2^{\circ}$ en un ciclo de 360° . Esto corresponde a $\pm 5\mu s$ durante el tiempo de cambio de polaridad (la caída y la subida). Los tiempos de caída y subida fueron de $\sim 40ns$, o sea insignificante.

Se programó el T.F.G para que repitiera el experimento muchas veces. La señal trigger cada vez garantizó que los intervalos de tiempo del detector se sincronizaron con el campo eléctrico. Se

acumularon los datos en cada intervalo. (Esto se llama “strobing”). Se paró el experimento cuando se obtuvo una buena proporción señal/ruido en cada intervalo de tiempo. Esto correspondió a aproximadamente 2 segundos de colección de datos total en cada intervalo y a un tiempo de experimento total de aproximadamente 52 segundos. Se muestra en la Figura 74 los intervalos de tiempo, el comportamiento del campo eléctrico y la respuesta del director.

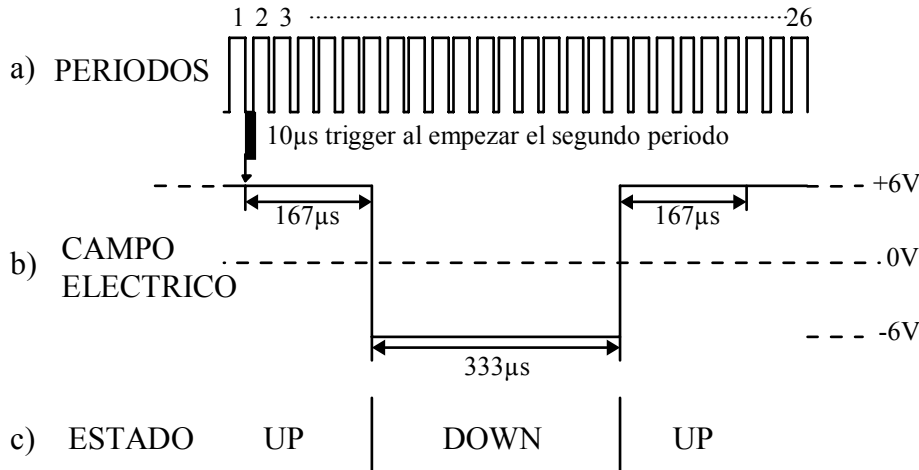


Figura 74: a) Periodos de tiempo. Cada intervalo = $10\mu\text{s}$ “espera” + $20\mu\text{s}$ “captura de datos”, b) El campo eléctrico, c) El estado del cristal líquido.

Se llevó a cabo el experimento con la celda pre-orientada al ángulo de galón (véase sección 5.5.1). El detector 2D permitió obtener simultáneamente tres informaciones:

- i) Cambios en el espacio entre las capas (al observar cambios en la distancia entre la mancha de difracción y la mancha de haz incidente).
- ii) Movimiento de las capas a otro ángulo con respecto a las caras de la celda (al observar cambios en la intensidad de la haz difractada).
- iii) Cambios en la orientación de las capas en el plano de las caras de la celda (al observar cambios en el ángulo de la mancha de difracción con respecto al horizontal).

5.5.3 Resultados de los experimentos con rayos-X

No se observó cambios *perceptibles* en la distancia entre las capas durante la reorientación.

La Figura 75 y la Figura 76 representan la intensidad de una de las manchas en el detector. Corresponden a un estado UP y un estado DOWN respectivamente. La haz incidente está fuera de la imagen hacia la izquierda. Se han girado las dos imágenes para que la mancha de difracción en el estado UP esté en el ecuador. Esto hace más fácil de ver las diferencias entre los estados.

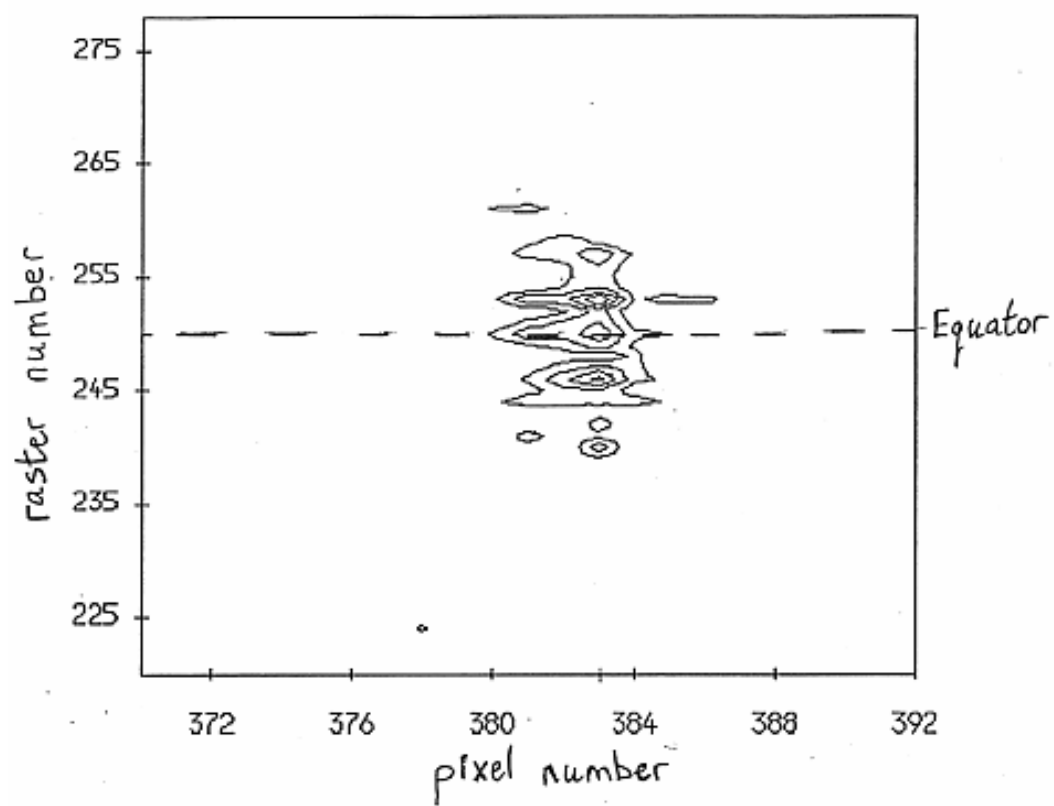


Figura 75: La mancha de difracción en el estado UP.

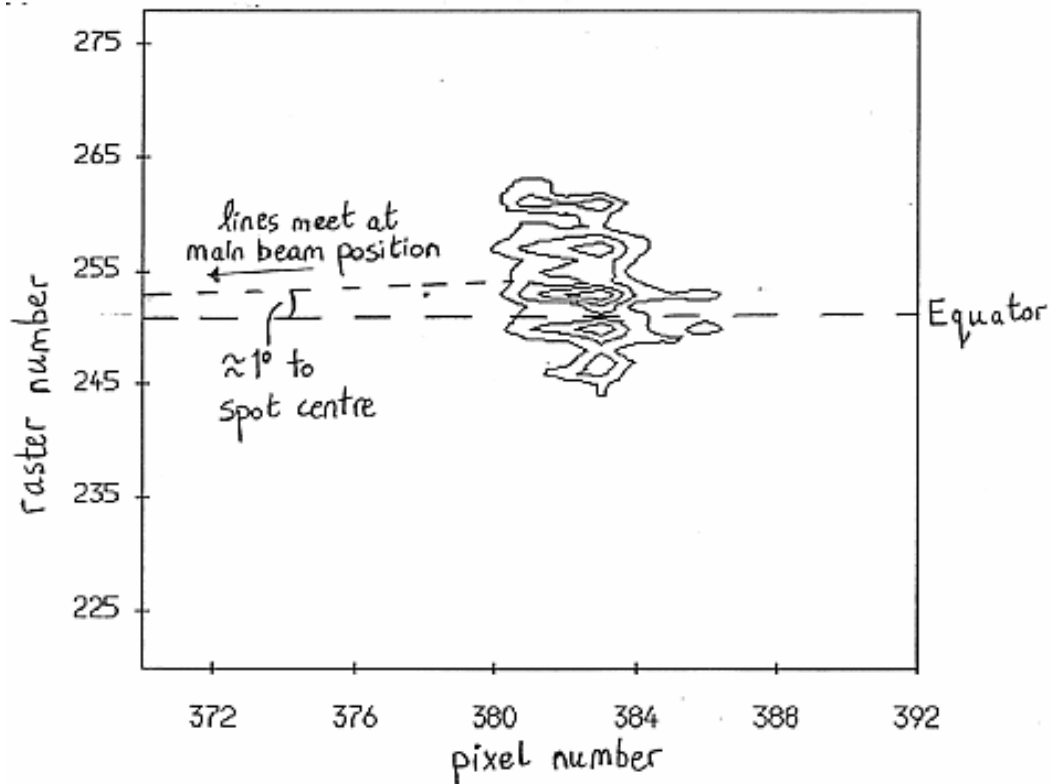


Figura 76: La mancha de difracción en el estado DOWN.

El cambio en el ángulo de la mancha indica que se giran las capas en un plano paralelo a las caras de la celda, al conmutarse de un estado UP a un estado DOWN (Figura 77).

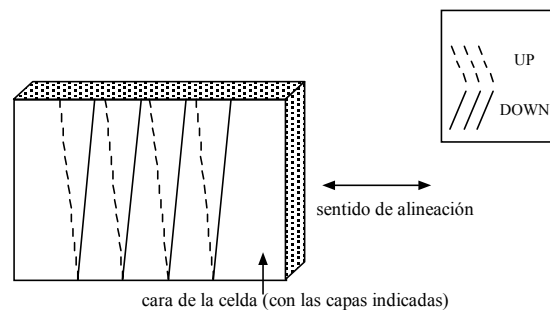


Figura 77: Rotación de las capas en el plano paralelo a las caras de la celda..

Para calcular la rotación angular se tomo mediciones de la posición del centro del pico de difracción como una función de tiempo durante la reorientación. Se identificó fácilmente la posición de la haz principal en el detector porque pasa un poco a través del beamstop. Se determinó la posición del centro del pico de difracción en términos de los pixeles horizontales y verticales (véase sección 4.4.5.1.) Se calculó el ángulo del punto máximo de difracción con respecto al ecuador con trigonometría sencilla, tal como se muestra abajo.

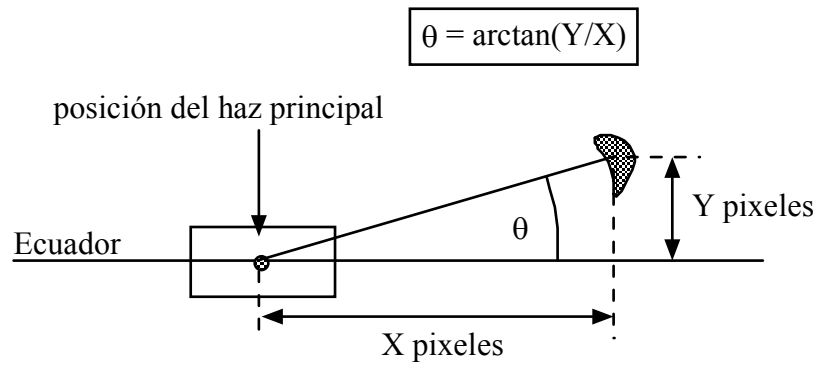


Figura 78: Determinación del ángulo de máxima difracción con respecto al ecuador.

Se traza la posición angular como una función de tiempo en la Figura 79.

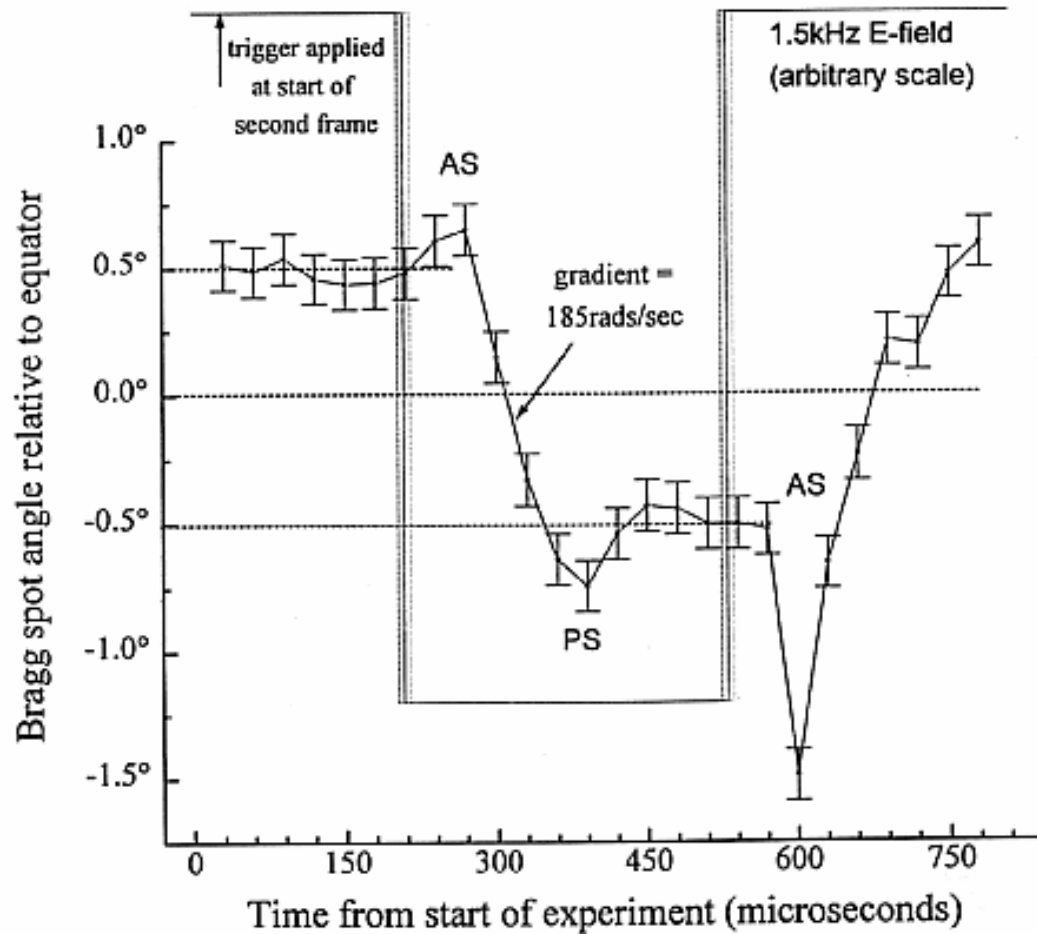


Figura 79: El ángulo de la mancha de Bragg con respecto al ecuador durante la reorientación. Cada punto representa la intensidad acumulada en los 30 μ s anteriores.

Los ángulos tienen un error de $\pm 0.05^\circ$. En el estado UP, se sientan las capas a un ángulo aproximado de 0.5° . En el estado DOWN, se sientan las capas a un ángulo aproximado de -0.5° . La separación angular de estados es, por lo tanto, alrededor de 1° . Siempre que la dirección del campo se cambia, las capas giran primero en tal dirección que aumenta la separación angular de los estados. Esto ocurre durante los periodos denotados como AS (Ante-Switch) en la Figura 79. Los periodos duran aproximadamente $75\mu\text{s}$. Empezando por el estado UP, el aumento máximo en ángulo durante el periodo AS es de $\sim 0.2^\circ$. Empezando por el estado DOWN, es de $\sim 1^\circ$. La razón para esta asimetría no queda clara. Después del periodo AS, las capas cambian su dirección de rotación y se giran a una velocidad angular de ~ 185 radianes por segundo hacia el nuevo estado estable. Las capas pasan el ángulo de estado estable durante un periodo llamado PS (Post-Switch). Este periodo dura aproximadamente $100\mu\text{s}$.

Tales cambios en orientación de capas fueron inesperados; no habían sido mencionados nunca por otros investigadores (sección 2.5.3).

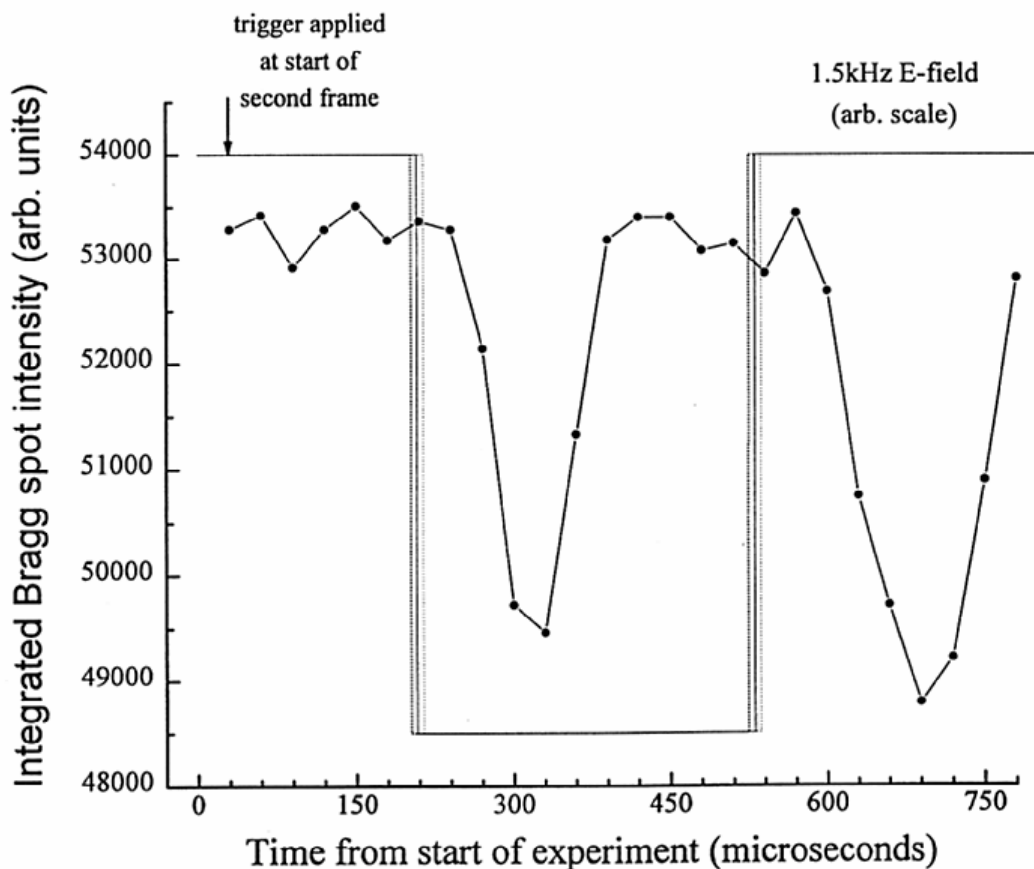


Figura 80: La intensidad de la mancha de difracción durante la reorientación. Cada punto representa la intensidad acumulada en los $30\mu\text{s}$ anteriores.

La figura demuestra una caída en intensidad después de aproximadamente $60\mu\text{s}$ de inversión de campo y luego una subida hasta el nivel que tenía antes. La caída en intensidad puede tener su origen en:

- i) La formación de una estructura asimétrica de galones, el brazo observado del galón siendo el más corto de los dos brazos.
- ii) Un cambio en el ángulo de galón.

Sin hacer más experimentos fue imposible distinguir entre las dos posibilidades. A la luz de las teorías de conmutación (sección 2.5.3.5) parece más probable que el segundo factor es correcto, de acuerdo con el hipótesis de *Hartmann et al* ([47] y la Figura 27).

5.5.4 Mediciones electroópticas

Se parecen mucho los experimentos electroópticos para el cristal liquido ferroeléctrico y para el cristal liquido esméctico-A (sección 4.5.6), excepto que la énfasis en el caso del ferroeléctrico estaba en determinar el periodo aproximado de conmutarse y no en analizar el proceso. La teoría es lo mismo, pero con una diferencia ligera: no hay cambio en el número de dominios durante la reorientación ferroeléctrico, entonces no hay ningún componente de dispersión que depende del tiempo. El experimento consiste, por lo tanto, en medir el cambio en la birrefringencia percibida con respecto al tiempo.

Se usó el mismo equipo electroóptico que lo del experimento esméctico-A (sección 4.5.6). Se mantuvo la muestra a 54.5°C. Primero, se aplicó un voltaje de +6V C.C a la celda para girar todas las moléculas hacia, digamos, el estado UP. Luego se giró la celda para alinear el director con uno de los polarizadores. (Para minimizar la intensidad de la luz transmitida).

Se usó un campo eléctrico de forma de una onda cuadrada de +/-6V para que el director cambiara continuamente entre el estado UP y el estado DOWN. Al moverse hacia el estado DOWN se aumentó la birrefringencia percibida por lo cual se subió la intensidad de la luz transmitida. Se programó el osciloscopio para empezar a grabar datos al subir la onda cuadrada. La frecuencia (1.5kHz) permitió que el director se conmutara hasta su totalidad antes de cambiarse de sentido. Se calculó la media de los resultados durante 256 ciclos.

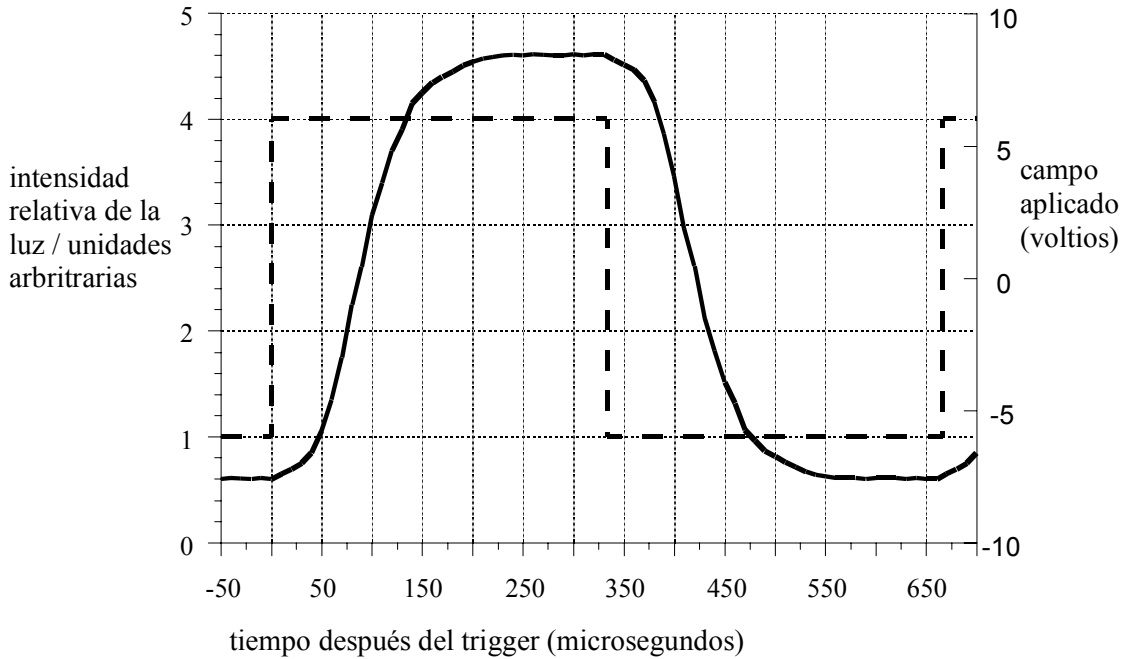
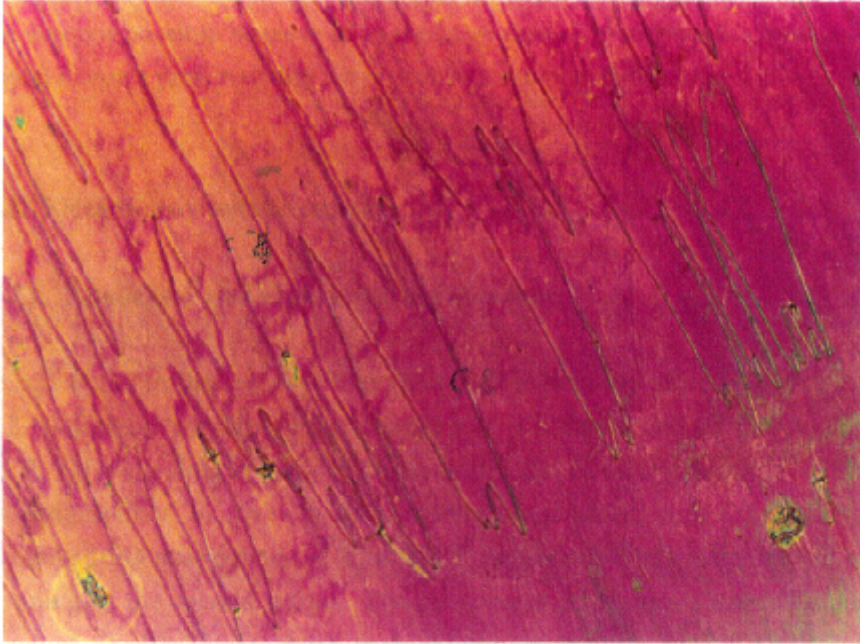


Figura 81: Respuesta electroóptica ferroeléctrica.

El tiempo de respuesta 10%-90% fue de $200\mu\text{s}$ ($\pm 10\mu\text{s}$).

Se cogieron fotografías para mostrar la diferencia óptica entre los estados UP y DOWN. Se utilizó el mismo equipo que lo descrito en sección 4.5.5. Primero, se orientó la celda para aumentar el contraste óptico entre los dos estados. Se aplicó un voltaje de +6V a la celda mientras se tomó una fotografía en el estado UP (Figura 82a). Se aplicó un voltaje de -6V a la celda mientras se tomó una fotografía en el estado DOWN (Figura 82b)).

a



b

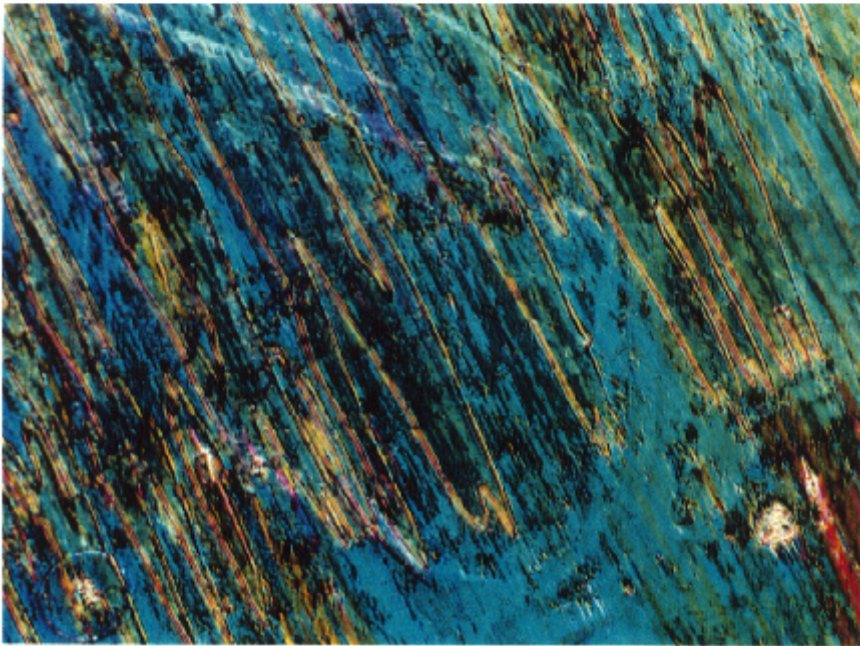


Figura 82: Fotografías de la celda ferroeléctrica con un campo eléctrico bajo aplicado para cambiar el director entre a) el estado UP y b) el estado DOWN. Se ve la celda entre polarizadores cruzados.

Se ven en las fotografías defectos zigzag, los cuales indican que se encuentran en conflicto las direcciones de galón. No fue posible observar un estado completamente oscuro a causa de a) la extensión grande de la alineación (véase sección 5.4) y b) el derrame del director dentro de la estructura de galones (véase sección 2.5.3.4).

5.5.5 Modelo global para explicar la reorientación

Al aplicar un campo eléctrico a una SSFLC las moléculas se giran alrededor del cono de tilt. Se consigue la rotación por un bamboleo de la estructura de galones y por una rotación simultánea de las capas en los planos paralelos a las caras de la celda (Figura 83). Han explicado el bamboleo *Hartmann et al* [47] usando un modelo de acoplamiento entre el director y las capas. No se conoce porque giran las capas en los planos paralelos a las caras de la celda. Puede que se debe al movimiento de dominios en el plano del vértice del galón. Esto no afectaría al anclaje de la superficie.

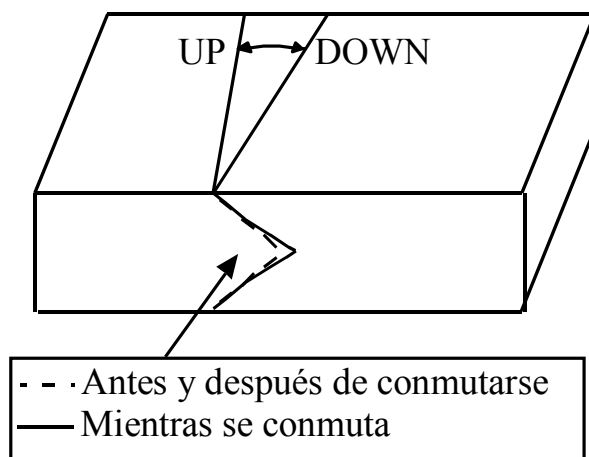


Figura 83: Modelo para explicar el movimiento de las capas durante el proceso de conmutación en una celda de cristal líquido ferroeléctrica.

5.6 Resumen de los experimentos ferroeléctricos

Se mostró que existía una estructura de galones en la celda ferroeléctrica utilizada en esta tesis. Al aplicar campos eléctricos altos ($\sim 2.5\text{V}/\mu\text{m}$) la estructura sufrió una malformación irreversible. La estructura de galones afilada se convirtió en una estructura de galones curvadas, que fue asimétrica y que tenía un ángulo de galón más pequeño. Durante la malformación había una reestructuración de las capas en los planos paralelos a las caras de la celda, información que sólo se podría obtener con un detector 2D.

Al aplicar campos eléctricos bajos ($\sim 1.5\text{V}/\mu\text{m}$), el director se gira alrededor del cono definido por el ángulo de tilt, hasta su estado estable. Mediante la técnica de la difracción de rayos-X con respecto al tiempo se mostró que este movimiento se consigue mediante una pequeña rotación de las capas ($\sim 1^\circ$) en los planos paralelos a las caras de la celda y con un bamboleo simultánea de la estructura de galones. Es la primera vez que se ha visto el movimiento de las capas directamente durante la reorientación ferroeléctrica.

Chapter 6

Resumen de la Tesis

Se ha presentado una revisión detallada de todos los estudios de conmutación realizados por otros autores sobre los cristales líquidos esméctico-A y ferroeléctricos.

Se ha presentado una revisión de los patrones de difracción (con rayos-X) que se puede obtener con cristales líquidos.

Se ha examinado el efecto de campos eléctricos sobre un cristal líquido esméctico-A. Se demostró en una investigación preliminar de rayos-X la existencia de una estructura de galones. Se mostró que esta estructura forma a consecuencia de la disminución en distancia entre las capas esmécticas al enfriarse. Un experimento de rayos-X con respecto al tiempo mostró que al aplicar un campo eléctrico se giran juntas las capas esmécticas. Los experimentos electroópticos demostraron que la reorientación empieza cerca de defectos de la celda. También demostraron que se giran juntas las capas en un dominio; no se giran necesariamente a la misma vez que se giran las capas en los dominios adyacentes. La respuesta electroóptica, por lo tanto, depende de la posición y el tamaño del haz incidente con respecto a la cara de la celda.

Se ha examinado el efecto de campos eléctricos altos y bajos sobre los cristales líquidos ferroeléctricos. Las curvas de rocking de rayos-X demuestran que el “tratamiento” con campos eléctricos altos (E.F.T) causa un cambio estructural de las capas en los planos perpendiculares a las caras de la celda y un movimiento simultáneo de las capas superficiales. Los resultados explican la contradicción entre el modelo de Srajer [54] y las observaciones experimentales de otros autores.

Se utilizó la técnica de la difracción de rayos-X con respecto al tiempo para observar el movimiento de las capas durante la reorientación del director en un campo eléctrico bajo. Los resultados demostraron que durante la reorientación hay una pequeña rotación de las capas en los planos paralelos a las caras de la celda y un bamboleo simultáneo de la estructura de galones. El bamboleo indica que existe un acoplamiento del director con las capas, tal y como propusieron Hartmann *et al* [47].

Se incluye también la primera guía de referencia completa para interpretar las curvas de rocking de rayos-X que se obtiene con celdas de cristal líquido esmécticas (Apéndice B).

Nota: Esta versión de la tesis esta abreviada; la tesis original tiene unas 200 páginas. En particular, esta versión no incluye:

- Una descripción detallada de la teoría de la difracción de rayos-X.
- Un tratamiento riguroso de los errores.
- Una descripción de un equipo novedoso que diseñó el autor para realizar estudios simultáneos con luz de láser y rayos-X. El equipo fue construido y probado con éxito. Véase [94] para más detalles.
- Sugerencias para experimentos futuros.

Appendix A:
Defectos Cónico-Focales en Cristales Líquidos Esmécticos

A.1 Definiciones Básicas

Cónica:

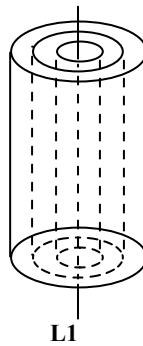
Una curva que se forma por la intersección de un plano y un cono circular. Esta “curva” podría ser una elipse, círculo, parábola, hipérbola o una línea recta.

Cónicas Focales:

Dos o más cónicas que comparten el mismo foco.

A.2 El Cyclide Dupin

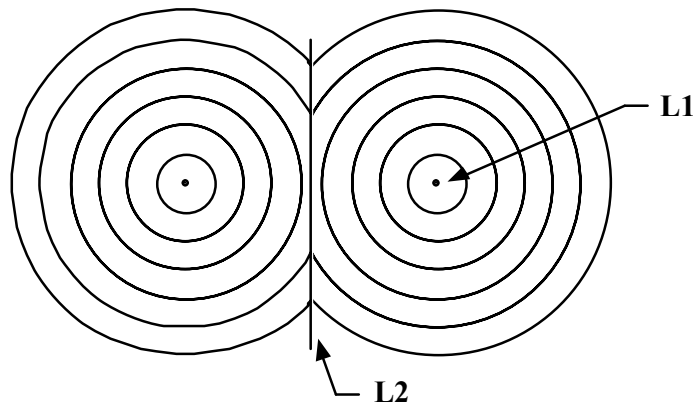
La pieza básica del defecto cónico focal es el cyclide Dupin.



El cyclide se compone de capas cilíndricas que rodean una singularidad lineal L1.

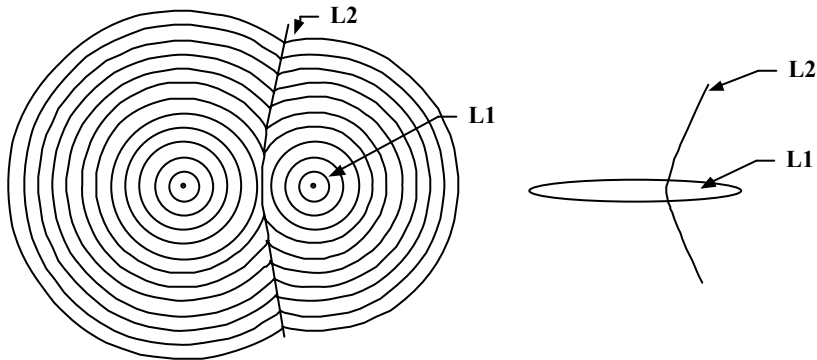
A.3 El Defecto Cónica Focal Toroidal

El cyclide Dupin se dobla para formar un anillo. El defecto L1 se vuelve en un círculo y surge un nuevo defecto lineal, L2.

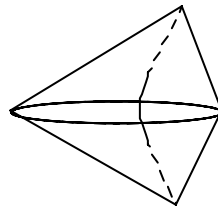


A.4 El Defecto Cónica Focal

El cyclide Dupin se dobla para formar una elipse. Se añaden capas adicionales. L1 se convierte en una elipse y L2 es una hipérbola.

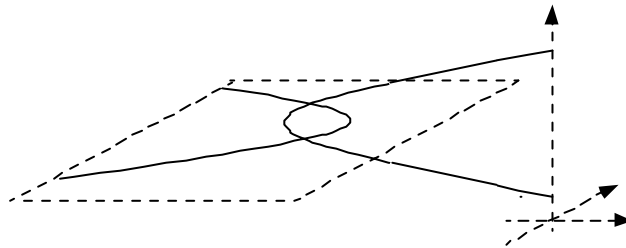


En realidad, el tamaño del defecto está limitado por la energía de derrame del director, y las capas residen dentro de una forma definido por las líneas de defecto tal como se muestra abajo,



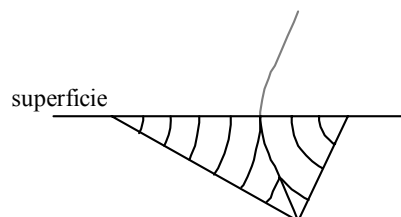
A.5 El Defecto Cónica Focal Parabólico

Este defecto se ve a menudo en muestras de esméctico-A que se encuentran alineadas en forma “planar”. Se forma de dos líneas de defecto parabólicas que se cruzan.



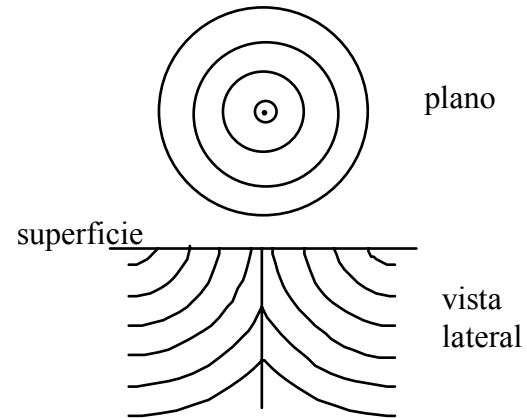
A.6 El Defecto Cónica Focal de Límite

Esto es un defecto común en sistemas de esméctico-A. Ocurre cuando un límite restringe un defecto cónico focal.



A.7 El Defecto Cónica Focal de Límite Toroidal

Este defecto ocurre cuando un límite restringe el defecto cónico focal toroidal.

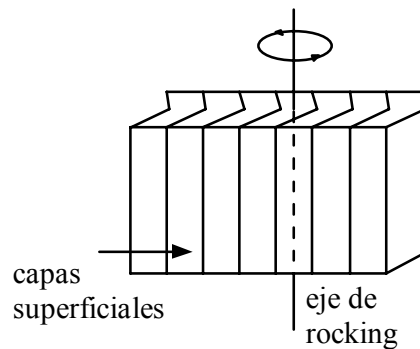


Appendix B:
Guía de Curvas De Rocking de Rayo X

Esta guía muestra las curvas de rocking de rayos-X típicas que se puede obtener por sistemas esmécticos. Se presenta una nomenclatura estándar para las estructuras posibles, porque los distintos grupos de investigación llaman a cada estructura con un nombre diferente (en particular el termino “estante-quasi” es muy ambiguo). No se han traducido al español los nombres porque aparecen siempre en ingles en las publicaciones españolas.

Notas:

- i) Se define como 0° el ángulo de rocking de la celda cuando el haz entrante golpea la muestra al ángulo Bragg (y se observa difracción por las capas de estante).
- ii) Se ha restado la radiación de fondo en todos casos.
- iii) Se supone que las muestras están bien alineadas.
- iv) El eje de rocking es paralelo a las capas superficiales, como se muestra abajo:



Se supone que las capas superficiales son paralelas por toda la superficie de la celda y que la dirección de las capas en la superficie sigue siendo constante. Estas suposiciones son válidas para la mayoría de casos.

Tabla B1: Curvas de Rocking de Rayos-X para Esmécticos (continuada en la página siguiente)

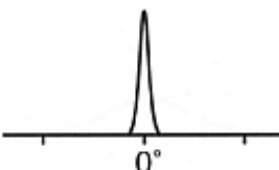
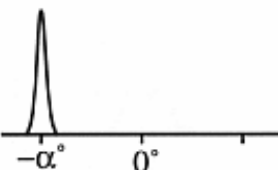
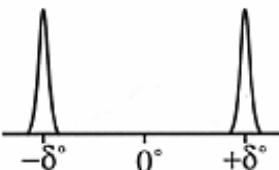
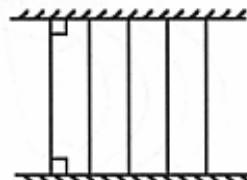
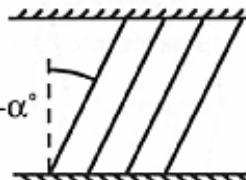
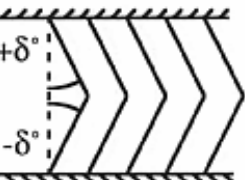
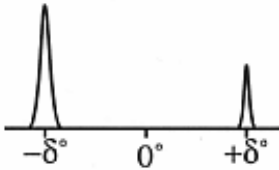
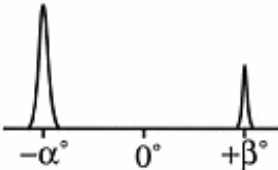
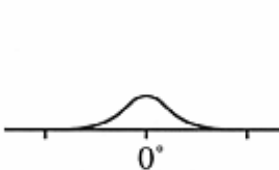
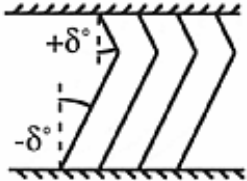
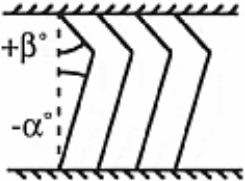
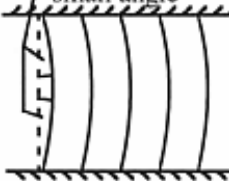
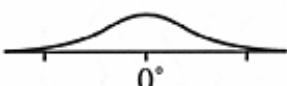
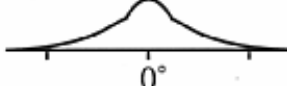
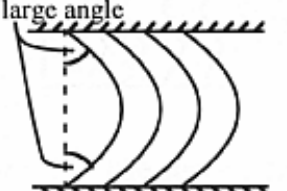
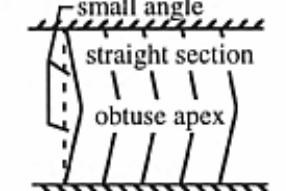
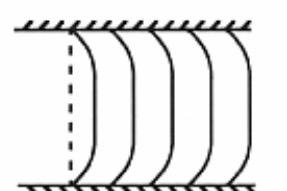
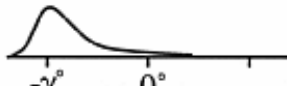
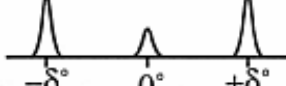
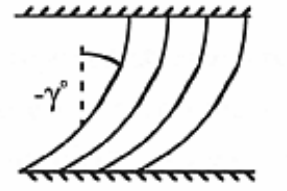
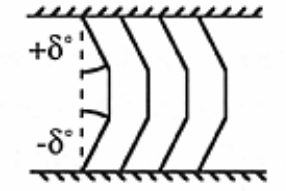
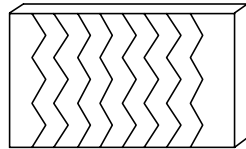
Rocking Info.			
Inferred Structure			
Author-given names	Bookshelf	Tilted Bookshelf Quasi-bookshelf	chevron
My name	Bookshelf	Tilted Bookshelf	chevron
Rocking Info.			
Inferred Structure			
Author-given names	Asymmetric chevron	Asymmetric chevron	Quasi-bookshelf Bent bookshelf
My name	Asymmetric chevron	Asymmetric chevron typeII	Bent bookshelf

Tabla B1 (continuada)

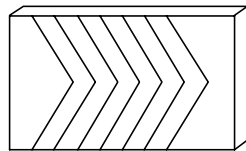
Rocking Info.			
Inferred Structure			
Author-given names	Quasi-bookshelf Obtuse chevron	Quasi-bookshelf Obtuse chevron	Bookshelf Quasi-bookshelf Bent bookshelf
My name	Obtuse chevron	low-tilt obtuse chevron	Quasi-bookshelf
Rocking Info.			
Inferred Structure			
Author-given names	Quasi-bookshelf Bent tilted Tilted	not named	
My name	Bent tilted	chevron/bookshelf aggregate	

Como la Dirección De Capas de Superficie Influye las Curvas de Rocking

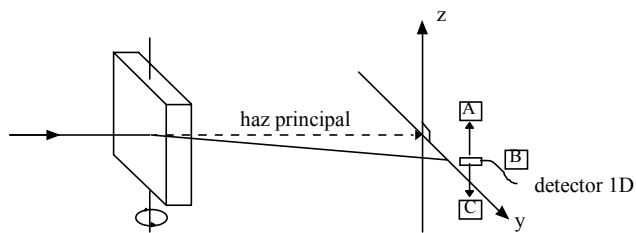
Si cambia el ángulo de las capas superficiales entonces el eje necesario para rocking se altera. Esto sucede, por ejemplo, cuando surge una estructura de galones de superficie, tal como se muestra abajo.



Para los rayos-X, esta estructura equivale a un solo galón en la superficie de la celda:



Los diagramas de celda en la página siguiente representan el conjunto general de estructuras que *podrían* tener lugar durante EFT en celdas de SSFLC. Los patrones de difracción tienen origen en la situación experimental siguiente:



Se mueve la celda sobre el eje z. Se sienta un detector 1D en el ecuador en la posición B (la posición corresponde a una mancha de difracción de Bragg para las capas). Se obtiene una curva de rocking. A y C son posiciones del detector adicionales en el plano y-z, por encima de y por debajo de B.

Tabla B2. Como el Sentido de las Capas Superficiales Influye las Curvas de Rocking 1D (continuada en la página siguiente)

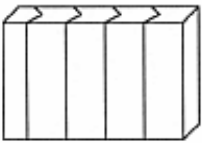
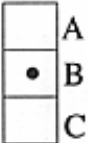
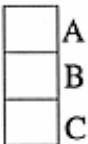
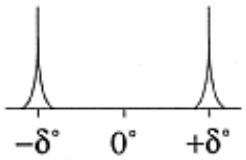
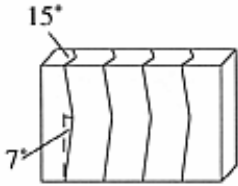
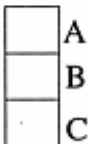
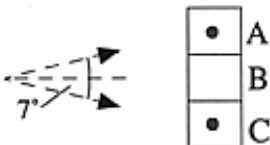
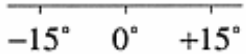
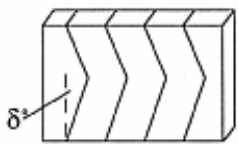
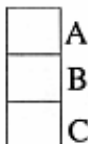
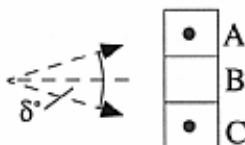
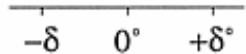
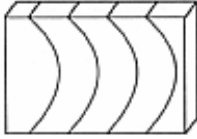
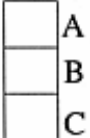
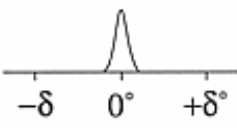
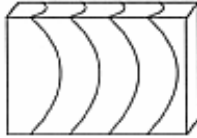
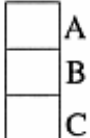
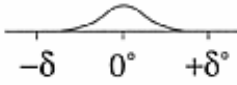
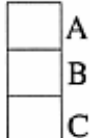
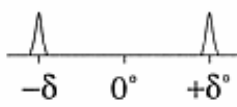
Cell structure	Detector information	Rocking curve for detector on the equator (B)
standard thickness chevron  chevron angle = δ°	some cell (rocking) angles : $\pm \delta^\circ$  any other angle 	
$\sim 15^\circ$ thickness chevrons $\sim 7^\circ$ surface chevrons 	some cell (rocking) angles : $\pm \delta^\circ$ or any other angle  15° 	 i.e. nothing, even at 15°!
thickness bookshelf + $\sim \delta^\circ$ surface chevrons 	some cell (rocking) angles : $\pm \delta^\circ$ or any other angle  0° 	 i.e. nothing, even at δ°!

Tabla B2 (continuada)

Cell structure	Detector information	Rocking curve for detector on the equator (B)
thickness bookshelf + obtuse surface chevrons 	some cell (rocking) angles : 0°  spread any other angle  A B C	 -δ 0° +δ low intensity
bent thickness bookshelf + obtuse surface chevrons 	some cell (rocking) angles : 0° +/- a few °  spread larger angles  A B C	 -δ 0° +δ low intensity
thickness chevrons + obtuse surface chevrons  chevron angle = δ°	some cell (rocking) angles : +/- δ°  spread any other angle  A B C	 -δ 0° +δ low intensity

Notas

- i) Cuando la superficie tiene galones rectos y el detector está en el ecuador una curva de rocking no mostrará la estructura dentro de la celda (galón o estante).
- ii) Si los galones de superficie están curvados, la estructura dentro de la celda se verá al hacer una curva de rocking, aunque con poca intensidad.
- iii) Los diagramas muestran el beneficio de utilizar un detector 2D. O sea, se puede ver la difracción lejos del ecuador al hacer rocking sobre un solo eje. (El patrón de difracción refleja la estructura de la superficie de la celda.)

References

- [1] B. Bahadur, "Liquid Crystals: Applications and Uses", vols. 1, 2 and 3, World Scientific, Singapore, 1991.
- [2] K. Toyne, "Thermotropic Liquid Crystals", ed. G. Gray, published for The Society of Chemical Industry by John Wiley & Sons, UK, 1987.
- [3] H. Kelker and R. Hatz, "Handbook of Liquid Crystals", Verlag-Chemie, Weinheim, 1980.
- [4] G. Vertogen and W.H. de Jeu, "Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals", Springer Series in Chemical Physics, 45, Berlin, 1988.
- [5] P.G de Gennes and J. Prost, "The Physics of Liquid Crystals", 2nd ed., Oxford University Press, 1993.
- [6] G. Gray and J.W. Goodby, "Smectic Liquid Crystals", Leonard Hill, Glasgow, 1984.
- [7] R.B. Meyer, L. Liébert, L. Strzelecki, and P. Keller, J. de Phys. Letts., 36, L69, (1975).
- [8] L.M. Blinov and V.G Chigrinov, "Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials", Springer and Verlag, 1994.
- [9] M. Schadt, "The Twisted Nematic Effect: Liquid Crystal Displays and Liquid Crystal Materials", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 165, 405, (1988).
- [10] J.W. Goodby et al, "Ferroelectric Liquid Crystals. Principles, Properties and Applications" (Ferroelectricity and Related Phenomena, Vol. 7), Gordon and Breach Science Publishers, U.K, 1991.
- [11] W.H. de Jeu, "Physical Properties of Liquid Crystalline Materials", Gordon and Breach Science Publishers, UK, 1980.
- [12] V. Fredericks and V. Zolina, Trans. Faraday Soc., 29, 919, (1933).
- [13] A. Rapini, J. de Phys., 33, 237, (1972).
- [14] E.F. Carr, Phys. Rev. Letts., 24, 807, (1970).
- [15] C. Tani, App. Phys. Letts., 19(7), 241, (1971).
- [16] P.G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", 1st ed., Oxford University Press, 1974.
- [17] O. Parodi, Solid State Comms., 11, 1503, (1972).
- [18] M. Goscianski, L. Leger and A. Mircea-Roussel, J. de Phys. Letts., 36, L-313, (1975).
- [19] K. Yoshino, K. Yamashiro and Y. Inuishi, Jap. J. appl. Phys., 14(2), 216, (1975).
- [20] M. Hareng, S. le Berre and J.J. Metzger, Appl. Phys. Letts., 27(11), 575, (1975).
- [21] D.K. Rout and R.N.P. Choudhary, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 166, 75, (1989).
- [22] C.E. Williams and M. Kléman, J. de Phys., 36, C1-315, (1975).

- [23] A. Jàkli and A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 222, 101, (1992).
- [24] M. Hareng, S. le Berre and L. Thirant, *Appl. Phys. Letts.*, 25(12), 683, (1974).
- [25] I.G. Chistyakov, B.N. Makarov, L.K. Vistin and C.P. Chumakova, *Sov. Phys. Dokl.*, 21(8), 436, (1976).
- [26] J.P. Hurault, *J. Chem. Phys.*, 59, 2068, (1973).
- [27] W. Helfrich, *Appl. Phys. Letts.*, 17, 531, (1970).
- [28] D.F. Aliev, C.G. Akhundov and A. K. Zeinally, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 27(1), 92, (1982).
- [29] O.D. Lavrentovich and M. Kléman, *Phys. Rev. A*, 48(1), R39, (1993).
- [30] A.A. Razumov and E.A. Kirsanov, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 27(5), 615, (1982).
- [31] H.P. Hinov, *Liq. Cryst.*, 3(11), 1481, (1988).
- [32] H.P. Hinov and K. Avramova, *Liq. Cryst.*, 3(11), 1505, (1988).
- [33] P.E. Cladis and S. Torza, *J. appl. Phys.*, 46(2), 584, (1975).
- [34] H.P. Hinov, *J. de Phys.*, 42, 307, (1981).
- [35] H.F. Gleeson, Ph.D. Thesis, University of Manchester, U.K, (1986).
- [36] T.P. Rieker, N.A. Clark, G.S. Smith, D.S. Parmar, E.B. Sirota and C.R. Safinya, *Phys. Rev. Letts.*, 59(23), 2658, (1987).
- [37] Y. Takanishi, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fakuda, *Jap. J. appl. Phys.*, 28(3), L-487, (1989).
- [38] Y. Ouchi, Y. Takanishi, H. Takezoe and A. Fakuda, *Jap. J. appl. Phys.*, 28(12), 2547, (1989).
- [39] L. Limat and J. Prost, *Liq. Cryst.*, 13(1), 101, (1993).
- [40] S. Kralj and T.J. Slukin, *Phys. Rev. E*, 50(4), 2940, (1994).
- [41] N.A. Clark and S.T. Lagerwall, *Appl. Phys. Letts.*, 36(11), 899, (1980).
- [42] J. Xue and N. Clark, *Phys. Rev. E*, 48(3), 2043, (1993).
- [43] K. Skarp and M.Handschi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165, 439, (1988).
- [44] T.P. Rieker, Ph.D. Thesis, University of Colorado, U.S.A, (1988).
- [45] N.A. Clark and T.P. Rieker, *Phys. Rev. A*, 37, 1053, (1988).
- [46] J.C. Jones, "Ferroelectric Liquid Crystals and the Problem with Chevrons", *B.L.C.S Newsletter*, March 1995.
- [47] W.J.A.M. Hartmann, G. Vertogen, C. Gerritsma, H.A.v. Sprang and A.G.H. Verhulst, *Europhys. Letts.*, 10(7), 657, (1989).
- [48] F. Giesselmann and P. Zugenmaier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 237, 121, (1993).
- [49] A. MacGregor, *J. Mod. Optics.*, 37(5), 919, (1990).

- [50] M. Johnno, A.D.L. Chandini, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, M. Ichihashi and K. Furukawa, Jap. J. appl. Phys., 28(1), L119, (1989).
- [51] M. Johnno, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima and K. Furukawa, Jap. J. appl. Phys., 29(1), L111, (1990).
- [52] W.J.A.M. Hartmann and A.M.M. Luyckx-Smolters, J. Appl. Phys., 67(3), 1253, (1990).
- [53] J. Patel, S. Lee and J. Goodby, Phys. Rev. A., 40(5), 2854, (1989).
- [54] G. Srajer, R. Pindak and J. Patel, Phys. Rev. A, 43(10), 5744, (1991).
- [55] Y. Sato, T. Tanaka, H. Kobayashi, K. Aoki, H. Watanabi, H. Takeshita, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, Jap. J. appl. Phys., 28(3), L483, (1989).
- [56] M. Oh-E, M. Isogai and T. Kitamura, Liq. Cryst., 11(1), 101, (1992).
- [57] K. Itoh, M. Johnno, Y. Takenishi, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, Jap. J. appl. Phys., 30(4), 735, (1991).
- [58] M. Isogai, M. Oh-E, T. Kitamura and A. Mukoh, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 207, 87, (1991).
- [59] M. Kuwahara, M. Kato, Y. Idoo, T. Terasawa, H. Onnagawa and K. Miyashita, Proceedings of the S.I.D., vol. 32/4, (1991).
- [60] T. Uchida, M. Hirano and H. Sakai, Liq. Cryst., 5(4), 1127, (1989).
- [61] P. Willis, N. Clark, J. Xue and C. Safinya, Liq. Cryst., 12(6), 891, (1992).
- [62] R.F. Shao, P. Willis and N. Clark, Ferroelectrics, 121, 127, (1991).
- [63] K. Nagao, M. Yudasaka and T. Harada, Jap. J. appl. Phys., 30, 7A, L1189, (1991).
- [64] L. Lejcek and S. Pirkel, Liq. Cryst., 8(6), 871, (1990).
- [65] S. Miura, M. Kimura and T. Akahane, Jap. J. appl. Phys., 33, Part1 - 1A, 209, (1994).
- [66] N. Itoh, M. Koden, S. Miyoshi, T. Wada and T. Akahane, Jap. J. appl. Phys., 33, Part 2 - 2B, L241, (1994).
- [67] J. Patel, T. Leslie and J. Goodby, Ferroelectrics, 57, 137, (1984).
- [68] P. Willis, N.A. Clark and C. Safinya, Liq. Cryst., 11(4), 581, (1992).
- [69] C.C. Ulrich and S.J. Elston, Liq. Cryst., 17(1), 23, (1994).
- [70] A. Jäkli and A. Saupe, Phys. Rev. A., 45(8), 5674, (1992).
- [71] Y. Asao and T. Uchida, Jap. J. appl. Phys., 32, Part 2 - 4B, L604, (1993).
- [72] D.W.L. Hukins, "X-ray Diffraction by Disordered and Ordered Systems", Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [73] P.G de Gennes and J. Prost, "The Physics of Liquid Crystals", 2nd ed., Oxford University Press, 1993.
- [74] M. Deutsch, Phys. Rev. A, 44(12), 8264, (1991), and references therein.
- [75] E. Hecht and A. Zajac, "Optics", Addison-Wesley Publishing Co., U.S.A, 1974.

- [76] E.E. Koch, "Handbook on Synchrotron Radiation", vol. 1A, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1983.
- [77] E. Towns-Andrews, A. Berry, J. Bordas, G. R. Mant, P. K. Murray, K. Roberts, I. Sumner, J. S. Worgan, R. Lewis and A. Gabriel, *Rev. Sci. Instrum.* 60(7) 2346 (1989)
- [78] Merck-BDH Ltd., Merck House, Poole, Dorset, UK, BH15 1TD.
- [79] M.F. Toney, T.P. Russell, J.A. Logan, H. Kikuchi, J.M. Sands and S.K. Kumar, *Nature*, vol. 374, 709, (1995).
- [80] L.M. Blinov and V.G Chigrinov, "Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials", Springer and Verlag, 1994.
- [81] Pilkington Space Technology, Unit 2, Kinmel Park, Bodelwyddan Rhyll, Clwyd, UK.
- [82] G.E.C. Hirst Research Centre, Elstree Way, Borehamwood, Hertfordshire, UK, WD6 1RX.
- [83] Goodfellows Cambridge Ltd., Cambridge Science Park, Cambridge, UK, CB4 4DJ.
- [84] Ciba-Geigy Plastics and Adhesives Co., Duxford, Cambridge, UK.
- [85] Heather Allinson, Ph.D. Thesis, University of Manchester, UK, (1994).
- [86] For example, H.J. Young, "University Physics", 8th ed., Addison Wesley, U.S.A, 1992.
- [87] Linkam Scientific Instruments Limited, Tadworth, Surrey, U.K., KT20 5HT.
- [88] B.K. Vainshtein, "Diffraction of X-rays by Chain Molecules", Elsevier, Amsterdam, 1966.
- [89] MicroCal Software, Inc., One Roundhouse Plaza, Northampton, M.A. 01060, U.S.A.
- [90] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Co., U.S.A, 1978.
- [91] A. de Vries, A. Ekachai and N.Spielberg, *J. de Phys.*, 40(4), C3–147, (1979)
- [92] "International Tables for X-Ray Crystallography", published by Kynoch Press, Birmingham, for the International Union of Crystallographers, 1962.
- [93] A. Jäkli and A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 222, 101, (1992).
- [94] H.F. Gleeson, C. Carboni and A.S. Morse, *Rev. Sci. Instrum.*, 66(6), (1995)