

SINGLE PARTICLE DYNAMICS AROUND THE BOUNDARIES OF NEMATIC MEDIA

By:

Deyvi Alan Parientes Sánchez

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of

MASTER OF SCIENCE
in
CHEMICAL ENGINEERING

UNIVERSITY OF PUERTO RICO
MAYAGÜEZ CAMPUS

2018

Approved by:

Aldo Acevedo Rullán, Ph.D.
President, Graduate Committee

Date

Ubaldo M. Córdova Figueroa, Ph.D.
Member, Graduate Committee

Date

David Suleiman Rosado, Ph.D.
Member, Graduate Committee

Date

Sra. Rocío Zapata Medina
Representative of Graduate Studies

Date

Aldo Acevedo Rullán, Ph.D.
Chair, Department of Chemical Engineering

Date

RESUMEN

El movimiento browniano de un coloide suspendido en un cristal líquido liotrópico cromónico (LCLC's) conduce a la descripción de las propiedades de transporte del medio, mediante una unificación de teorías donde se incluye el efecto de confinamiento. El entender la fenomenología del sistema utilizando un fluido considerado un líquido viviente, con potencial para múltiples aplicaciones en bioingeniería, nos acerca a imitar sistemas naturales, diseñar nuevos dispositivos, validar modelos estocásticos, empíricos y digitales. En esta tesis se discretiza el sistema mediante una conjetura matemática que cataloga la información de la dinámica coloidal en relación con el estrés por confinamiento del sistema coloidal. Se distinguen cambios estructurales significativos del medio, debido a perturbaciones hidrodinámicas por la presencia del coloide, que son del orden de las fuerzas elásticas y que induce al fluido a comportarse en modos diferentes: Bulk, presenta propiedades semejantes en el infinito, no hay perturbaciones hidrodinámicas por confinamiento, donde la agregación isodésmica no tiene un impacto considerable en la dinámica coloidal. Fuera del bulk, coloide interactuando con una placa, la estructura del medio reduce la movilidad coloidal en función a la distancia hidrodinámica, que se refleja en el aumento del tamaño de los agregados. Por último, coloides esféricos poliméricos con radio (R) de 390 nm suspendidos en un LCLC's, muestra comportamiento semejante a coloides de oro ($R = 50$ nm), relacionando estos experimentos con el índice de confinamiento, siendo esto un tercer modo fuera del bulk, coloides entre dos placas. Esta discretización de la dinámica coloidal nos lleva a revelar los coeficientes de viscosidad

twist (η_{Twist}) y splay (η_{Splay}) para cada modo, que se pueden obtener a partir de los coeficientes de Leslie. Sin embargo, la viscosidad bend (η_{Bend}) se obtiene con un modelo matemático que depende de relación de aspecto del agregado. Los valores encontrados para cada uno de los coeficientes η_{Twist} , η_{Splay} y η_{Bend} a partir de la dinámica coloidal en un medio nemático con director uniforme en confinamiento están en el mismo orden a la encontrada en la literatura.

ABSTRACT

Brownian motion of a colloid suspended in a lyotropic cholesteric liquid crystal (LCLC's) leads to the description of the transport properties of the medium through a unification of theories where the confinement effect is included. The understanding of the phenomenology of the system using a fluid considered a living liquid, with potential for multiple bioengineering applications, allows us to imitate natural systems, design new devices, and validate stochastic, empirical and virtual models. In this thesis the system is discretized by a mathematical conjecture which catalogs the information of the colloidal dynamics in relation to the stress by confinement of the colloidal system. Significant structural changes of the environment are described due to hydrodynamic disturbances caused by the presence of the colloid, which are in the order of the elastic forces and induce the fluid to behave in different ways. The bulk has similar properties as infinity, where there are no hydrodynamic disturbances caused by confinement and the isodesmic aggregation does not have a considerable impact on the colloidal dynamics. Outside the bulk where the colloid interacts with a surface, the structure of the medium reduces colloidal mobility as a function of the hydrodynamic distance, which is reflected in the increase in the size of the aggregates. Polymeric spherical colloids with radius (R) of 390 nm suspended in an LCLC's shows a similar behavior to gold colloids ($R = 50$ nm), relating these experiments to the confinement index, this being a third way outside the bulk: colloids between two plates. This discretization of the colloidal dynamics leads us to reveal the viscosity coefficients twist (η_{Twist}) and splay (η_{Splay}) for each mode, which can be

obtained from the Leslie coefficients. However, the viscosity bend (η_{Bend}) is obtained with a mathematical model that depends on the aspect ratio of the aggregate. The values found for each of the coefficients η_{Twist} , η_{Splay} , and η_{Bend} from the colloidal dynamics in a nematic medium with the uniform director in confinement are in the same order as those found in literature.

*Para aquellas personas
con quienes compartí
parte de mi vida y no les
puede decir adiós. Solo es
un hasta pronto. Dios los
tenga en su Gloria*

A mi madre un ser divino, a mis hijas mi inspiración y mi esposa mi soporte.

ÍNDICE

1	CAPÍTULO - INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Aspectos Importantes.....	3
2	CAPÍTULO – CRISTALES LÍQUIDOS.....	9
2.1.	Mesógenos.....	9
2.1.1.	Cristales Líquidos Termotrópicos (TLC's).....	11
2.1.1.1.	Calamíticos.....	11
2.1.1.2.	Discóticos.....	12
2.1.1.3.	Cristales Líquidos Poliméricos (LCP's).....	13
2.1.2.	Cristales Líquidos Liotrópicos (LLC's).....	14
2.1.2.1.	Estructuras de LLC's.....	16
2.2.	Parámetro de Orden.....	17
2.3.	Fases de Cristales Líquidos.....	19
2.3.1.	Nemático.....	19
2.3.2.	Esmético.....	20
2.4.	Cristales Líquidos Liotrópicos Cromónicos (LCLC's).....	21
2.5.	Alineamiento LCLC's.....	24
2.6.	Aplicaciones.....	25
2.6.1.	Dispositivos de Visualización.....	25
2.6.2.	Películas Polarizadas.....	27
2.6.3.	Sensores.....	27
2.6.4.	Síntesis de Materiales.....	29
3	CAPÍTULO - DINÁMICA COLOIDAL.....	31
3.1.	Movimiento Browniano.....	32
3.2.	Relación de Einstein-Smoluchowski.....	34
3.2.1.	Difusión Anómala.....	35
3.2.2.	Relación Stokes-Einstein.....	35
3.3.	Difusión Anisotrópica.....	37

3.3.1. Coeficiente de Arrastre	38
3.4. Stokes para Fase Nemática	43
3.4.1. Densidad de Energía Libre.....	46
3.4.2. Número de Ericksen.....	48
3.5. Efecto de Pared	49
4 CAPÍTULO - MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	55
4.1. Materiales.....	55
4.1.1. DSCG.....	55
4.1.2. Nanopartículas de Oro	56
4.1.3. 5CB.....	56
4.1.4. RM257	57
4.1.5. DMPAP.....	57
4.1.6. Poliimida (PI).....	57
4.2. Síntesis de Coloides	58
4.2.1. Emulsificación	59
4.2.2. Fotopolimerización	59
4.3. Extracción de la Fase Dispersa	59
4.3.1. Coloides Poliméricos (PP)	60
4.3.2. Coloides de Oro (GP).....	61
4.4. Preparación.....	61
4.4.1. Fase Nemática.....	61
4.4.2. Celdas.....	62
4.5. Microscopia.....	63
4.5.1. Seguimiento de Coloides	64
4.5.2. Análisis de Datos	65
4.5.3. Caracterización de Coloides.....	66
5 CAPÍTULO - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
5.1. Sistema de Referencia.....	78
5.1.1. Clasificación de Coloides	79

5.1.2. Dinámica de Coloides en Fase Nemática.....	82
5.2. Confinamiento Relativo	90
5.2.1. Resumen de Resultados	94
5.3. Discusión.....	98
6 CAPÍTULO – CONCLUSIONES	102
BIBLIOGRAFÍA	104
ANEXO I	118
ANEXO II.....	120
ANEXO III.....	121

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Información del número de muestras, celdas, coloides y pasos.	65
Tabla 2: Distribución de coloides por regiones del LCLC's.	70
Tabla 3: Comparación de resultados de viscosidad.	78
Tabla 4: Viscosidad de LCLC's, en el bulk, para R_h , con $IC = (60, 120, 180)$	87
Tabla 5. Resumen de las viscosidades de LCLC's, en el bulk.	95
Tabla 6. Viscosidades de LCLC's fuera del bulk, mínimos y máximos, por espesor.	96
Tabla 7: Propiedades de los LCLC's en el bulk, determinados por simulación con error = 3%	98

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Representación del orden molecular de las fases cristalina, nemática e isotrópica.	10
Fig. 2. Representación esquemática de las mesofases calamíticas.	12
Fig. 3. Representación esquemática de las mesofases discóticas.	13
Fig. 4 Cristales líquidos poliméricos	13
Fig. 5. Estructura laminar, adoptado de Burducea. ⁵⁰	16
Fig. 6. Fase cúbica bicontinua, adoptado de Neto y Salinas. ⁵²	16
Fig. 7. Estructura hexagonal, adoptado de Neto y Salinas. ⁵²	17
Fig. 8. Esquema de la fase nemática que muestra la dirección del director n	18
Fig. 9. Mesofase esméctica C.....	20
Fig. 10. Esquema de agregados de LCLC's.....	22
Fig. 11. Representación de la fase nemática torcida en una pantalla, adoptado de Gray. ⁶³	26
Fig. 12. Esquema de biosensor para la detección de complejos inmunes, adoptado de Shiyanovskii. ⁶⁶	28
Fig. 13. Movimiento browniano observado por Perrin para esferas ($R = 0.53 \mu\text{m}$) en agua, adoptado de Perrin. ⁸⁴	33
Fig. 14. Equilibrio de fuerzas sobre una esfera.	36
Fig. 15. Tres posibles configuraciones del director para una esfera en un entorno nemático, adoptado de Stark y Ventzki. ⁹⁰	39
Fig. 16. Diagrama de un coloide en un cristal líquido; (a) y (b) medio nemático, y (c) medio isotrópico. Representan los coeficientes de viscosidad de Miesowicz, adoptado de Mondiot. ¹⁴	45
Fig. 17. Deformación elástica en cristales líquidos nemáticos	47
Fig. 18. Esquema para el factor de corrección de Stokes, según Brenner.	50

Fig. 19. Esquema para el factor de reducción de movilidad para Stokes–Einstein, según Bevan y Prieve. ²³	52
Fig. 20. Bosquejo de polimerización de coloides esféricos. a) Proceso de emulsificación b) Fotopolimerización c) Extracción del mesógeno.	58
Fig. 21. Diagrama de fases DSCG, adoptado de Lydon. ²⁶	62
Fig. 22. Vista Superior de micrografía en campo oscuro (DF), coloide de oro.	64
Fig. 23. Bosquejo, vista superior en modo polarizadores cruzados de una celda. Multidominios con diferente orientación del director y defectos topológicos.	67
Fig. 24. Bosquejo, vista superior en modo campo oscuro de una celda donde aparecen nanopartículas, flechas continuas coloides en el director y flechas discontinuas coloides en defectos.	68
Fig. 25. Micrografía en diferentes modos de observación	69
Fig. 26. Distribución de coloides de oro.	71
Fig. 27. Distribución de coloides poliméricos.	71
Fig. 28. Micrografía de coloides poliméricos antes de la extracción del mesógeno (PH1).	72
Fig. 29. Distribución de coloides poliméricos, antes de la extracción del mesógeno.	72
Fig. 30. Índice de confinamiento versus espesor de la muestra.	73
Fig. 31. Numero de moléculas ancladas en el coloide $R = (50, 375 \text{ y } 750 \text{ nm})$, según su tipo de anclaje, en base a argumentos geométricos.	74
Fig. 32. Difusividad versus viscosidad, coloides de oro en defectos, para diferentes IC con $R = 50 \text{ nm}$	79
Fig. 33. Difusividad efectiva versus viscosidad efectiva, de coloides de oro en el bulk en un director uniforme, para diferentes IC con $R = 50 \text{ nm}$	80
Fig. 34. Difusión aparente versus viscosidad aparente, de coloides de oro fuera del bulk en un director uniforme, para diferentes IC con $R = 50 \text{ nm}$	81

Fig. 35: Viscosidad bend adimensional versus longitud promedio del mesógeno fuera del bulk.....	88
Fig. 36: Viscosidad twist adimensional versus longitud promedio del mesógeno fuera del bulk.....	89
Fig. 37: Viscosidad splay adimensional versus longitud promedio del mesógeno fuera del bulk.....	89
Fig. 38: Modos de interacción hidrodinámica del coloide en confinamiento, suspendido en un LCLC's.....	91
Fig. 39. Reducción en el coeficiente de difusión a medida que el coloide se acerca a la pared; Modelo de Bevan (símbolos no sólidos - λ_h^B), ²³ modelo propuesto (símbolos de geometría solida - λ_h).....	92
Fig. 40. Reducción en el coeficiente de difusión a medida que el coloide se desplaza entre dos placas $IC \leq 8$, para GP ($z = 0.8 \mu\text{m}$), y PP ($z = 6 \mu\text{m}$).	93
Fig. 41. Comportamiento retardado del coloide debido al cambio en las propiedades estructurales del mesógeno, según $IC = (8, 60, 120 \text{ y } 180)$	94
Fig. 42: Dependencia del largo promedio de los agregados respecto a la separación hidrodinámica promedio coloide-pared.	97

1 CAPÍTULO - INTRODUCCIÓN

La dinámica coloidal en un medio anisotrópico involucra condiciones de frontera singulares debido al confinamiento de la muestra entre dos placas, el cual genera, cambios estructurales que afectan las propiedades de transporte. Para explicar estas transiciones en el comportamiento coloidal es necesario unificar modelos matemáticos para describir las deformaciones características de los cristales líquidos.

Partiendo de la relación de Einstein-Smoluchowski¹⁻⁵ se pueden clasificar cambios abruptos en el coeficiente de difusión, producto del comportamiento singular de las moléculas del mesógeno. Para satisfacer este fenómeno se usa una condición de frontera singular, fundada en la teoría de Lobry y Ostrowsky, que tiene base en el índice de confinamiento (IC),⁶ en paralelo con la magnitud del orden de las fuerzas viscoelásticas del medio aplicado por Zimmermann.⁷ IC se define como la razón de separación de las paredes (z) y el diámetro de los coloides, $2R$ (donde R es el radio).⁶ Esta es una extensión del modelo de Halow.⁸ El análisis de Zimmermann establece las condiciones para obtener un director uniforme de un cristal líquido liotrópico cromónico (LCLC's), alrededor del coloide. Esto se fundamenta en la teoría de West, donde las competencias de fuerzas elásticas y viscosas dependen del tamaño del coloide.^{9,10}

La teoría de Lobry nos permite considerar efectos de pared en la dinámica coloidal en fluidos confinados en una celda tipo sándwich aplicando un factor de corrección de la Ley de Stokes para incluir los efectos de cambios estructurales del medio.¹¹

En la celda, el fluido va a presentar un comportamiento estructural específico para cada IC , debido a que la presencia de la pared induce a una condición de frontera simple o doble. Se denota una condición de frontera simple cuando el fluido experimenta los efectos de pared cercana y una condición de frontera doble cuando se comporta como un fluido anisotrópico en el infinito (i.e. lejos de la pared) pero en las cercanías de la pared interactúa con la placa. Con el fin de demostrar que los cambios estructurales dependen de la presencia de la pared, se diseñan dos tipos de experimentos dependientes del arreglo de las celdas; primer modo: donde coexiste el bulk y fuera del bulk, relacionado con $(IC \geq R+I)$, segundo modo: donde no existe bulk $(IC < R+I)$.

La dinámica coloidal bajo condiciones de frontera inducido permite hallar la relación máxima de difusividad (R_{max}) en función del ángulo de orientación de un director uniforme, del cual se pueden extraer los coeficientes de difusión paralela (D_{\parallel}) y perpendicular (D_{\perp}).^{12,13} A partir de los coeficientes de difusión se pueden calcular los parámetros de viscosidad de Miesowicz, viscosidad paralela (η_{\parallel}) y viscosidad perpendicular (η_{\perp})¹⁴, y los coeficientes de viscosidad de Leslie (α_i).^{15,16} La solución de α_i se determina según la propuesta de Imura,¹⁷ en función del parámetro de orden, S ¹⁸ y el tamaño de apilamiento promedio del mesógeno, $\langle L \rangle$, relacionando las ecuaciones de Zhou¹⁹ y Schoot.²⁰ Para solucionar el sistema de ecuaciones, se inicia por hallar el coeficiente de viscosidad isotrópico (η_0), con la ecuación propuesta por Kuzuu y Doi,^{21,22} basada en la longitud promedio de cristales líquidos poliméricos en fase nemática. Con η_0 se completa las ecuaciones, para determinar la solución de los coeficientes de viscosidad Leslie y obtener los coeficientes de viscosidad twist (η_{twist}) y splay (η_{splay}). Para la solución del coeficiente

de viscosidad bend (η_{benb}) se utiliza el modelo de Lee, que se aplica a moléculas de cristal líquido polimérica de alta relación de aspecto.¹⁸

En el caso donde no existe bulk, $IC < R+I$, se utiliza la metodología presentada previamente complementándola con la teoría de Bevan y Dennis²³ para incluir los efectos de pared cercana.^{24,25} Esta inclusión considera contribuciones fuera y dentro del bulk en función del factor de corrección de altura paralelo (λ_h) a la pared. Si $\lambda_h = 1$ coexisten dos regiones y si $\lambda_h < 1$ no existe bulk. Esta teoría nos permite clasificar el comportamiento de cambio de estructura debido a la resistencia a la deformación del mesógeno fuera del bulk.

Usar esta metodología permite tener una aproximación del comportamiento complejo de los LCLC's a través de la dinámica coloidal. Logrando en esta tesis describir las propiedades de deformación de los LCLC's (I_{Twist} , I_{Splay} y I_{Bend}), el tamaño promedio de las pilas $\langle L \rangle$, la separación hidrodinámica del coloide-pared (h), la energía de escisión de una pila (E) y los modos independientes de comportamiento del mesógeno debido el índice de confinamiento (IC). Siendo estas variables importantes que porque describen las propiedades de transporte que se involucra un estado de confinamiento de un LCLC's.

1.1. Aspectos Importantes

Los LCLC's fueron estudiados a detalle por Lydon,²⁶⁻²⁸ quien resalta la fase columnar nemática (N) y la fase columnar hexagonal (M) como las más importantes. Aquí nos centramos en la mesofase N, por ser la fase más sencilla y tener propiedades análogas a las de sus primos los cristales líquidos termotrópicos (TLC's) discóticos,¹⁶ donde los modelos

matemáticos fenomenológicos de los TLC's son una base para entender las propiedades de transporte de los LCLC's.

LCLC's tienen particularidades únicas que lo diferencian de cualquier fluido ordenado o un fluido newtoniano.¹⁹ Estos presentan características de corto y largo alcance, efecto de la estructura por apilamiento,^{29,30} comportamiento anfifílico y mesomórfico en solución.³¹ Así mismo las fuerzas que experimenta el coloide, están relacionadas a las propiedades viscoelásticas del LCLC's que se relaciona con la agregación isodésmica molecular. Una singularidad única de los LCLC's, para formar un pila de longitud promedio dependiente de la temperatura^{19,26} en el bulk, pero no dependiente de la concentración crítica micelar (CMC).

Para determinar las propiedades reológicas del continuo, se ha utilizado la dinámica coloidal a partir de técnicas de monitoreo de partículas utilizando microscopía óptica de campo oscuro con aceite de inmersión (DF) y el software llamado TRACKER, para análisis de videos.³² Para analizar el medio se utilizan nanopartículas esféricas de oro de 100 nm de diámetro y distribución conocida, y además de coloides esféricos 8 veces más grandes, sintetizados por un proceso de emulsificación. La técnica DF se utiliza para extraer la información de desplazamiento cuadrático medio (MSD) del coloide en el medio, del cual se obtiene el coeficiente de difusión.

El movimiento browniano se analiza en dos dimensiones, paralelo y perpendicular al eje de orientación de largo alcance de las moléculas del mesógeno. La difusión que

experimenta el coloide es anómala porque no depende directamente del MSD^{33,34} y se identifica en este trabajo para cada modo de comportamiento estructural del medio.

La difusión anómala es generada por la fuerza de interacción molecular debido al orden de largo alcance, ya que el orden molecular de largo alcance permite calcular el coeficiente de relación máxima de difusión.⁴ Siendo necesario realizar ciertas asunciones como: no existen interacciones hidrodinámicas entre los coloides, el radio hidrodinámico del coloide es semejante al radio del coloide, el fluido no es compresible, el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico y el director del cristal líquido es uniforme.

La asunción del tamaño del radio hidrodinámico del coloide es importante para determinar con exactitud las propiedades reológicas del sistema en cada región en función del coeficiente de relación máxima de difusión en el director. Aquí el espesor efectivo de la doble capa es muy pequeño, porque las fuerzas de anclaje son débiles en la superficie del coloide,^{19,35} pero la doble capa actúa como un disipador de energía si aumenta el tamaño del coloide y la fuerza de anclaje. Según Zimmermann,⁷ para $R < 500$ nm las moléculas del director tienen un anclaje débil en la superficie de un coloide sin funcionalizar. West establece para TLC's, que la dinámica coloidal está influenciada por las fuerzas elásticas y fuerzas viscosas que gobiernan el medio que rodea el coloide, que dependen del tamaño del coloide y define el orden de las magnitudes de las fuerzas mediante un análisis adimensional para hallar las contribuciones que afectan la fuerza de arrastre.^{9,10}

Con esta breve descripción basada en la anisotropía de los cristales líquidos es posible proceder a ahondar en el tema de interés de este trabajo, la dinámica coloidal en un fluido

anisotrópico y su interacción con fuerzas externas. La dinámica en el bulk o sin perturbaciones ha sido previamente estudiada.¹⁴ Sin embargo, la dinámica coloidal en las proximidades de la pared o fuera del bulk no ha recibido mucha atención; fuera del bulk el coloide presenta un bajo coeficiente de difusión aparente o retardado en dirección hacia la pared y es dependiente de la distancia hidrodinámica coloide-pared.²³ En principio no se cumpliría con la distribución de Boltzmann; problema conocido como el dilema Itô-Stratonovich,³⁶ siendo una interrogante difícil de observar en un fluido newtoniano. Sin embargo, la dinámica de coloides se puede clasificar entre aquella que presenta características de un volumen infinito sin perturbaciones externas y la cercana a la pared, en la cual el desplazamiento es función de su cercanía a la pared y solo cumple el principio de distribución de Boltzmann para un diferencial de altura. Esto es posible porque en un LCLC's las fuerzas elásticas son de un orden semejante al radio cuadrado del coloide,⁷ esto nos muestra una dependencia de la dinámica coloidal respecto al eje perpendicular a la placa, presentado en esta tesis a través de la unificación de teorías Zimmermann-Lobry-Bevan.

El radio del coloide tiene un impacto significativo en la dinámica coloidal, así como en el tamaño de la dislocación inducido por la presencia del coloide. Donde el fenómeno se observa en coloides de 100 nm de diámetro cerca de la pared y también es apreciable si utilizamos coloides poliméricas esféricas 8 veces más grandes. Con coloides poliméricos, se esperaría que el radio tenga un impacto más significativo en la dinámica coloidal, así como en el tamaño de la dislocación inducido por la presencia del coloide. Sin embargo la perturbación del director alrededor del coloide no es considerable, porque las fuerzas

elásticas son superiores a las fuerzas viscosas debido al anclaje débil,⁷ siendo esto el resultado del impacto del tamaño del radio del coloide en el LC's según West.¹⁰ Las fuerzas elásticas se originan debido a la deformación del director y por efecto del anclaje molecular del director en la superficie del coloide,⁹ que dependen del anclaje molecular débil o fuerte en la superficie del coloide para generar defectos.

Esto se explica con la relación de tamaño mínimo coloide-mesógeno para tener un comportamiento anisotrópico con campo de flujo uniforme alrededor del coloide, pero si tenemos una relación de tamaño máxima la dinámica coloidal será gobernado por las fuerzas viscosas. Para coloides de relación de tamaño máxima el comportamiento molecular induce fuerzas de anclaje fuerte en la superficie del coloide y distorsión del director en el entorno que rodea al coloide, existiendo múltiples tipos de defectos por presencia del coloide.

Desde el punto de vista hidrodinámico la competencia de acción y reacción local en el entorno del coloide depende de las características de deformación de fluido. Donde su complejidad para representar y estudiar su interacción entre coloide, fluido y entorno, tanto empírica y teórica, son motivo de investigación. Más aún de un cristal líquido que depende de sus propiedades anisotrópicas, donde aún hay un largo camino para entender la formación de dominios localizados, dinámica coloidal, interacciones hidrodinámicas y efectos por confinamiento.

Por lo tanto, nuestro **principal objetivo** en esta tesis para entender la fenomenología es determinar los efectos de confinamiento de un cristal líquido liotrópico cromónico en fase

nemática con la dinámica coloidal; y para lograr este objetivo proponemos los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar la distribución de los coloides en la fase nemática.
- Desarrollar una conjetura matemática para entender los efectos de confinamiento de la dinámica de coloidal en LCLC's.
- Comparar diferentes sistemas coloidales con la conjetura matemática.
- Determinar los efectos del cambio estructural del medio por la presencia del coloide.
- Determinar las viscosidades características de las LCLC's a partir de la dinámica coloidal.

Dado la naturaleza anfifílica y geometría molecular de los LCLC's, es un desafío acceder a la información de la dinámica coloidal, que nos permita entender y diseñar dispositivos que imiten las propiedades de sistemas de transportes naturales. Sin embargo, nosotros vamos formando las bases para proporcionar información a partir de un método práctico como la microreología, para describir mediante el uso apropiado de ecuaciones matemáticas los cambios estructurales del mesógeno a través de parámetros estructurales.

2 CAPÍTULO – CRISTALES LÍQUIDOS

Los cristales líquidos termotrópicos (TLC's) han tenido la atención de la comunidad científica en el último siglo, donde se desarrollaron muchas aplicaciones tecnológicas,³⁷ como son las pantallas de cristal líquido, sensores, y materiales resistentes entre otros. Estas aplicaciones se desarrollaron en base a sus propiedades mecánicas, propiedades ópticas y fluidez. Gracias a estos avances se conoce como controlar propiedades electroópticas, como los cambios de orientación del director, que pueden ser utilizados para controlar materia activa.³⁸ Pero cristales líquidos liotrópicos (LLC's) representan todo un reto en la investigación, debido a su naturaleza de no equilibrio y a su difícil reproducibilidad en experimentos. Sin embargo, estos últimos son un medio ideal para la materia activa, que puede ayudar a replicar y controlar sistemas naturales. Esto nos motiva a seguir estudiando los cristales líquidos, con objeto de entender sus propiedades intrínsecas a escala molecular, micro y macro, para en un futuro aplicarlas en el diseño de nuevas aplicaciones basadas en biosensores.

2.1. Mesógenos

Los cristales líquidos (LC's) o mesógenos, son un sistema complejo de materia condensada caracterizadas por ser fluidos ordenados que exhiben propiedades anisotrópicas.^{7,39,40} Los LC's fueron observados por primera vez a mediados del siglo XIX,⁶ por Mettenheimer en muestras de tejido nervioso en solución de oleato de sodio publicado en el año 1857.⁴¹

Posteriormente en 1888, fue observado por Friedrich Reinitzer,⁴² en el benzoato de colesterilo, mostrando una cascada de transiciones entre las fases sólida-líquida en un rango de temperatura.⁴³ Este fenómeno fue compartido y estudiado a detalle por Otto Lehmann, considerado el padre de los LC,⁴² quien lo denominó “*Flüssige Kristalle*” que significa estado de agregación intermedio entre un sólido cristalino y líquido amorfo.

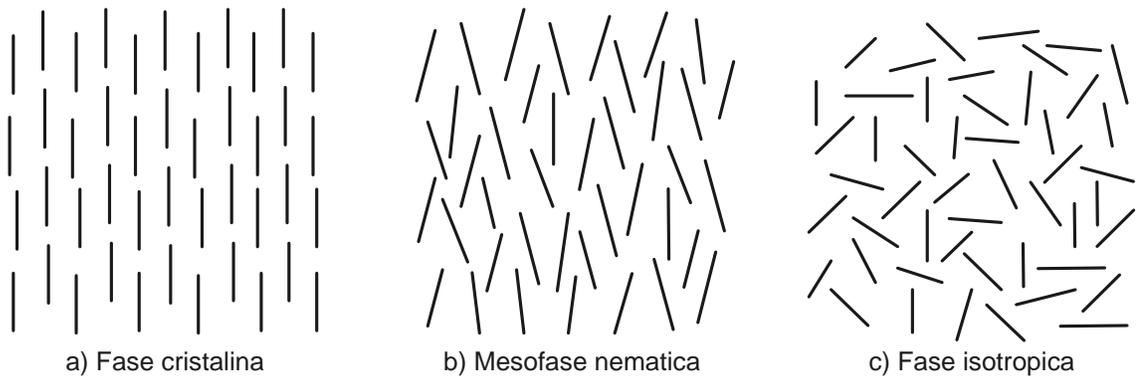


Fig. 1. Representación del orden molecular de las fases cristalina, nemática e isotrópica.

Como se observa en la Fig. 1, la fase nemática es un estado intermedio entre la fase líquida y sólida, presenta cierto grado de fluidez y en su punto de fusión superior tiene propiedades isotrópicas de un líquido pero ópticamente es anisotrópico, siendo la mesofase más sencilla.¹⁶ Al enfriarse la fase nemática hay cambio de fase, donde se sigue observando presencia de cristales coexistiendo en el fluido, que dependen del orden posicional, orden de orientación y orden de alcance de las moléculas.⁴³ Esta característica única de los LC's es llamada anisotropía,⁴⁰ cuya singularidad genera múltiples propiedades de viscoelasticidad, que dependen de la simetría y la fase.³⁷

Existen dos clases definidas de cristales líquidos los termotrópicos que son sensibles a la temperatura y los liotrópicos, donde el cambio de fases depende de la concentración.³⁷

2.1.1. Cristales Líquidos Termotrópicos (TLC's)

Se han desarrollado muchos estudios y aplicaciones para cristales líquidos termotrópicos,³⁷ como dispositivos que reflejan luz, termómetros, pantallas de cristal líquido, calculadores, celulares y otros dispositivos ópticos, donde las propiedades electroópticas y su fluidez afecta el paso de la luz.¹⁵

Los TLC's pueden ser compuestos orgánicos puros o mezclas,⁴⁴ que se subdividen en función a su estructura molecular.⁴⁵ La estructura puede pasar a través de una o más transiciones, generando comportamiento mesomórfico en un rango dependiente solo de temperatura.^{31,46} Este comportamiento también llamado mesofases forma una fase semifluida que comparte algunas propiedades típicas de los sólidos y algunas otras que se encuentran comúnmente en los líquidos.⁴⁴ Las moléculas de los cristales líquidos termotrópicos son de forma fija covalente y se clasifican generalmente como nemáticos, colestéricos y esmécticos. La gama de fases dependen directamente de su geometría molecular y temperatura,⁴⁴ donde las interacciones moleculares favorecen el orden de orientación de las moléculas vecinas, minimizando la entropía. También se pueden clasificar de acuerdo a su geometría y su peso molecular.

2.1.1.1. Calamíticos

Es el tipo más común de los cristales líquidos, con moléculas que tienen geometría en forma de barra, deben presentar rigidez parcial o total para favorecer la formación de las mesofases.⁴⁷ Presentan fases nemáticas y fases esmécticas con orden posicional en al

menos una dirección,⁴⁶ como se muestra en la Fig. 2, pero existen muchos tipos de fases esmécticas que se diferencian por la orientación de las moléculas con respecto a la capa normal.³¹

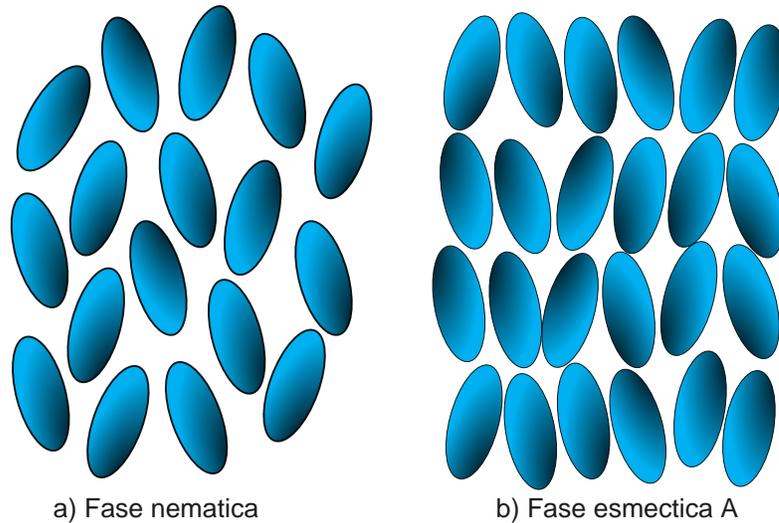


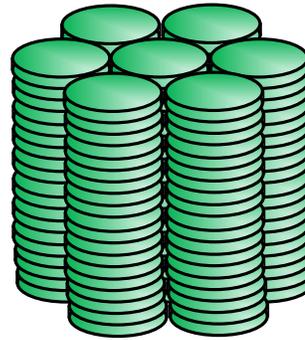
Fig. 2. Representación esquemática de las mesofases calamíticas.

2.1.1.2. Discóticos

LC's discóticos presentan mesofases estables cuyas estructuras están claramente identificadas, se dividen en dos categorías distintas, la columnar y la nemática, ver Fig. 3; siendo la estructura columnar básica, algo similar a la fase hexagonal del agua de jabón y otros sistemas liotrópicos. La fase nemática discótica tiene una disposición ordenada de orientación de los discos sin orden de traslación de largo alcance y el director representa la normal del eje de orientación del disco. La simetría, los defectos, las texturas y otras características de los nemáticos discóticos son idénticas a los nemáticos calamíticos, además el modelo hidrodinámico es aplicable para ambos casos.⁴⁶



a) Fase nematica

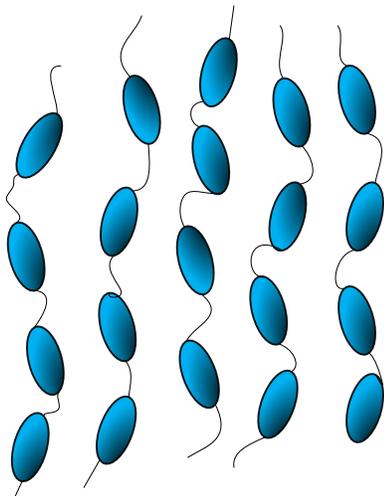


b) Fase columnar

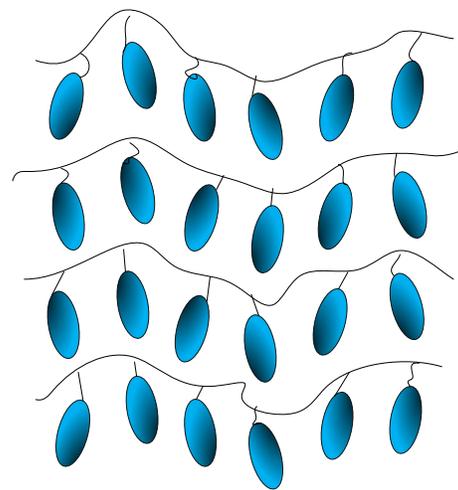
Fig. 3. Representación esquemática de las mesofases discóticas.

2.1.1.3. Cristales Líquidos Poliméricos (LCP's)

Son compuestos poliméricos con propiedades de estructura semejante a termotrópicos y lipotrópicos;⁴⁸ donde se forman mesofases dependientes de la temperatura o al diluirse en solventes. LCP's están formadas por moléculas de alto peso molecular con secciones alargadas rígidas, condición que favorece la interacción de alineación,⁴⁷ y pueden existir dos tipos: de cadena principal y lateral (ver Fig. 4).



a) Cadena principal



b) Cadena lateral

Fig. 4 Cristales líquidos poliméricos

2.1.2. Cristales Líquidos Liotrópicos (LLC's)

Su importancia en la industria es muy amplia debido a la necesidad de conocer el comportamiento de los sistemas anfifílicos y su función en las fases micelares.³⁷ Además es de suma importancia en sistemas biológicos, ciencia de los alimentos, farmacología,⁴⁰ así como nuevas aplicaciones de materiales funcionales y biosensores.⁴⁹

Los cristales líquidos liotrópicos son un tipo de material fluido anisotrópico, que el efecto de ruptura sobre el cristal implica un disolvente y si es necesario un cambio térmico.³⁷ Estas moléculas auto ensambladas, forman superestructuras anisotrópicas con texturas típicas, excepto las fases cúbicas, que son isotrópicas y no se pueden detectar con luz polarizada.⁵⁰

En los LLC's, la topología y las características de las fases dependen de su estructura hexagonal o laminar, para mostrar o no la curvatura interfacial, cuyo efecto se relaciona con la energía de elasticidad que produce defectos topológicos.³⁷ Las fases de LLC's se forman con soluciones anfifílicas formando fases de bicapa, micelas tipo esférica o cilíndrica, también hay una fase intermedia de liotrópico nemático entre las fases micelar isotrópica y estructurada;¹⁶ siendo esta fase nemática biaxial que separa dos nemáticos uniaxiales de birrefringencia opuesta.³⁷

Estas moléculas forman sistemas de micelas de pequeña anisotropía de forma, sistemas de larga anisotropía de forma y sistemas continuos con estructura continua tridimensional. Esta agregación depende de la concentración de moléculas anfifílicas para auto ensamblarse, definida como la concentración micelar crítica (CMC).⁵⁰

El orden de orientación de las moléculas de LLC's se produce cuando las unidades de agregados, sacrifican la libertad de orientación y se alinean con los vecinos para ganar entropía traslacional.¹⁹ También en el auto ensamblaje micelar se relaciona con la temperatura del límite inferior de la fase sólida hidratada y la fase micelar, definida como temperatura crítica micelar (CMT).^{51,52} CMT es dependiente de la naturaleza anfifílica de la molécula y las fuerzas iónicas de la mezcla.

El polimorfismo también se ve afectado por parámetros geométricos de las moléculas anfifílicas, generando agregados moleculares directos o invertidos en las mesofases liotrópicas. La naturaleza de los LLC's se atribuye a la cabeza hidrofílica, el volumen de cola hidrofóbica, la presencia o ausencia de otro tensioactivo, el pH, la fuerza iónica de la solución, la pureza de los compuestos, la temperatura, entre otros factores.⁵²

Así mismo, el tipo de estructura depende de la forma de los agregados moleculares que sean directos o invertidos, para que puedan cumplir con los mínimos de energía libre. Las fuerzas implicadas en las estructuras son electrostáticas y dispersas. Donde solo un aumento de temperatura puede romper la estructura porque genera una perturbación que hace que disminuya las fuerzas dispersas (débiles) y las fuerzas electrostáticas (fuertes) atractivas entre iones o dipolos.⁵⁰

Las características de los LLC's, muchas veces hacen difícil controlar experimentalmente algunos parámetros, lo que explica que la reproducibilidad en algunos experimentos de liotrópicos no es fácil de lograr.⁵²

2.1.2.1. Estructuras de LLC's.

Primero veremos que la estructura laminar tiene varios tipos de polimorfismos, siendo una fase simple y de doble capa, con una disposición paralela, son capas infinitas formadas por moléculas anfifílicas, alternadas periódicamente por capas de agua, ver Fig. 5.

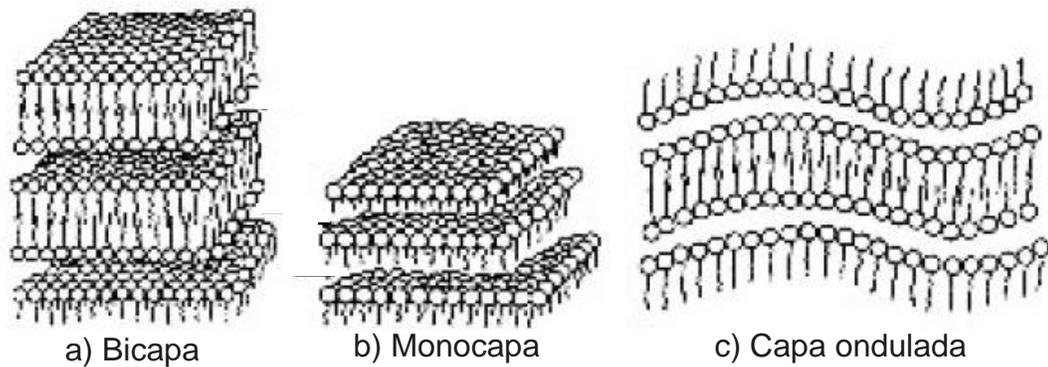


Fig. 5. Estructura laminar, adoptado de Burducea.⁵⁰

Segundo, una estructura cubica micelar con propiedades de fluidez de un líquido isotrópico, son ópticamente isotrópicos, pero presenta birrefringencia inducida por cizallamiento. Aquí las micelas tienen una forma cubica, con tres tipos diferentes de empaque: cúbica, cara cúbica centrada y cuerpo cúbico centrado, así mismo se han identificado seis fases cúbicas, de las cuales dos de ellas son de naturaleza micelar.

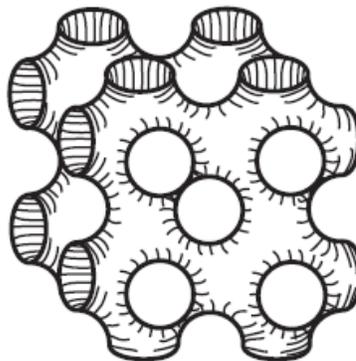


Fig. 6. Fase cúbica bicontinua, adoptado de Neto y Salinas.⁵²

Tercero tenemos la estructura hexagonal, son una consecuencia de elevar la concentración del disolvente en la fase cubica, donde las moléculas se empaquetan como agregados muy largos, similares a varillas, que pueden tener forma circular, cuadrada o hexagonales.⁵² Se han identificado tres tipos de fases liotrópicas hexagonales: la directa, la invertida y la compleja.

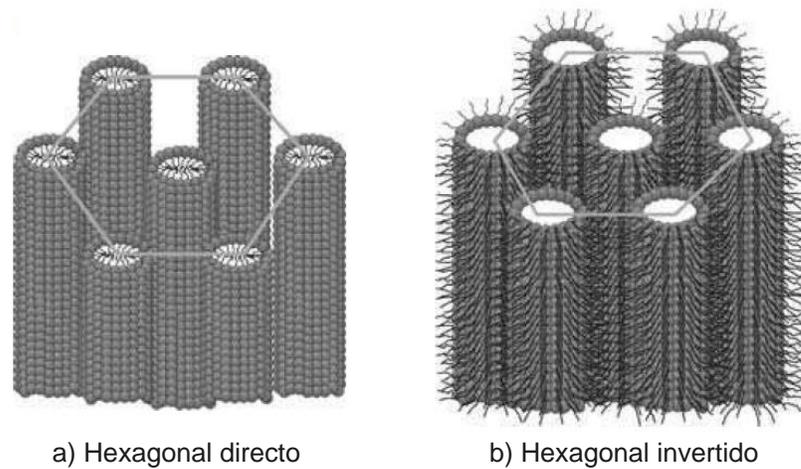


Fig. 7. Estructura hexagonal, adoptado de Neto y Salinas.⁵²

2.2. Parámetro de Orden

Todo estado de cristal líquido es caracterizado por el orden de orientación de las moléculas, y este es el único aspecto que diferencian las fases nemáticas de las isotrópicas.³¹ De donde el parámetro de orden es la orientación de largo alcance en la fase nemática,⁴⁶ siendo una función de distribución de orientación que depende únicamente del eje molecular axisimétrico.³⁷ Para la caracterización del orden de orientación se deben tener en cuenta la dirección preferida \mathbf{n}_r y la cantidad de ordenamiento, es decir, la distribución de los ejes largos moleculares alrededor de \mathbf{n} , además el eje preferido es no polar con lo cual las

direcciones \mathbf{n} y $-\mathbf{n}$ son completamente equivalentes, dependiendo de la forma de la molécula.³¹

Así la definición del grado de alineamiento viene definida por el parámetro de orden, S :

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

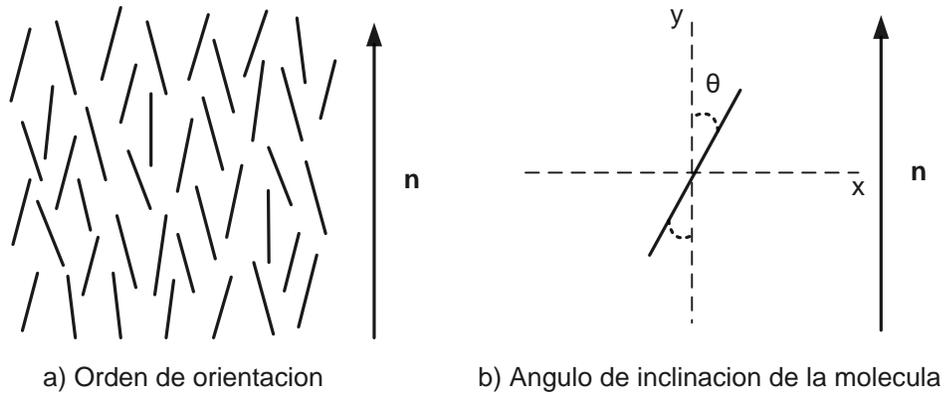


Fig. 8. Esquema de la fase nemática que muestra la dirección del director \mathbf{n} .

Si la distribución de las moléculas es aleatoria como la fase isotrópica de la Fig. 1 entonces $S = 0$, pero si las moléculas estuvieran perfectamente alineadas como la fase cristalina de la Fig. 1, entonces el valor de $S = 1$.

En la naturaleza, los LC's presentan una inclinación respecto al eje preferencial según la Fig. 8. (b), teniendo en consideración el valor promedio de θ , se asume que todas desviaciones de alineación son perfectas y se pueden considerar. En otras palabras, S especifica el grado promedio de orientación con respecto al director \mathbf{n} local.

2.3. Fases de Cristales Líquidos

Para identificar las diferentes mesofases, estas se distinguen por la simetría de largo alcance específica, formando texturas observables por microscopía con polarizadores cruzados, dispersión de rayos X y espectroscopía NMR. Todas las fases pueden considerarse continua en la región polar, siendo distinguibles, excepto la fase laminar que presenta un arreglo en un plano.⁵⁰

En esta sección solo se presenta dos tipos de fases estructurales la uniaxial (nemática) y la biaxial (esmética).

2.3.1. Nemático

Las moléculas en la fase nemática están en promedio alineadas,⁴⁶ tienen un alto grado de orden de orientación de largo alcance y el eje de simetría uniaxial no tiene polaridad (ver Fig. 1 (b)), se pueden observar macroscópicamente y caracterizar con un director (\mathbf{n}) ver Fig. 8. Esta fase debe su fluidez a la facilidad con la que las moléculas se deslizan una al lado de la otra sin perder su paralelismo⁴⁶ y las viscosidades pueden ser del mismo orden de magnitud que la viscosidad de la fase líquida isotrópica, donde las viscosidades dependen de la relación de aspecto de la molécula.³¹ Estas mismas características son vistas en fases nemáticas formadas por moléculas en forma de disco⁴⁶ (ver fases nemáticas de la Fig. 2 y la Fig. 3). También existen los nemáticos biaxiales donde el director se define como dos directores ortogonales \mathbf{n} y \mathbf{m} , este tipo de fase solo ha sido vista en LLC's.³⁷

2.3.2. Esmético

Las fases esmécticas también son biaxiales, esto produce que las moléculas estén dispuestas en capas permitiendo deslizarse una sobre otras con facilidad. Tienen simetría traslacional que se rompe en al menos una dirección en el espacio, pero presentando propiedades de fluidez con una viscosidad superior a la nemática.⁴⁶

Hay un gran número de fases esmécticas y sus nombres se forman añadiendo una o varias letras al nombre,⁵³ donde las letras significan el tipo de inclinación de las moléculas. La fase esméctica A y C son las más comunes.

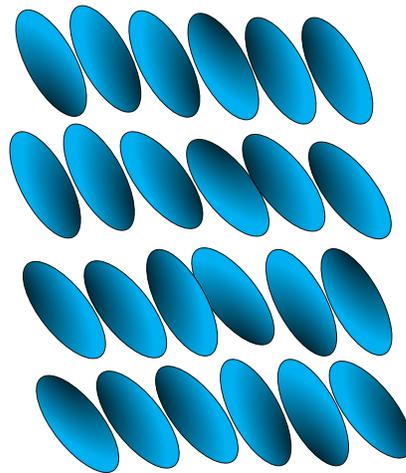


Fig. 9. Mesofase esméctica C.

La fase esméctica A tiene una textura cónica-focal, se caracteriza por un parámetro de orden que corresponde a una capa, cuyo espesor es del tamaño de la longitud larga de la molécula, además su director es del tipo equivalente.³¹ (ver Fig. 2 (b))

La fase esméctica C es una capa, donde las moléculas están inclinadas un ángulo ω con respecto a la capa normal, además las inclinaciones de las diferentes capas están orientadas de la misma manera, ver Fig. 9, sin embargo no existe equivalencia de los directores.³¹

2.4. Cristales Líquidos Liotrópicos Cromónicos (LCLC's)

LCLC's son sistemas complejos de materia blanda,^{28,40} que forman mesofases a través de un proceso de auto-ensamblaje reversible y presentan propiedades diferentes a las mesofases anfifílicas convencionales de los LLC's.²⁶ Son mesofases formadas por diversas gamas de compuestos incluyendo fármacos, colorantes y ácidos nucleicos, típicamente sistemas aromáticos rígidos con tres o cuatro anillos aromáticos fusionados.⁴⁹ Tam-Chang también sostiene que las moléculas tienen forma de tabla, libres de deslizarse una sobre otra, funcionalizadas en la periferia con grupos iónicos o hidrófilos para la solubilidad en medios acuosos.⁴⁹ Existen dos arreglos importantes:²⁸ la fase nemática (N) por su similitud de textura con los nemáticos termotrópicos y la fase matriz hexagonal o columnar (M) debido a que la textura se observó en fases medias de sistemas anfifílicos (ver Fig. 10).²⁷ Los LCLC's se agregan incluso en soluciones muy diluidas y forman columnas de longitud creciente a medida que se concentra la solución.²⁶ Los LCLC's forma un director paralelo al eje de las columnas apiladas,⁴⁹ y en presencia de campo magnético se orientan fácilmente.⁵⁴

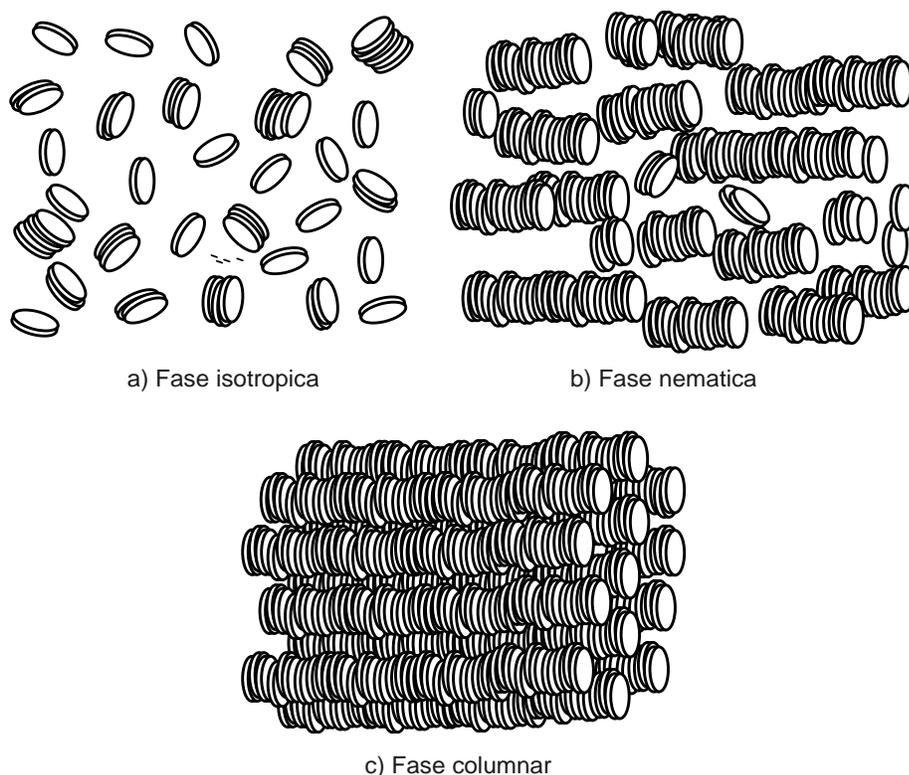


Fig. 10. Esquema de agregados de LCLC's

Lydon,²⁶ en su estudio sobre las mesofases de LCLC's indica que la fuerza motriz termodinámica se basa en las interacciones moleculares de los anillos de los orbitales aromáticos de moléculas adyacentes. Fuerza que se basa en las interacciones de las moléculas de agua, que obliga a las moléculas del soluto a segregarse y también se considera el efecto de la naturaleza diamagnética del mesógeno. Esta fuerza motriz también genera defectos de origen hidrodinámico en la fase nemática, donde la alineación inducida de la microestructura del LCLC's es orientada en una dirección.

Este tipo de auto-ensamblaje de los LCLC's suspendidos en agua se le considera agregación isodesmica, que según Zhou¹⁹ se asemeja a los ensamblajes supermoleculares de sistemas biológicos.

Las moléculas en solución se agregan una sobre otra cara a cara (agregación tipo H),²⁷ para minimizar las áreas de contacto desfavorable con el agua y dejar los grupos de solubilización iónica en la interfaz. Al mismo tiempo, los iones positivos en la periferia de las moléculas se disocian, dejando agregados con carga negativa.⁵⁵ Además el incremento de energía que se produce para la adición de cada nueva molécula a una columna es casi siempre el mismo, no teniendo dependencia del tamaño de la cadena.²⁷ Sin embargo las moléculas se auto-ensamblarían indefinidamente, si no fuera porque la entropía disminuye cuando disminuyen el número de agregados; de donde el equilibrio de energía de un agregado y la entropía permiten predecir un sistema polidisperso con un número de agregación promedio de moléculas $\langle n \rangle$.⁵⁵

$$\langle n \rangle \propto \sqrt{\phi} \exp \frac{E}{2k_B T} \quad (2)$$

De donde:

- E : Energía de escisión
- k_B : Constante de Boltzmann
- T : Temperatura absoluta
- ϕ : Fracción de volumen

De la ecuación (2), Zhou deduce el largo promedio de los agregados en la ecuación (3),^{19,26,56} donde el largo de los agregados depende de la energía de atracción y las repulsiones electrostáticas que se ve afectado por la concentración, interacciones moleculares, temperatura, pH, contenido iónico y del tipo de grupos laterales.

$$\langle L \rangle \propto \exp \frac{E}{2k_B T} \quad (3)$$

De donde E es la energía necesaria para romper una cadena en dos, llamada energía de escisión, relacionada a la energía de atracción de los centros aromáticos (E_0) y las repulsiones electrostáticas de la periferia (E_e), según la ecuación (4).

$$E = E_0 - E_e \quad (4)$$

Siendo según Lydon $E = (5k_B T - 10 k_B T)^{26}$ y según Zhou $E \approx 10 k_B T$.¹⁹

Los agregados tipo H tienen una separación típica de los mesógenos cromónicos, apiladas una al lado de la otra a lo largo del eje de crecimiento, aproximadamente entre 0.33-0.34 nm.⁵⁷ Siendo conjuntos super moleculares con alta relación de aspectos donde no hay enlaces químicos para fijar la longitud de los agregados.¹⁹ Además los agregados de LCLC's no tienen punto de Kraff o concentración crítica micelar (CMC), y el límite de la temperatura inferior de la formación de las mesofases son caracterizadas por el punto de cristalización del hielo.

El nombre cromónico fue usado por primera vez por los compañeros de trabajo de Lydon porque tiene las connotaciones de color y cromosomas.⁴⁹

2.5. Alineamiento LCLC's

Actualmente para alinear cristales líquidos se usa la técnica estándar industrial de sustrato de poliimida (PI) frotada uniaxialmente sobre placas de vidrio de sílice.^{58,59} Observado por primera vez por Zocher & Coper en 1928,⁶⁰ en superficies funcionalizadas con PI con

frotación uniaxial, siendo el método utilizado más ampliamente en la alineación de LCLC's. Esta técnica es aprovechada por su alta calidad y se usa para la caracterización de muestras.⁶¹ Sin embargo, también se puede usar un simple esfuerzo cortante para la alineación del cristal líquido entre dos placas,⁶² para obtener un director con un mono dominio dominante.

2.6. Aplicaciones

Las tecnologías de cristal líquido se centran en las propiedades anisotrópicas, y tienen impacto importante en muchas áreas de ciencia e ingeniería, que se encuentran en continuo desarrollo, de donde se busca nuevas aplicaciones tecnológicas para brindar soluciones útiles a problemas actuales.

2.6.1. Dispositivos de Visualización

El uso más común son las pantallas de cristal líquido que son dispositivos con amplias aplicaciones comercializadas en el mercado audiovisual, como lo son las pantallas de televisores, relojes, calculadoras, teléfonos móviles, y computadoras entre otros.⁵⁵

El diseño de estos dispositivos se apoyan en las propiedades de birrefringencia y electróptica, donde los cristales líquidos termotrópicos muestran propiedades de fluidez a temperatura ambiente.⁴² En principio se basan en el tiempo de respuesta para deformar la fase nemática torcida, cambiando las propiedades ópticas en función de la distorsión del director inducida por un campo eléctrico. Donde los LC's por efecto del campo eléctrico

pierden su orden y no permiten el paso de la luz; en otras palabras el funcionamiento de las pantallas depende de la reorientación del eje del director a esto fenómeno se le llama transiciones de Fredericks.⁴¹ Las transiciones de Fredericks se pueden usar para medir directamente las constantes elásticas, donde en este tipo de dispositivo visual se refiere a una geometría específica de la fase nemática retorcida dentro de una celda,³¹ como se puede observar en la Fig. 11.

Las tecnologías competitivas en el área de dispositivos de visualización se basan en tecnologías de polímeros emisores de luz, pantallas de emisión de campo, pantallas de plasma, y pantallas de fluorescencia de vacío. Donde el desarrollo exitoso de la tecnología LCD dependió del trabajo en conjunto de múltiples disciplinas como química, física, electrónica y la ingeniería de dispositivos para lograr pantallas cada vez de mayor calidad visual.⁶³

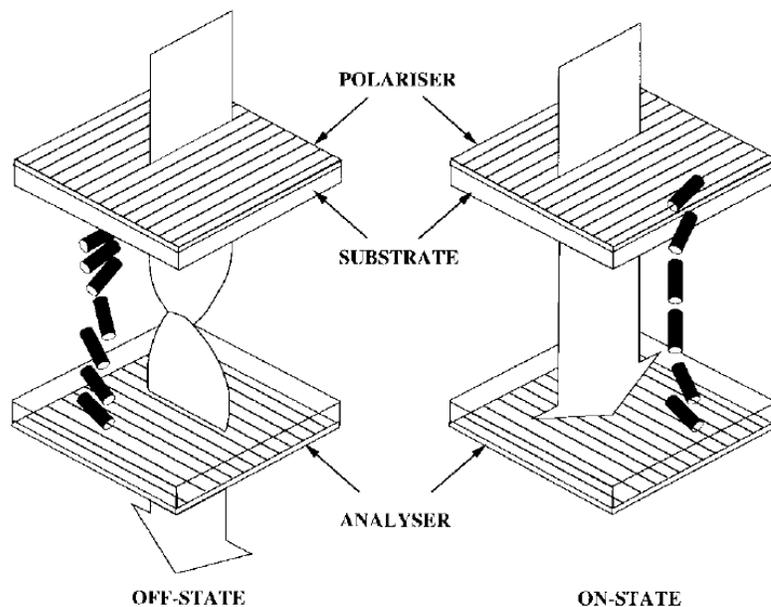


Fig. 11. Representación de la fase nemática torcida en una pantalla, adoptado de Gray.⁶³

2.6.2. Películas Polarizadas

Estas tecnologías incluyen polarizadores de película plástica, retardadores y correctores de color para pantallas, que se basan en la anisotropía de los índices de refracción y absorción de los LC's.^{19,64} Donde se genera la cristalización de mesógenos discóticos auto ensamblados, a partir de la evaporación de todo el contenido de agua, formando supramoleculares alargadas, hechas de ácidos sulfónicos orgánicos, con propiedades definidas según la tecnología de recubrimiento.⁶⁴

Una aplicación interesante es el uso de películas secas, con base en las propiedades de los LLC's, al no deformar su estructura por efecto de evaporación del solvente. Bobrov, menciona que la película seca conserva su orden de orientación y propiedades ópticas anisotrópicas, permitiendo la posibilidad de utilizar los LLC's para la fabricación de polarizadores,⁶⁴ compensación óptica y bio-detectores.¹⁹

Bobrov, trabajo en una técnica para producir una película de cristal delgado por deposición, alineación molecular y secado, con base en LLC's.⁶⁴ Con aplicaciones en la tecnología LCD y dispositivos orgánicos emisores de luz.

2.6.3. Sensores

Según Lydon,²⁶ los LCLC's muestran mayor sensibilidad a la presencia de solutos solubles, que sus primos los LLC's, Siendo esta una característica única que los hace adecuado para la producción de biosensores.

Zhou,¹⁹ menciona que conociendo el comportamiento de la fase nemática de LCLC's se puede proporcionar nuevos conceptos para el diseño de aplicaciones médicas y biosensores. Gupta y colaboradores, diseñaron un detector de cristal líquido basado en la reorientación de las moléculas ancladas según su eje de orientación, inducida por un cambio químico del sustrato.⁶⁵

Shiyanovskii y colaboradores,⁶⁶ ha ampliado el potencial de las fases nemática cromónica para ser usadas como biosensores. Su trabajo se basa en el reconocimiento específico de antígenos por sus correspondientes anticuerpos, como se muestra en la Fig. 12.

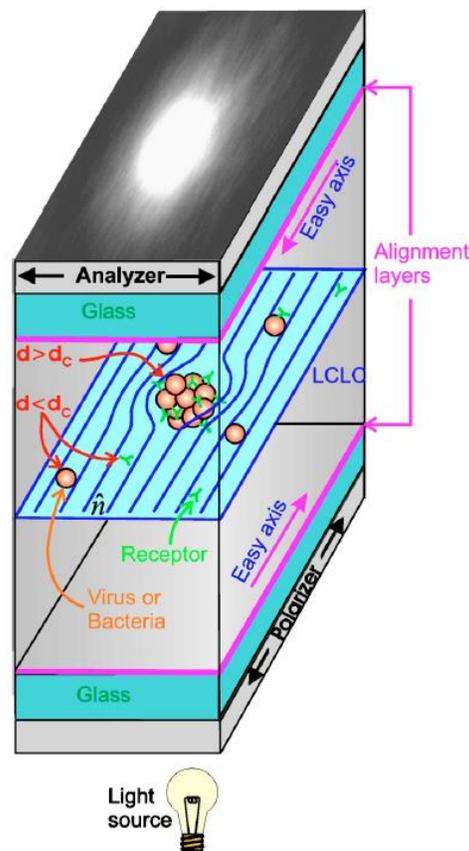


Fig. 12. Esquema de biosensor para la detección de complejos inmunes, adoptado de Shiyanovskii.⁶⁶

La detección es posible usando LCLC's, mediante la combinación de la formación selectiva de complejos inmunes y la facilidad para cambiar la orientación del director alrededor de un cuerpo extraño. En la Fig. 12 se muestra que el sustrato está cubierto con una capa de polímero, la cual fue frotada paralelamente al eje largo de la placa para inducir el alineamiento del director de la fase nemática de LCLC's. La celda contiene perlas de látex recubiertas con antígeno dispersas en el medio. Cuando se añade un cuerpo extraño, estos perturban el campo del director al aglomerarse, y presentan un tamaño significativo del defecto para ser detectado.⁶⁷

2.6.4. Síntesis de Materiales

Mondiot, para sintetizar coloides de escala micrométrica de geometría esférica y no esférica, usa un proceso de emulsificación y polimerización, que puede depender de la temperatura para obtener una geometría no esférica.^{68,69} Utiliza un cristal líquido polimérico que se mezcla con un iniciador, después un TLC's que envuelve la mezcla que se suspende en una solución glicerol-agua, formando una emulsión para luego dar paso a la fotopolimerización.

La aplicación de estos materiales tiene importancia en las interacciones entre coloides adsorbidas en las interfaces líquido-líquido⁷⁰ o dispersas en solventes cristalinos líquidos,⁷¹ estabilidad de emulsiones con coloides⁷² y movimiento browniano.⁷³ Debido a que estas suspensiones coloidales son de gran importancia por las propiedades termodinámicas, reológicas y ópticas que conectan el mundo molecular y el mundo macroscópico.

En esta tesis también se sintetizó coloides poliméricos esféricos, mediante el uso de técnicas de emulsificación de cristales líquidos en solución, tomando como base la metodología utilizada por Mondiot.

3 CAPÍTULO - DINÁMICA COLOIDAL

Los coloides suspendidos en cristales líquidos presentan una característica única de moverse preferencialmente debido a la energía térmica e interacción con el medio.⁷⁴ Este fenómeno da lugar a un desplazamiento anómalo del coloide relacionado al campo del director dinámico del fluido que induce la viscosidad anisotrópica dependiente de tres flujos cortantes elementales descritos a través del flujo de un fluido nemático alrededor de una esfera.

En los últimos tiempos, la atención se ha centrado en la materia activa suspendida en LCLC's, que ofrece una visión para describir métodos de la mecánica estadística de no equilibrio e hidrodinámica.⁷⁵ Pero estos sistemas aún ofrecen muchas interrogantes debido al comportamiento colectivo e individual de la materia activa en un fluido anisotrópico. Siendo necesario aclarar muchos fenómenos sobre los efectos de estos cuerpos en las interfaces del cristal líquido.^{76,77} Entre estos están la difusión anómala, distorsiones elásticas y todas las fuerzas que perturban el sistema, con efectos colaterales en las propiedades estructurales del LCLC's.

Pero partiendo de la existencia de coloides de forma y constitución conocidas, y las propiedades macroscópicas del fluido se puede hacer un análisis de las propiedades microscópicas del medio.⁷⁸ Sobre todo, entender la distribución del comportamiento estructural del medio anisotrópico alrededor de los coloides mono dispersos y los efectos que puede causar la hidrodinámica cerca de la pared. En esta tesis se ahonda en este tema,

para llegar a una mejor comprensión de dinámica coloidal en un fluido confinado entre placas, tanto para los defectos como para el director de la fase nemática, centrándonos en esta última.

3.1. Movimiento Browniano

El movimiento aleatorio de coloides fue estudiado por Robert Brown en 1812, con diferentes coloides suspendidos en agua, cuya singularidad hasta esos tiempos se atribuía a una fuerza vital.⁷⁹ Brown con su trabajo demostró que el origen de este movimiento no es una manifestación de vida, pero que provenían de un fuerza externa que no se logró explicar en esos tiempos.⁵ Posteriormente en 1861, Thomas Graham marca el comienzo con el estudio de sistemas coloidales relacionando diferentes tamaños de coloides.⁸⁰ Después en la década de 1880, la teoría molecular se convirtió en un concepto importante, pero aún estaba en duda su existencia física, siendo motivo de controversia.

En 1896, Boltzmann describe la cinética molecular, que el movimiento de coloides en un gas es producido por fluctuaciones en la superficie del coloide. Así Boltzmann describe sin querer el fenómeno de difusión, que se genera por acción de colisiones aleatorias de las moléculas del disolvente sobre el coloide, determinando una distribución en relación a la energía termal.⁸¹

Einstein en 1905, desarrollo la teoría del movimiento errante, describiendo como la energía térmica provoca colisiones incesantes de moléculas sobre el coloide. Interpretando este fenómeno como un principio probabilístico, donde el coloide tiene la misma probabilidad

de avanzar o retroceder. Por lo cual Einstein, evalúa las colisiones incesantes de moléculas sobre el coloide generando una solución estocástica, partiendo de la ubicación del coloide cada determinado tiempo, relacionando así el coeficiente de difusión normal y el desplazamiento cuadrático medio.⁸² Paralelamente en 1906, Marian Smoluchowski encontraba la misma solución partiendo de una premisa semejante, hallando una dependencia del coeficiente de difusión con la concentración.⁸³

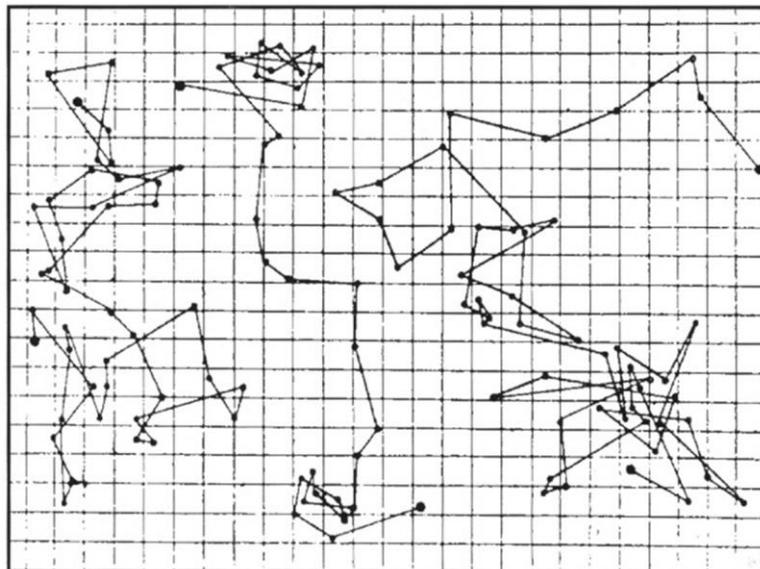


Fig. 13. Movimiento browniano observado por Perrin para esferas ($R = 0.53 \mu\text{m}$) en agua, adoptado de Perrin.⁸⁴

Jean Perrin sostuvo que, si las moléculas fueran reales, los coloides mezclados en un líquido deberían distribuirse uniformemente en el líquido, lo cual pudo corroborar a través de la experimentación en 1908. Consecutivamente, la teoría del movimiento browniano fue verificada experimentalmente como se muestra en la Figura 13 por Jean Perrin (1910).⁸⁵ Este recibió el premio Nobel de Física en 1926 por su trabajo sobre la estructura

discontinua de la materia y la verificación del movimiento browniano; iniciando así la era molecular, que puso fin definitivo al dilema de la existencia de los átomos.

3.2. Relación de Einstein-Smoluchowski

El modelo de Einstein se basa en el movimiento Browniano traslacional, denominado teorema de fluctuación-disipación, el cual relaciona la ley de difusión de Fick, el coeficiente de fricción de Stokes y la energía termal. La relación de Einstein y Smoluchowski ocurre a bajo número de Reynolds y no considera el efecto de giro de la esfera, se basa solo en el movimiento aleatorio de coloides a baja fracción de volumen, aceptada para un movimiento browniano clásico.⁵ Esta relación estocástica del desplazamiento cuadrático medio (MSD) y el coeficiente de difusión genera una buena aproximación para determinar las propiedades del fluido.⁸³

La difusión efectiva de suspensiones diluidas de coloides esféricos se puede determinar a partir del monitoreo de su traslación a partir de la siguiente relación:

$$D_{eff} = \frac{BR_g T}{N_A} = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{2t} = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{2\delta\Delta\tau} \quad (5)$$

De donde D_{eff} es la difusividad efectiva en el bulk ($\mu\text{m}^2/\text{s}$), T es el número de pasos, en función del tiempo (s), r es el desplazamiento del coloide (μm), δ es el número de ejes, B es una constante, T es la temperatura en ($^\circ\text{K}$), N_A es el número de Avogadro, y R_g es la constante universal de los gases.

3.2.1. Difusión Anómala

En muchos sistemas naturales se observa que el proceso de difusión no sigue la ecuación (5), debido a que los coloides experimentan un comportamiento anómalo del MSD.⁸⁶ Si la dependencia del MSD con tiempo tiene una potencia mayor a uno ($\alpha > 1$) en ecuación (6), se conoce como super-difusión y si la dependencia es de una potencia menor que uno ($\alpha < 1$) en ecuación (6), se conoce como sub-difusión.⁸⁷

$$\langle \Delta r^2 \rangle \propto t^\alpha \quad (6)$$

Siendo este comportamiento de interés general en la mecánica estadística contemporánea.⁸⁸ Este problema puede afectar el valor de los coeficientes de transporte y no se ajusta a las presunciones de las propias leyes del movimiento browniano, donde el MSD ya no crece linealmente con el tiempo.⁸⁹

3.2.2. Relación Stokes-Einstein

Aplicando la relación de Stokes-Einstein para la difusividad,⁸⁵ lo cual es aplicable para un medio isotrópico que rodea una esfera, es posible determinar el coeficiente de arrastre (f) del fluido, así como la viscosidad.

$$D_{eff} = \frac{k_B T}{f} \quad (7)$$

El coeficiente de arrastre puede ser determinado para una esfera en un fluido isotrópico a partir de la ecuación de Navier-Stokes, dando como resultado la ecuación (8), donde η_{eff} es la viscosidad efectiva y R es el radio de la esfera.:

$$f = 6\pi\eta_{eff}R \quad (8)$$

Así mismo, la fuerza de arrastre que actúa sobre un coloide esférico sumergido en un medio isotrópico se puede determinar a través del equilibrio de fuerzas, ver Fig. 14. Esta imagen muestra una manera común de medir las viscosidades de los líquidos, con una esfera descendente en un fluido, donde la velocidad de la esfera que cae se determina por un equilibrio de la interacción gravitacional, fuerza flotación y Stokes.⁹⁰

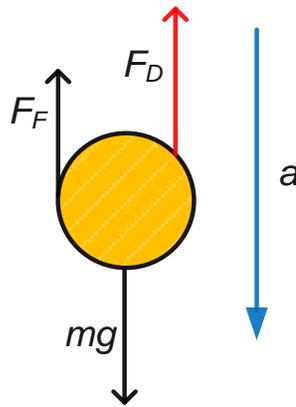


Fig. 14. Equilibrio de fuerzas sobre una esfera.

$$F_F = \frac{4}{3}\rho_f\pi gR^3 \quad (9)$$

$$ma = mg - (F_F + F_D) \quad (10)$$

$$F_D = fv \quad (11)$$

De donde F_F es la fuerza de flotación, a es la aceleración de la esfera, g es la Fuerza de gravedad, m es la masa de la esfera, F_D es la fuerza de arrastre, ρ_f es la densidad del fluido y v es la velocidad de la esfera.

Esta explicación es muy sencilla y practica de aplicar para un medio donde no se depende del orden molecular. A partir del experimento de bola descendente (Fig. 15), se puede determinar un equilibrio de fuerzas y la velocidad de la esfera, de donde obtenemos:

$$v = \frac{2(\rho - \rho_f)R^2g}{9\eta_{eff}} \quad (12)$$

Donde ρ es la densidad de la esfera.

La obtención del coeficiente de arrastre para un cristal líquido es compleja debido a la naturaleza anisotrópica del fluido; por ello es necesario abordar el tema a partir del comportamiento del fluido, como veremos más adelante.

3.3. Difusión Anisotrópica

El movimiento browniano en un medio nemático, cuenta con un eje de simetría rotacional, que está gobernado por dos constantes de difusión independientes. La fórmula generalizada de Stokes-Einstein para un fluido nemático se describe por el tensor de difusión \mathbf{D} que es inversamente proporcional al tensor de la resistencia,⁹¹ donde se asume que el flujo es paralelo al director.⁹⁰

$$\mathbf{D} = D_{\perp} \mathbf{1} + (D_{\parallel} - D_{\perp}) \mathbf{e}_x \otimes \mathbf{e}_x \quad (13)$$

De donde el medio anisotrópico tiene un eje de simetría rotacional y el movimiento browniano traslacional tiene dos coeficientes de difusión independientes.⁹² Esto nos lleva a evaluar el coeficiente de difusión paralela (D_{\parallel}) y perpendicular (D_{\perp}). Además el sistema también presenta dos coeficientes de arrastre, donde cada uno dependen de la viscosidad paralela (η_{\parallel}) y perpendicular (η_{\perp}),⁸⁷ según las ecuaciones (14) y (15).

$$D_{\parallel} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\parallel} R} \quad (14)$$

$$D_{\perp} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\perp} R} \quad (15)$$

$$R_{\max} = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \quad (16)$$

Estas propiedades dependen de la orientación del director, de donde se puede obtener la relación máxima anisotrópica (R_{\max}), esta característica no rectifica la difusión browniana de esferas, simplemente cuantifica las diferencias del movimiento preferencial.

3.3.1. Coeficiente de Arrastre

Debido a que las moléculas del LCLC's se apilan en forma de barra, ordenándose paralelamente en promedio una al lado de otra, en la fase nemática, indicando un vector unitario \mathbf{n} , es necesario utilizar ecuaciones más robustas para entender el entorno del nemático sobre un coloide. Es decir, usar las ecuaciones de Ericksen-Leslie, que acoplan

el campo del eje uniaxial y la velocidad del fluido, donde el coloide se acopla a tres tipos de configuraciones,⁹⁰ como se observa en la Fig. 15.

En la Fig. 15, se muestra las tres configuraciones, en sistemas coloidales en medio nemático,^{93,94} donde el anclaje de las moléculas en la superficie del coloide en una fase nemática uniaxial son: a) Defecto de punto hiperbólico, el coloide forma un dipolo rígido. b) Anillo de Saturno, pero si la fuerza de anclaje de las moléculas en la superficie se reduce, se produce la configuración de anillo superficial, y c) Anclaje débil, el coloide está suspendido en un campo uniforme.

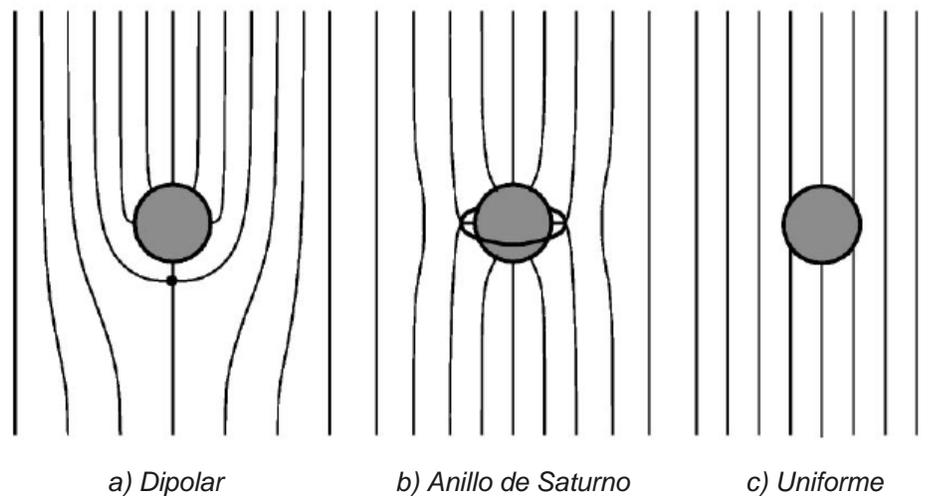


Fig. 15. Tres posibles configuraciones del director para una esfera en un entorno nemático, adoptado de Stark y Ventzki.⁹⁰

Stark y Ventzki, presentan una ecuación para el coeficiente de arrastre para una región esférica finita centrada, en un medio infinito.^{90,95}

$$f = 6\pi\eta a \frac{\left(1 - \frac{3\varepsilon}{2} + \varepsilon^3 - \frac{\varepsilon^5}{2}\right)}{\left(1 - \frac{3\varepsilon}{2} + \varepsilon^3\right)^2} \quad (17)$$

$$R = \frac{a}{\varepsilon} \quad (18)$$

Donde R es una región esférica finita de radio del coloide y ε es el factor de corrección para el radio que según Stark y Ventzki está entre $[0,1]$

Siendo la ecuación (19) para la fuerza de arrastre de un coloide esférico, duro y liso, que se mueve lentamente en el director, con el tiempo suficiente para que se relaje el cristal líquido. Con esta asunción solo el componente del tensor de tensión contribuye a la fuerza de arrastre. Por lo tanto, la fuerza de arrastre tiene la misma dirección que la velocidad de un coloide esférico en un ambiente nemático con anclaje débil:⁹⁵

$$F_D = 4\pi R\eta_1 v + 3\pi Rv(\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) \left(-0.27 - 0.02 \frac{WR}{K}\right) + 3\pi Rv(\alpha_5 + \alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_3 - 2\alpha_4) \left(0.11 + \frac{WR}{K}\right) \quad (19)$$

Donde K es la constante de elasticidad, W es la constante de elasticidad en la superficie y α_i son los coeficientes de viscosidad de Leslie. (ver capítulo 3.4)

Ruhwandl y Terentjev, presentan que el coeficiente de arrastre en un medio nemático es un tensor, de donde la traslación del coloide en el fluido nemático se realiza a lo largo del eje x , que es paralelo al director, además el coloide presenta simetría con respecto a las

rotaciones acimutales alrededor del eje x .⁹¹ En donde \mathbf{v}_∞ , es la constante de velocidad del fluido en el infinito.

$$\mathbf{F}_D = \mathbf{f}\mathbf{v}_\infty \quad (20)$$

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & f_{\perp} \end{pmatrix} \quad (21)$$

El coeficiente de arrastre paralelo (f_{\parallel}) y el coeficiente de arrastre perpendicular (f_{\perp}), se pueden extraer de la relación de Stokes-Einstein de una difusión anisotrópica, de las ecuaciones (14) y (15).⁹⁰ En la ecuación (21), el tensor del coeficiente de arrastre puede apuntar en una dirección diferente al campo de velocidad, por ser un tensor. Esto no indica que existen dos componentes independientes de tensor de fricción, debido a que la fase nemática presenta anisotropía.

Gomez y Alamo, nos presentan otra ecuación para los coeficientes de arrastre en un medio nemático.⁹⁶ Para su análisis, consideran que el primer coeficiente de viscosidad de Leslie es cero ($\alpha_1=0$). Donde η_a , η_b y η_c son los coeficientes Miesowicz (ver capítulo 3.4).

$$f_{\parallel,(\alpha_1=0)} = \frac{4\pi R(\eta_c - \eta_b)}{\frac{\eta_c}{\eta_b} \frac{\arctan\left(\sqrt{\frac{\eta_c - 1}{\eta_b}}\right)}{\sqrt{\frac{\eta_c - 1}{\eta_b}}} - 1} \quad (22)$$

$$f_{\perp,(\alpha_1=0)} = \frac{8\pi R(\eta_c - \eta_b)}{1 - \frac{\arctan\left(\sqrt{\frac{\eta_c}{\eta_b} - 1}\right)}{\sqrt{\frac{\eta_c}{\eta_b} - 1}} + \frac{(\eta_c - \eta_b)}{\eta_b} \frac{\arctan\left(\sqrt{\frac{\eta_c}{\eta_a} - 1}\right)}{\sqrt{\frac{\eta_c}{\eta_a} - 1}}} \quad (23)$$

West realiza un aporte importante sobre la competición de fuerzas, a partir de un análisis adimensional de las contribuciones del coeficiente de anclaje (W) en la fuerza de arrastre.¹⁰

$$F_D = \gamma_b \frac{W^2 R^2}{K} + \gamma_s WR + 2\pi R \Delta \sigma - 6\pi R \eta_{eff} v \quad (24)$$

Donde F_D para la ecuación (24) representa la fuerza de arrastre por efecto de anclaje débil, γ_b y γ_s son constantes para el bulk y la superficie, σ son las contribuciones de superficie.

Si $WR/K \ll 1$, las fuerzas elásticas son superiores a las viscosas con una contribución proporcional al cuadrado de la distorsión del director para un anclaje débil. Por el contrario, cuando $WR/K \gg 1$ el anclaje no tiene contribución elástica. Para esta condición las contribuciones dependen del tamaño de coloide y se puede determinar a partir de la conservación del momento lineal.¹⁰

$$mv = \int_{t_1}^{t_2} F_D dt = \frac{1}{v} \int_{-R}^R F_D(x) dx \quad (25)$$

Sin embargo, la descripción de la dinámica de la partícula contempla dos condiciones. Primero, un radio máximo del coloide que presenta un anclaje fuerte, que favorece la formación de defectos cerca del coloide producto de la alta energía creada por las fuerzas

elásticas. Segundo un radio mínimo del coloide que presenta un anclaje débil, y las fuerzas elásticas se escalan con R^2 y las fuerzas viscosas se escalan como R .⁹

3.4. Stokes para Fase Nemática

El movimiento macroscópico de los fluidos complejos, al igual que un medio isotrópico, se puede describir considerando el medio nemático como continuo. Pero debido a las propiedades anisotrópicas del fluido, el uso de la ecuación de Navier-Stokes no es suficiente. Por lo cual, es necesario usar ecuaciones de movimiento, para describir el comportamiento dependiente del tiempo del campo de orientación.³¹

Para calcular las propiedades estructurales de un fluido nemático, se puede tratar con ecuaciones de Ericksen-Leslie,^{43,46} que acopla el movimiento en correlación al director del fluido. Donde para un fluido nemático se usa un vector unitario $\mathbf{n}=-\mathbf{n}$, que especifica la orientación del director en cada punto en un momento \mathbf{v} . Ellos asumen para las ecuaciones de balance de masa y de momento, fluido incompresible, flujo constante y bajo número de Reynolds.⁹⁷

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (26)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0 \quad (27)$$

$$\mathbf{n} \times (h^0 - h') = 0 \quad (28)$$

Donde \mathbf{v} es la velocidad lineal, \mathbf{T} es el tensor total de tensión, y la ecuación (28) es el balance del torque en el director.

Debido a las distorsiones en el director, el tensor total de tensión viene dado por la ecuación (29), donde la simetría uniaxial permite parámetros proporcionales al tensor de velocidad de deformación \mathbf{A} .⁹⁰

$$\begin{aligned} \mathbf{T} = & -p\zeta - \frac{\partial F}{\partial \nabla \mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{n} + \alpha_1 \mathbf{A} : \mathbf{nnnn} + \alpha_2 \mathbf{nN} \\ & + \alpha_3 \mathbf{Nn} + \alpha_4 \mathbf{A} + \alpha_5 \mathbf{nn} \cdot \mathbf{A} + \alpha_6 \mathbf{A} \cdot \mathbf{nn} \end{aligned} \quad (29)$$

En la ecuación (29) tenemos: la presión (p), el tensor unitario (ζ), la energía libre de Frank (F) y (\mathbf{N}) es la tasa de cambio del director con relación a la rotación local del flujo.

$$\mathbf{A} = \frac{(\nabla v + \nabla v^T)}{2} \quad (30)$$

$$\mathbf{N} = \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} + (v \cdot \nabla) \mathbf{n} - (\nabla \times v) \times \frac{v}{2} \quad (31)$$

Del balance de torque en el director, tenemos la ecuación de torque elástico en el director (\mathbf{h}_e) y de torque viscoso en el director (\mathbf{h}_v).

$$\mathbf{h}_e = \nabla \cdot \frac{\partial F}{\partial \nabla \mathbf{n}} - \frac{\partial F}{\partial \mathbf{n}} \quad (32)$$

$$\mathbf{h}_v = \gamma_1 \mathbf{N} + \gamma_2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} \quad (33)$$

Los coeficientes de viscosidad de Leslie son aplicables para usar en fluidos anisotrópicos en fase nemática en el bulk.⁹⁸ Según la relación de Onsager⁹⁰ los coeficientes están conectados a la viscosidad rotacional:

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2 \quad (34)$$

$$\gamma_2 = \alpha_2 - \alpha_3 \quad (35)$$

Partiendo de las relaciones reciprocas de Onsager³¹, Parodi nos presenta la siguiente relación:

$$\alpha_6 + \alpha_3 = \alpha_5 - \alpha_2 \quad (36)$$

La Fig. 16 muestra los coeficientes de viscosidad de Miesowicz, aplicadas a un director uniforme.^{14,99} Se puede llegar a los coeficientes de Miesowicz partiendo del balance de torque del director en la superficie del coloide, modificando las ecuaciones (32) y (33) obteniendo la ecuación de torque elástico en la superficie (\mathbf{h}_e^s) y de torque viscoso en la superficie (\mathbf{h}_v^s). Cuya solución numérica involucra una transformada de Fourier relacionando la posición y la fuerza de arrastre ecuaciones (37), (38) y (39).⁹⁸ De donde la fuerza de arrastre dependiente de un tensor complejo relacionado al tensor de fricción.

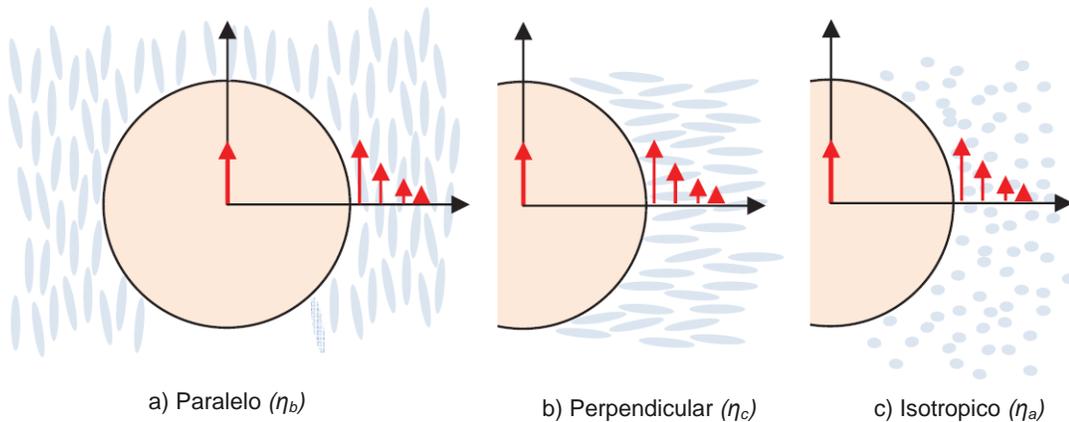


Fig. 16. Diagrama de un coloide en un cristal líquido; (a) y (b) medio nemático, y (c) medio isotrópico. Representan los coeficientes de viscosidad de Miesowicz, adoptado de Mondiot.¹⁴

Es conocido que el número de coeficientes de viscosidad Leslie de la ecuación (29)¹⁵ se pueden deducir, con los coeficientes de Miesowicz,^{31,96,99} ver Fig. 16, y se representan en las siguientes ecuaciones:

$$\eta_a = \frac{\alpha_4}{2} \quad (37)$$

$$\eta_b = \frac{\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6}{2} \quad (38)$$

$$\eta_c = \frac{-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5}{2} \quad (39)$$

Además a partir de los coeficientes de viscosidad de Leslie es posible describir las viscosidades relacionadas a las deformaciones de la fase nemática (twist, splay y bend) para los LCLC's de las ecuaciones (34), (40) y (41):¹⁰⁰

$$\eta_{splay} = \gamma_1 - \frac{\alpha_3^2}{\eta_1} \quad (40)$$

$$\eta_{bend} = \gamma_1 - \frac{\alpha_2^2}{\eta_2} \quad (41)$$

3.4.1. Densidad de Energía Libre

La densidad de energía libre de Frank (F), relaciona la muestra deformada con la no deformada.²⁹ En otras palabras describe la variación de F de un LC's ocasionada por la distorsión de un director perfectamente alineado según la clásica transición de Frederiks,³⁷ y se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$F = F_K + F_w \quad (42)$$

Siendo la ecuación (42) un caso en el que se describe la suma de la energía de Frank en el bulk (F_k) y en la superficie (F_w).¹⁰¹ F_K representa la contribución de las distorsiones en la energía de Frank en el bulk³⁷ dada por:

$$F_K = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \quad (43)$$

donde K_1 , K_2 y K_3 son las constantes de elasticidad que representan las deformaciones de splay, twist y bend como se muestra en la Fig. 17. Estas constantes son dependientes de las características del cristal líquido,³⁷ y estudiadas a detalle para los LCLC's por Zhou.¹⁹

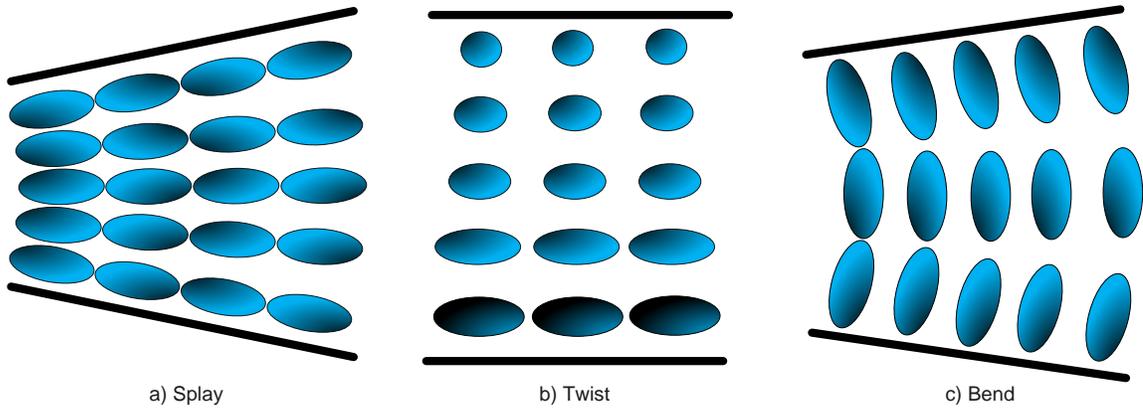


Fig. 17. Deformación elástica en cristales líquidos nemáticos

La ecuación (43) se puede simplificar asumiendo $K_1=K_2=K_3=K$, siendo esta aproximación mucho más fácil de trabajar.¹⁰² Esto permite tomar al director como fijo en un régimen de bajo número de Ericksen (ver capítulo 3.4.2).⁹¹ F_k se puede re-exresar como:

$$F_k = \frac{1}{2} K [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (44)$$

El termino F_w de la ecuación (45), describe las interacciones con la superficie, denominada energía de saddle-splay, que representa la fuerza de anclaje por unidad de energía, donde K_4 es la constante elástica de saddle-splay.

$$F_w = -K_4 \nabla \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} + \mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n})) \quad (45)$$

Así mismo, Rapini y Papoular¹⁰³ presentan una expresión para reducir la ecuación (45) a la ecuación (46), cuando está asociada con el desplazamiento del director respecto a la superficie.¹⁰⁴ En donde ω es el ángulo de raspado.

$$F_w = \frac{1}{2} W \sin^2(\omega) \quad (46)$$

3.4.2. Número de Ericksen

En un fluido isotrópico tenemos que un número adimensional como Reynolds (Re) ecuación (47)⁹⁶ refleja la importancia relativa en términos de inercia y viscosidad de la dinámica.⁴

$$Re = \frac{\rho v R}{\alpha_4} \sim 10^{-6} \quad (47)$$

De donde α_4 es la viscosidad de un líquido isotrópico viscoso, v es la velocidad; pero para un fluido en fase nemática, en donde las contribuciones inerciales pueden ser despreciables

para $Re \sim 10^{-6}$,⁴ Re refleja que la velocidad del fluido es muy lenta y la viscosidad es muy grande. Se puede representar Re para el flujo intrínseco según la ecuación (48).⁹⁶

$$Re \sim \frac{\rho K}{\gamma_1^2} \approx 10^{-6} \quad (48)$$

Donde K es la constante de elasticidad promedio de Frank, y γ_1 es la viscosidad twist; pero la condición de la ecuación (48) no es adecuada para usarla en fluidos nemáticos porque cuando $Re \ll 1$ las escalas de longitud del flujo son muy pequeñas.^{4,90,96}

Debido a la naturaleza elástica de las moléculas, se debe incorporar otro número adimensional, conocido como el número de Ericksen (Er),⁹⁰ que es una medida relativa de la importancia de las fuerzas viscosas y las fuerzas elásticas.⁴

$$Er = \frac{\eta v R}{K} \quad (49)$$

En donde v es velocidad, R es el radio del coloide, η es la viscosidad. Si $Er \ll 1$ las fuerzas viscosas son demasiado débiles para distorsionar el campo director y, por lo tanto, el campo del director es tal que estaría en equilibrio.⁴

3.5. Efecto de Pared

El efecto de pared en la dinámica coloidal fue estudiado desde principios del siglo pasado y es de suma importancia en una amplia variedad de procesos naturales e industriales, como extracción líquido-líquido y sedimentación además de otras áreas como biofísica, mecánica, reología de las emulsiones, micro fluidos, medicina, y análisis de interfases.

En 1922 Hilding Faxén,¹¹ presentó su fórmula de resistencia hidrodinámica aplicada a un fluido isotrópico, para evaluar resultados experimentales de cataforesis. El trabajo de Faxén, es sobre la corrección de la ley de Stokes para una esfera confinada entre paredes, denominada la Ley de Faxén. Pero su ecuación está restringida solo para el movimiento traslacional del coloide paralelo a la pared y expone que el movimiento perpendicular requiere investigación especial. Mas adelante Goldman¹⁰⁵ y Brenner,¹⁰⁶ estudian la dinámica coloidal de una esfera cerca de la pared con más detalle. Hay dos casos: superficie sólida y superficie libre; donde se necesita una corrección a la ley de Stokes, por la presencia de la pared.¹⁰⁶ Superficie sólida es cuando hay fluido adherido y una superficie libre es cuando no hay fluido adherido.

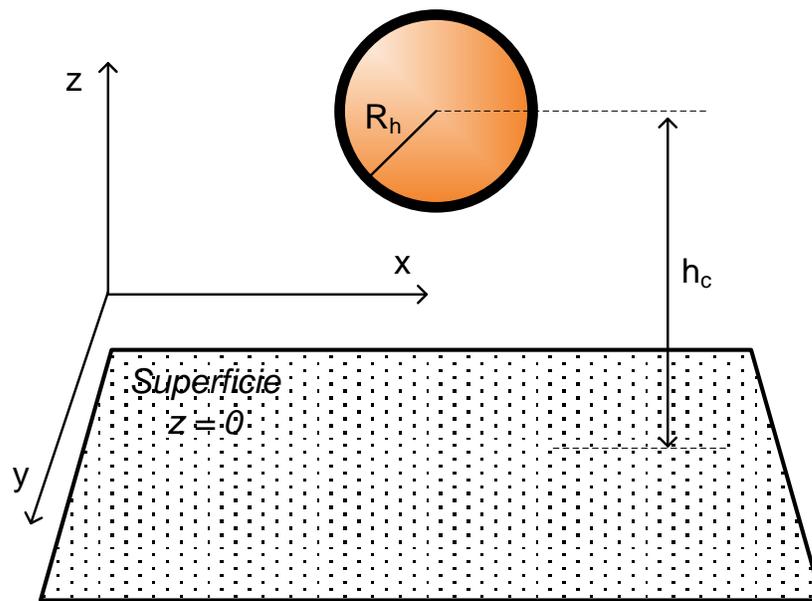


Fig. 18. Esquema para el factor de corrección de Stokes, según Brenner.

Brenner, nos dice que la resistencia de la ley de Stokes cerca de la pared es mayor por un factor relacionado a la distancia desde el centro del coloide a la pared y el radio del coloide,

como se muestra en la Fig. 18. De donde las ecuaciones se basan en la interacción coloide-pared, al reflejarse el coloide e interactuar consigo misma.

Las ecuaciones presentadas a continuación presentan un fluido adherido a la placa, y donde el coloide cae perpendicularmente.

$$F_D^h = 6\pi\eta_{\text{eff}}Rv\lambda^\perp \quad (50)$$

$$\lambda^\perp = \frac{4}{3} \sinh(\varphi) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \left[\frac{2 \sinh(2n+1)\varphi + (2n+1) \sinh(2\varphi)}{4 \sinh^2(n+0.5)\varphi - (2n+1)^2 \sinh^2(\varphi)} - 1 \right] \quad (51)$$

$$\lambda^\perp \approx 1 - \frac{9}{8} \frac{R}{h_c} \quad (52)$$

$$\varphi = \cosh^{-1} \left(\frac{h_c}{R} \right) \quad (53)$$

Donde λ^\perp es la corrección para la ley de Stokes, F_D^h es la fuerza de arrastre fuera del bulk y h_c es la altura de separación ver Fig. 18.

Posteriormente Brenner en 1962,²⁴ presenta la siguiente relación de la fuerza de arrastre cerca de la pared (F_D^h) y la fuerza de arrastre en el bulk (F_D^b):

$$\frac{F_D^h}{F_D^b} = \frac{1}{1 - \xi^i \frac{R}{h_c}} \quad (54)$$

La ecuación (54) es aplicable con diferentes valores de ξ según sea el movimiento del coloide respecto al plano de la superficie. Este puede ser paralelo ($\xi^l=9/16$), perpendicular

($\xi^2=9/8$), en el centro de un hoyo ($\xi^3=9/4$), entre dos placas con movimiento paralelo a las placas ($\xi^4=1.004$), o desplazada del centro de un hoyo.

Mas adelante Bevan y Prieve,²³ usaron microscopia interna de reflexión total (TIRM) para extraer el coeficiente de difusión con la relación de Einstein, hallando la separación entre coloide ($R > 1.5 \mu\text{m}$) y la pared.²⁵ Donde observaron que la descripción presentada por Brenner y su relación con el movimiento browniano fuera del bulk representan un problema hidrodinámico relacionado al coeficiente de arrastre, que afecta directamente el desplazamiento del coloide.¹⁰⁷

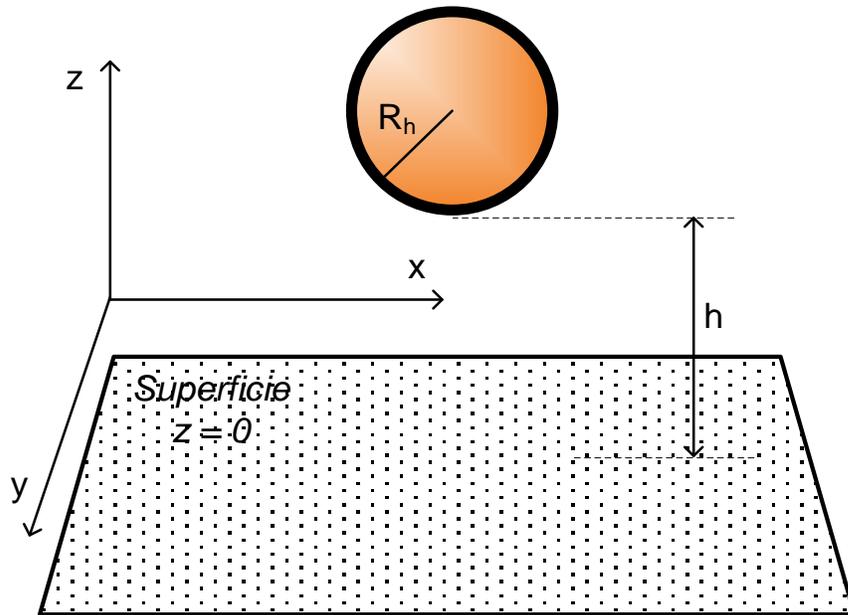


Fig. 19. Esquema para el factor de reducción de movilidad para Stokes–Einstein, según Bevan y Prieve.²³

La difusión traslacional paralela (D_{\parallel}^h) y perpendicular (D_{\perp}^h) de una esfera, se ve afectada por la distancia de separación hidrodinámica,²³ esto se debe a que la altura de separación coloide y placa, fuera del bulk, muestra un coeficiente promedio de difusión retardada.¹⁰⁵

En el caso mostrado en la Fig. 19, el coloide nunca entrara en contacto con la pared por efecto de lubricación. Por tanto, este método hidrodinámico es apropiado para determinar la distancia de separación absoluta.²³

Bevan explica que el coeficiente de difusión aparente o retardado (D^h), que experimenta el coloide, tiene una dependencia de la altura (h), por lo cual el coloide experimenta un coeficiente de difusión diferente en cada altura, presentando la siguiente relación:²³

$$D^h = D_{eff} \lambda_h \quad (55)$$

Donde el factor de reducción de movilidad de Bevan (λ_h^B) viene dado por la ecuación (56) y sirve para explicar la traslación de un coloide normal o paralela a la pared. Donde el superíndice B representa a Bevan como autor del modelo.

$$\lambda_h^B = \begin{cases} \frac{6h^2 + 2ah}{6h^2 + 9ah + 2a^2} & \text{for } h \geq 0 \\ 0 & \text{for } h < 0 \end{cases} \quad (56)$$

En la literatura existe una gran cantidad de trabajos sobre la dinámica coloidal en un medio nemático, donde se estudia de manera teórica y experimental los tipos de dislocaciones alrededor del coloide.^{7,10,87,96,98,91,108–115} De donde la mayoría de trabajos no toma en consideración la interacción coloidal-pared. Sin embargo Seonik Lee,¹¹⁵ evalúa experimentalmente el coeficiente de difusión cerca de la pared de partículas muy pequeñas ($R = 3\text{nm}$) en un medio nemático y sugiere que este fenómeno se origina a partir de la reorientación del director en el ambiente que rodea la partícula. Lavrentovich,⁸⁷ estudia el transporte de coloides en LC's, que depende de la naturaleza elástica del orden de

orientación y anclaje superficial del director; además considera efectos de pared en la levitación de coloides con $R > 4.8 \mu\text{m}$. Córdoba y colaboradores,⁹⁸ realizan simulaciones virtuales del campo nemático sobre un coloide, siendo determinante el tipo de anclaje y el tamaño del coloide para la respuesta reológica. Zimmermann,⁷ evalúa experimentalmente la estabilidad de coloides en las interfases de DSCG que depende del tamaño y la funcionalidad de la superficie del coloide, que es inducida por la competencia de fuerzas elásticas y viscosas en el medio.

4 CAPÍTULO - MATERIALES Y METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan las especificaciones de los materiales utilizados, donde se detalla su uso para cada etapa experimental. Además, se especifica sobre las técnicas utilizadas que corresponde a la preparación de materiales, tratamiento y análisis de datos. Siendo un análisis preliminar para la caracterización cualitativa del medio y los coloides, para percibir la distribución coloidal en el medio y por último determinar la polidispersidad coloidal in situ y compararla con otras técnicas o valores.

4.1. Materiales

4.1.1. DSCG

Cromoglicato disódico (DSCG) es una molécula discótica (i.e. geometría en forma de disco), con un diámetro (d) de 1.6 nm, que forma dos mesofases importantes en agua a diferentes concentraciones.^{19,26} Se adquirió de Sigma-Aldrich con una pureza superior al 95% y se usó como fue comprado. Es un compuesto en polvo, hidratado, cristalino, blanco e inodoro. Pertenece a la familia de los LCLC's y es la sal disódica del ácido dibásico: 1,3-bis(2-carboxychromon-5-yloxy)-2-hydroxypropane,¹¹⁶ que se usa comúnmente como un fármaco antiasmático.²⁷

Esta molécula cuando se encuentra en solución presenta una aglomeración isodésmica para formar barras que no depende de la concentración micelar crítica para dejar de crecer. Su

naturaleza anfífila permite que se aglomere cara a cara, para minimizar las áreas de contacto no favorables con el agua, dejando los grupos iónicos laterales expuestos.⁵⁵ Las moléculas de DSCG forman un sistema de aglomeración polidisperso y solo se pueden caracterizar por el tamaño promedio de la cadena.^{61,117} Las fases más conocidas son la fase nemática y la fase columnar,²⁸ donde el apilamiento isodésmico depende de concentración y temperatura;¹⁹ ver el diagrama de fases de la Fig. 21.

4.1.2. Nanopartículas de Oro

Se compraron coloides esféricos de oro de 100 ± 8 nm de diámetro, de forma uniforme, suministradas en solución acuosa, con pequeñas cantidades de citrato, ácido tánico y carbonato de potasio según el proveedor Ted Pella, Inc. Las nanopartículas de oro recibieron tratamiento previo a su utilización, para separarlas del continuo en el cual fueron recibidas.

4.1.3. 5CB

Es un cristal líquido termotrópico conocido como 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) de fórmula química $C_{18}H_{19}N$. Se adquirió de TCI AMERICA al 98% de pureza (GC) y se usó como fue comprado. Su fase nemática se encuentra entre los 24.0 y 35.3 °C. Su temperatura de transición nemática-isotrópica es $T_N = 35.3^\circ\text{C}$.¹¹⁸ Este cristal líquido pertenece a la familia de materiales de bajo punto de fusión, cianobifenilos. Es un tipo de molécula calamítica, donde su eje largo es de aproximadamente 20 Å. Su principal

aplicación son dispositivos visuales debido a su estabilidad y propiedades electroópticas a temperatura ambiente.¹¹⁹ En esta tesis se utiliza para la síntesis de coloides esféricos poliméricos y se utiliza para encapsular el monómero RM257, antes de iniciar el proceso de polimerización.

4.1.4. RM257

Es el cristal líquido de diacrilato, monómero conocido como ácido 4- (3-acrililoxipropiloxi) benzoico 2- éster de metil-1,4-fenileno, de fórmula química $C_{33}H_{32}O_{10}$. Se adquirió de TCI AMERICA al 98% de pureza (GC) y se usó como fue comprado. Este monómero es cristalino hasta los 65.0 °C y tiene su fase nemática hasta los 127.0 °C.⁶⁸

4.1.5. DMPAP

Es un foto-iniciador, 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, de formula $C_6H_5COC(OCH_3)_2C_6H_5$, que inicia el proceso de polimerización del monómero al ser expuestos a radiación ultravioleta (UV). Este producto se compró de Sigma-Aldrich y se utilizó como fue recibido.

4.1.6. Poliimida (PI)

Es una solución de ácido ámico, Poli (dianhídrido piromelítico - co -4,4'-oxidianilina), con formula química $(C_{12}H_{12}N_2O.C_{10}H_2O_6)_x$, adquirido de Sigma-Aldrich, con una

concentración 12% w/w \pm 0.5% w/w (80% NMP/20% xileno). Se usa como un precursor de recubrimientos y se convierte en poliimida a 300°C. Se prepara una solución de PI con un solvente, para luego adherir en las placas de vidrio una monocapa de 1 μ m de espesor con un equipo de spin coater.

4.2. Síntesis de Coloides

A partir de una emulsión se sintetizo coloides esféricos poliméricos, usando como base el método de Mondiot y colaboradores,⁶⁸ ver Fig. 20. Esta emulsión presenta gotitas suspendidas del mesógeno 5CB, que se encuentran recubriendo el monómero RM257 que contiene el iniciador DMPAP y la suspensión se encuentra en un medio viscoso compuesto por la solución glicerol-agua al 90%v/v.

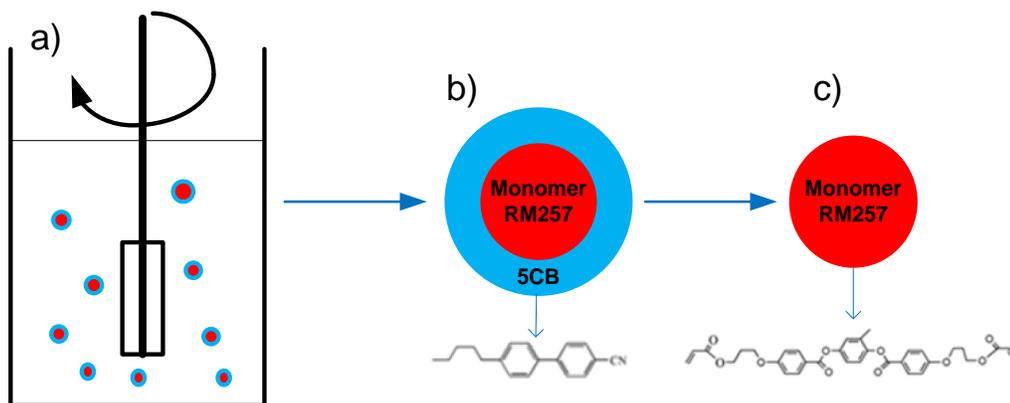


Fig. 20. Bosquejo de polimerización de coloides esféricos. a) Proceso de emulsificación b) Fotopolimerización c) Extracción del mesógeno.

4.2.1. Emulsificación

La emulsión está constituida por 8.8 μL de la fase dispersa y 4.38 mL de la fase continua, y se homogenizaron por 40 segundos a máxima potencia usando un emulsificador.

La fase continua está conformada por agua desionizada, obtenida por un sistema Milli-Q, el agua presenta una resistividad de 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$. La fase dispersa representa el 20% de la suspensión; constituida en su mayoría por 5CB, 20% del monómero (RM257), y 5% del iniciador (DMPAP) con relación al monómero. Esta mezcla se preparó en viales de vidrio de 19 mm de diámetro y 51 mm de altura, acondicionado cerca de la temperatura de transición nemática – isotrópica del mesógeno 5CB.

4.2.2. Fotopolimerización

Se uso una lampara UV (Long Wave Ultraviolet Lamp Model B 100 AP, Longwave UV - 365nm) con una intensidad de 21,700 $\text{uW} / 8,900 \text{ cm}^2$; La polimerización del monómero contenido en la emulsión se expone por 50 min a luz ultravioleta, en ambiente acondicionado a una temperatura promedio de 33°C.

4.3. Extracción de la Fase Dispersa

Aquí se verá las técnicas de separación de la fase dispersa del continuo, para los coloides de oro y los coloides poliméricos, para su posterior agregación en el fluido nemático de LCLC's.

4.3.1. Coloides Poliméricos (PP)

Los coloides necesitan un tratamiento previo a su utilización, lavado para eliminar el medio que lo contiene conformado de agua, glicerol y 5CB, para ello se realiza una serie de pasos para asegurar las propiedades mecánicas de la fase dispersa.

Para la extracción del coloide polimérico de la emulsión se realiza los siguientes pasos: 1) Se diluye 400 μ L de la emulsión en 4 mL de agua desionizada, se distribuyen en dos tubos de ensayo y se centrifugan por 25 min en un centrifuga a 5000 rpm. 2) Se elimina el continuo de cada tubo y se redispersa el sedimento con 2 mL de Etanol anhidro desnaturalizado. El uso del etanol es para de disolver el 5CB; la suspensión se centrifuga durante 25 min. 3) Se elimina el etanol, luego se dispersa el sedimento con 400 μ L de Etanol en cada tubo, y se agrega 1.6 mL de agua desionizada. Esta nueva suspensión se centrifuga por 25 min y luego se elimina la solución. 4) Se agrega 200 μ L de etanol para redispersar los coloides, se agrega 1.8 mL de agua desionizada y se centrifugan durante 25 min. 5) Se elimina la solución, se agrega 2 mL de agua desionizada para dispersar los coloides y se centrifuga por 25 min; y 6) Se elimina el agua, se agrega 2 mL de agua desionizada para dispersar los coloides y se centrifuga por 20 min, este paso se repite dos veces más. Posterior a esto se elimina 90% del agua, en este último paso se obtiene dos muestras de coloides poliméricos, semejantes a 200 μ L.

4.3.2. Coloides de Oro (GP)

Los coloides de oro también necesitan un tratamiento previo de lavado para eliminar la solución salina que mantiene su estabilidad.

Para la extracción del coloide de oro de solución salina se realiza los siguientes pasos: 1) Se extrae 200 μL de la solución que contiene coloides de oro y se agrega a un tubo de ensayo, se agrega 3 mL de agua desionizada y se centrifuga por 20 min a 5000 rpm. 2) Se elimina el agua, se agrega 2 mL de agua desionizada para dispersar los coloides y se centrifuga por 20 min, se repite dos veces. 3) Se elimina el agua, se agrega 1 mL de agua desionizada y se centrifuga por 20 min, y 4) Se elimina el 80% del agua y nos quedamos con una muestra de coloides de oro de 200 μL .

4.4. Preparación

4.4.1. Fase Nemática

La fase nemática se obtiene preparando una solución al 15.2 %w del cromoglicato disódico en agua desionizada. Esta mezcla se agita por 12 horas para asegurar la solubilidad y lograr disolución completa. Luego se lleva a fase isotrópica elevando la temperatura a 100 °C por 3 minutos, en viales de 2 mL cerrados herméticamente, para evitar la posible dependencia temporal de las propiedades de la mezcla.^{120,121} Se deja enfriar a temperatura ambiente hasta llegar a la temperatura de la habitación (~19 °C). Se agrega 1% por peso de la fase dispersa y se dispersa homogéneamente los coloides en la fase nemática, obteniendo en

todos los experimentos una solución al 15%w de DSCG. Para la localización la fase a temperatura ambiente y concentración conocida vemos el diagrama de fases del DSCG,²⁶ de la Fig. 21. y lo validamos con microscopia óptica con polarizadores cruzados en un microscopio BX-51 con una estación termal.

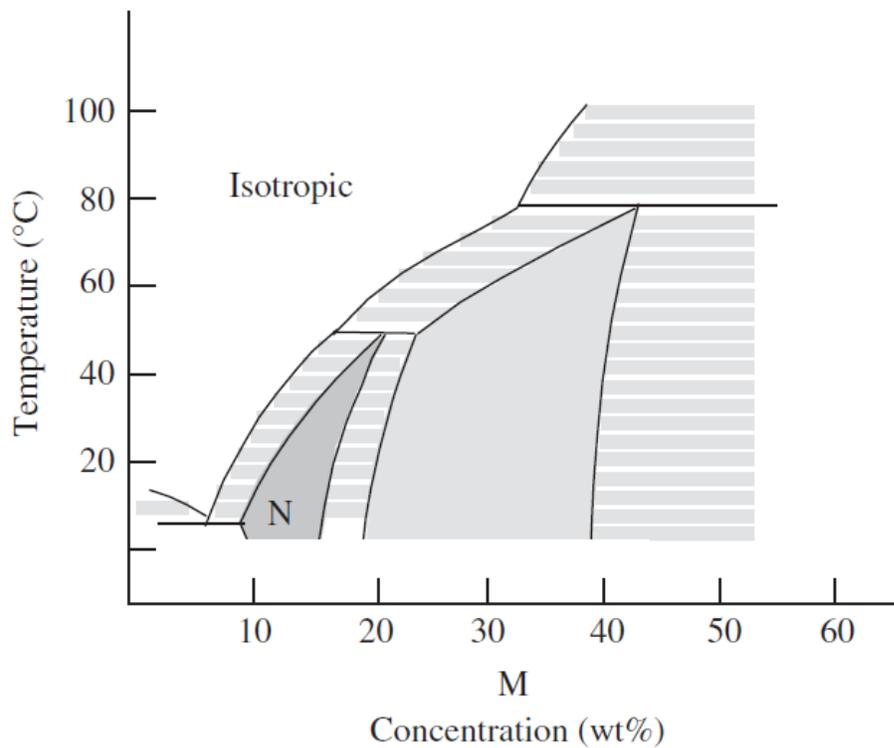


Fig. 21. Diagrama de fases DSCG, adoptado de Lydon.²⁶

4.4.2. Celdas

Tenemos dos tipos de las celdas, el primer tipo de superficie modificada con PI y el segundo tipo en la superficie de la celda, con un arreglo en el ensamblado que está en función a la separación de las placas según el espesor del espaciador. Antes de preparar las celdas, todas las placas recibieron tratamiento de limpieza previo con etanol, acetona y

secado con nitrógeno. Para la superficie de la celda se utiliza una placa limpia para agregar la suspensión, pero para una superficie modificada con PI se describe a continuación.

Se prepara una solución de PI (1-5) para generar una película de aproximadamente 1 μm de espesor que se adhiere al sustrato. Se utiliza polimida (PI) de nombre químico poly (pyromellitic dianhydride - co4,4'-oxydianiline) amic acid (adquirida de Sigma Aldrich) y como solvente 1-methyl-2-pyrrolidinone, extra-seco (adquirido de Fisher Scientific Company, LLC.).

Para adherir la solución de PI al sustrato, se usa un spin coater, programado en (S:3000 rpm, a:540 y t: 60 s), en ambiente de nitrógeno donde S es el número de revoluciones por minuto, a es la aceleración y t es el tiempo. Se utilizan placas limpias para adherir PI en la superficie, distribuido el PI en el sustrato, llevar las placas de vidrio a un horno por 10 min a 85 °C, e inmediatamente después elevar la temperatura a 250 °C por 60 min.

Las celdas se prepararon variando la separación de estas utilizando película de mylar de 6, 8, 12 o 18 μm de espesor. Dos espaciadores en paralelo se posicionan en el portaobjetos, entre los cuales se añade la suspensión. Después se cubren con el cubreobjetos y la celda se sella con epoxi para evitar la evaporación del agua.

4.5. Microscopia

Las muestras se analizaron 15 min después de la preparación, con un microscopio BX-51 Olympus, equipado con polarizadores cruzados, objetivos 10x, 40x, 100x para superficies, 100x con aceite de inmersión, condensador multifase U-PCD2 (PH1, PH2, PH3, DF,

Open), estación termal INSTEC HSC302-mK1000A, y cámara digital de alta resolución (30 cuadros por minuto).

4.5.1. Seguimiento de Coloides

Se usa el software TRACKER video analysis and modeling tool, herramienta gratuita basado en Java - OpenSource Physics, para el seguimiento de objetos, con superposiciones de posición, velocidad, aceleración, perfiles de línea RGB en cualquier ángulo, regiones RGB dependientes del tiempo. Además de generación y análisis de datos en escala, origen e inclinación del sistema de coordenadas fijo o variable en el tiempo; entre otros atributos. permite un zoom digital.

Con este software se extrae información de la posición del coloide y el perfil de brillo, en función del tiempo, de un plano de observación ver Fig. 22.

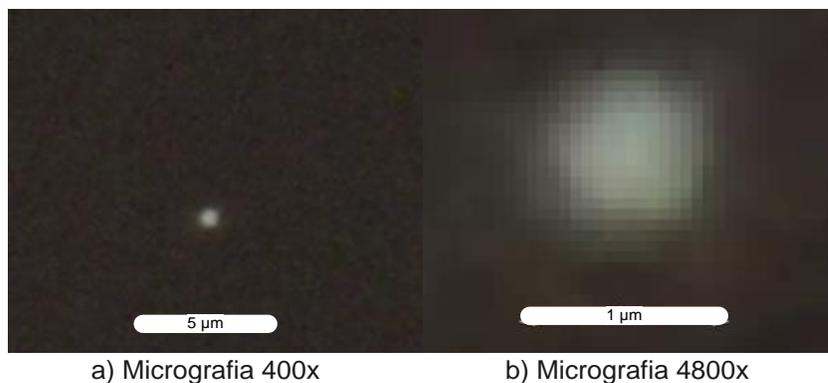


Fig. 22. Vista Superior de micrografía en campo oscuro (DF), coloide de oro.

4.5.2. Análisis de Datos

La información de la distancia recorrida por cada paso del coloide en función de tiempo es procesada y analizada en Microsoft Excel con licencia de la UPRM, mediante relaciones matemáticas referenciadas a lo largo de esta tesis, resuelto mediante macros y solver. La información se clasifica según la Tabla 1 para el análisis individual por arreglo de celda.

Tabla 1: Información del número de muestras, celdas, coloides y pasos.

Numero	Índice de confinamiento				Total
	8*	60	120	180	
Muestras	12	5	5	8	30
Celdas	12	5	5	8	30
Coloides	101	36	37	57	231
Total, de pasos o fotogramas	126420	61237	62981	133112	383750

*Considera seis muestras con coloides de oro más seis muestras con coloides poliméricos.

Para validar las bases del modelo matemático es necesario primero encontrar la solución de un fluido isotrópico, luego ir escalando hasta resolver la difusión anómala con la relación de Einstein con dependencia del radio hidrodinámico en diferentes medios y condiciones. Entonces de la ecuación (5) se corrige la pendiente de difusión en función del número de pasos por segundo con $\delta = 2$, así mismo la solución de la ecuación (14) con $\delta = 1$ y la ecuación (15) con $\delta = 1$. De donde para un sistema isotrópico se tiene $D_{\parallel} \approx D_{\perp}$; y para un sistema anisotrópico la difusión anómala presenta $D_{\parallel} > D_{\perp}$, siendo en todo momento la D_{eff} en un plano siempre la misma en cualquier ángulo de evaluación para cada caso. La difusión anómala presenta una solución de potencia según la ecuación (6), resuelta mediante funciones trigonométricas aplicadas a la ecuación (16), que es relación máxima de difusión. Con la solución de la ecuación (16), podemos determinar los

coeficientes de viscosidad de Miesowicz con las ecuaciones (14) y (15), considerando Stokes-Einstein para la fase nemática. Sin embargo, aún no conocemos la solución de la viscosidad isotrópica, motivo por el cual usamos una ecuación análoga al modelo de Miesowicz y solucionamos en función de parámetros estructurales, resolviendo en paralelo múltiples ecuaciones, explicadas en el capítulo 5 (ver anexo II).

Para iniciar el análisis y discretizar las regiones se usa la teoría de Zimmermann-Lobry-Bevan para entender el cambio en el comportamiento del coeficiente de difusión por efecto confinamiento, encontrando el factor de reducción de movilidad y su dependencia de la distancia hidrodinámica. para la fase nemática con un director uniforme en el bulk y fuera del bulk.

4.5.3. Caracterización de Coloides

La caracterización de la ubicación de los coloides respecto a los diferentes modos de comportamiento del fluido es posible si usamos una serie de pasos: Identificación óptica, determinación in situ de la ubicación del coloide, evaluación del coeficiente de arrastre y determinación de la distribución de tamaño del coloide. La identificación óptica es la capacidad de modos de observación del microscopio, pasar de campo oscuro a campo luminoso con polarizadores cruzados para ver si el coloide se encuentra en un defecto o en el director. Para la determinación in situ de la ubicación del coloide se usa la perilla micrométrica del microscopio para tener una aproximación de la distancia hidrodinámica a la placa con error de $\pm 1 \mu\text{m}$. Para la evaluación del coeficiente de arrastre es necesario

usar la teoría de Bevan, se realiza una analogía de la ecuación (55) para obtener la ecuación (57). De la ecuación (57) el factor de reducción de movilidad (λ_h) afecta el coeficiente de arrastre, siendo η^h el coeficiente de viscosidad dependiente de la separación hidrodinámica. Además de la ecuación (57) cuando $\lambda_h = 1$, se puede determinar la distribución de tamaño del coloide, donde η_{eff} es la viscosidad en el bulk y η^h es la viscosidad que depende de la distancia hidrodinámica

$$\eta_{eff} \approx \eta^h \lambda_h \quad (57)$$

El fluido nemático puede mostrar multidominios, cada dominio con una orientación diferente, ver Fig. 23. Pero para evitar este problema se puede inducir a la existencia de dominios dominantes mediante un simple esfuerzo cortante,⁶² donde el número de dominios depende de la separación de las placas (z).

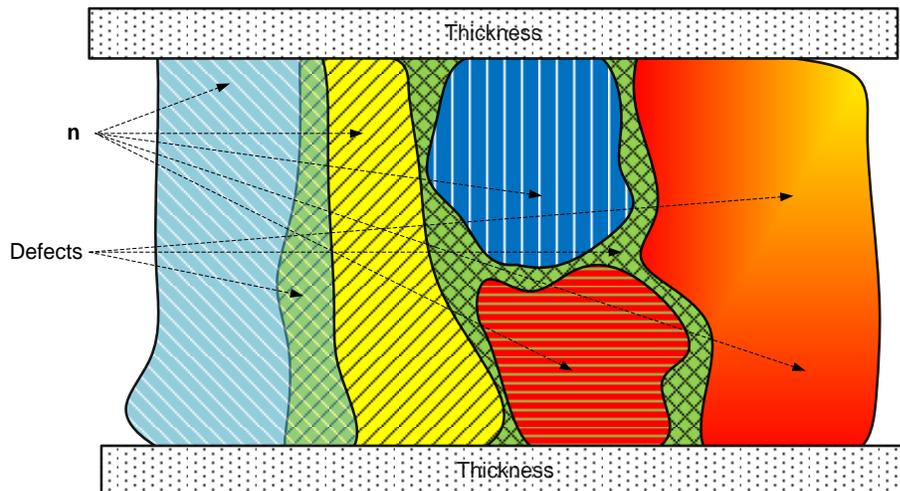


Fig. 23. Bosquejo, vista superior en modo polarizadores cruzados de una celda. Multidominios con diferente orientación del director y defectos topológicos.

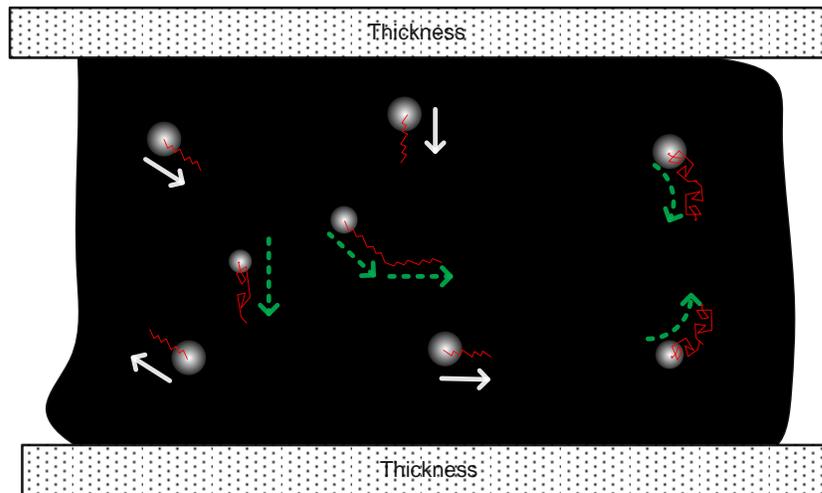


Fig. 24. Bosquejo, vista superior en modo campo oscuro de una celda donde aparecen nanopartículas , flechas continuas coloides en el director y flechas discontinuas coloides en defectos.

La Fig. 23 y Fig. 24, representan una misma celda en cambio de modo de observación, donde la capacidad de penetración del campo oscuro permite rastrear múltiples planos a diferente profundidad dentro de la celda, siendo una cualidad de esta técnica de microscopia.¹⁰⁹

En la Fig. 23, los defectos o dislocaciones coexisten en la fase nemática y se ubican entre dominios, los defectos tienen alta densidad energética característica que ofrece mayor movilidad al coloide. Los coloides que se encuentran en esta zona presentan un comportamiento diferente a los coloides ubicados en una fase nemática con director uniforme, ver Fig. 24. Donde las propiedades de transporte e identificación óptica por microscopia de campo oscuro (DF) con aceite de inmersión, Fig. 25 (c), y microscopia con campo luminoso con polarizadores cruzados (CP) Fig. 25 (a-b); permiten localizar y evaluar la dinámica coloidal. La Fig. 25. Son micrografías obtenidas por el cambio de modo de visualización in situ usando de microscopia óptica.

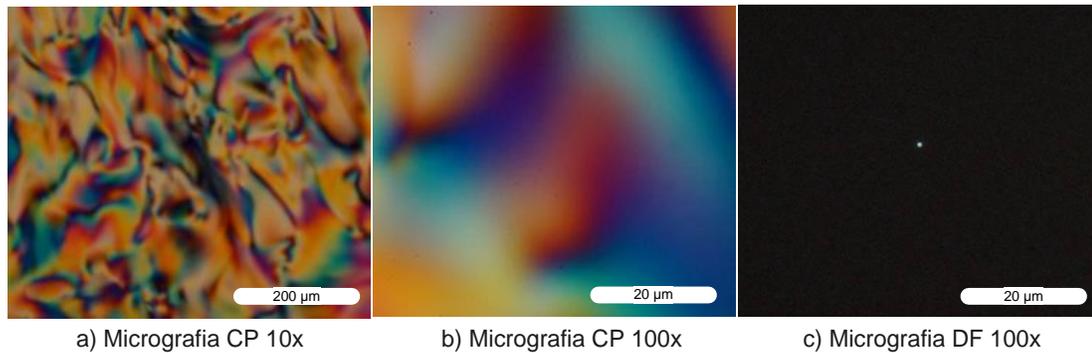


Fig. 25. Micrografía en diferentes modos de observación

Explicado el modo de análisis, ahora nos enfocamos en las características de confinamiento que presenta la distribución de coloides, en función a las propiedades del fluido, donde se deducen cuatro regiones:

- ✓ Región a, donde las partículas coloidales se encuentran en el bulk (nemático).
- ✓ Región b, donde las partículas coloidales se encuentran fuera del bulk (nemático).
- ✓ Región c, donde las partículas coloidales se encuentran en el bulk (defectos).
- ✓ Región d, donde las partículas coloidales se encuentran fuera del bulk (defectos).

De análisis realizados por Bevan,²³ a partir de la relación de Stokes-Einstein, deduce el coeficiente de difusión promedio del coloide en relación a la separación hidrodinámica, debido a las variaciones en el coeficiente de arrastre. Estos valores muestran que la probabilidad de encontrar un coloide interactuando con la pared es menos probable para un medio isotrópico y por ende concluimos lo mismo para coloides ubicados en los defectos. Aplicando este mismo principio para los defectos asumimos que la región c y d se pueden tratar como una sola región debido a que es difícil determinar el tipo defecto, debido a la no uniformidad de los defectos. Para el director uniforme en la fase nemática

adaptamos la teoría de Bevan, según lo observado por microscopia y las variaciones en el coeficiente de difusión, obteniendo una distribución de los coloides por modos de comportamiento de la mesofase alrededor del coloide según la Tabla 2.

Tabla 2: Distribución de coloides por regiones del LCLC's.

	Índice de confinamiento y tipo de coloide				
	8 - PP	8 - GP	60 - GP	120 - GP	180 - GP
Defect	58.0%	61.0%	25.0%	46.0%	70.2%
Bulk	0.0%	0.00%	27.8%	29.7%	21.1%
Near-Wall	42.0%	39.0%	47.2%	24.3%	8.8%

Además, es importante determinar el radio de las coloides in situ en el bulk para obtener la distribución de tamaño partiendo de la relación de Stokes-Einstein, donde asumimos un director uniforme y en función del tensor del coeficiente de arrastre.

Pero el radio del coloide también depende de las perturbaciones térmicas, donde la amplitud experimental es de ± 3 °C. De donde la relación de variación por efectos térmicos para el coeficiente de difusión efectiva para un mismo coloide; viene dada por la ecuación (58), con error de 2%, donde T es la temperatura absoluta en °K.

$$\frac{D_{eff(T)}}{D_{eff(T\pm 3)}} = \frac{T}{T \pm 3} \quad (58)$$

Con base en lo anteriormente, se puede determinar la frecuencia relativa y la distribución del radio de los coloides. Encontrando un margen de error de 2% para los GP en función a la temperatura en la dinámica coloidal usando microscopia de campo oscuro ver Fig. 26, pero sin embargo la desviación estándar de GP es semejante a la reportada por el proveedor ± 4 nm para R . El error determinado para los PP es 10% ver Fig. 27 usando microscopia de

campo luminoso con polarizadores cruzados, donde el error de los coloides poliméricos es consecuencia de polidispersidad.

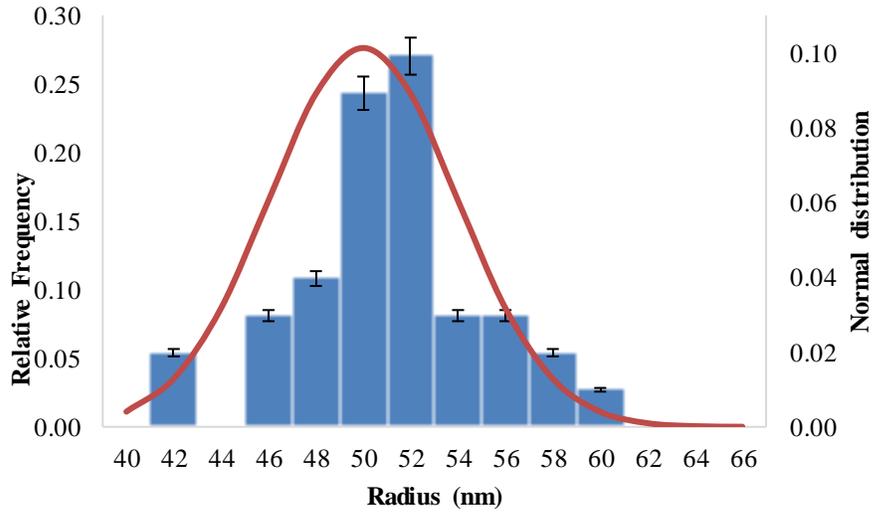


Fig. 26. Distribución de coloides de oro.

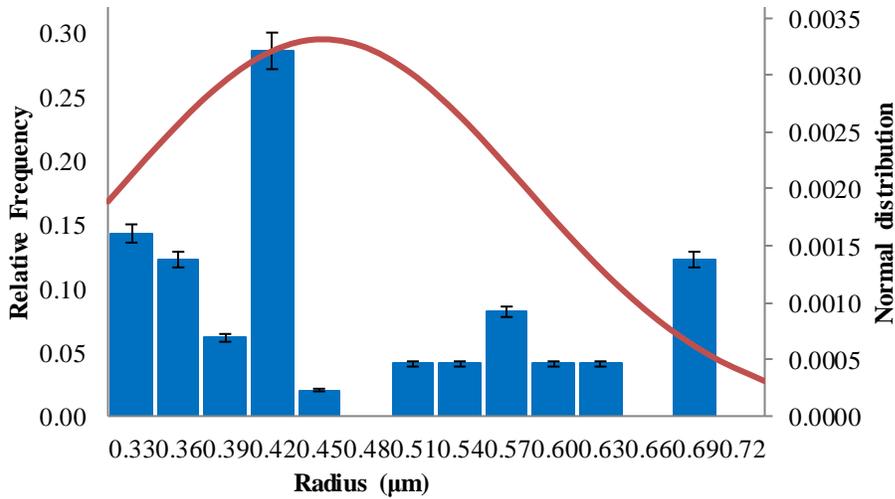


Fig. 27. Distribución de coloides poliméricos.

Para comparar el resultado de medición del radio del coloide polimérico obtenido por medición directa en la dinámica coloidal, se usa un condensador multifase en el microscopio en modo PH1 ver Fig. 28, para determinar la distribución de tamaño de PP a

partir de micrografías. Este paso se realiza antes de diluir la emulsión para la extracción del mesógeno 5CB, debido a que la muestra presenta poca movilidad producto de la alta viscosidad del medio. La Fig. 27 y Fig. 29, presentan una distribución semejante donde la probabilidad de encontrar coloides ($R = 420$ nm) presenta mayor probabilidad (25%) de encontrarse en una suspensión que contiene menos de 1% de coloides poliméricos.

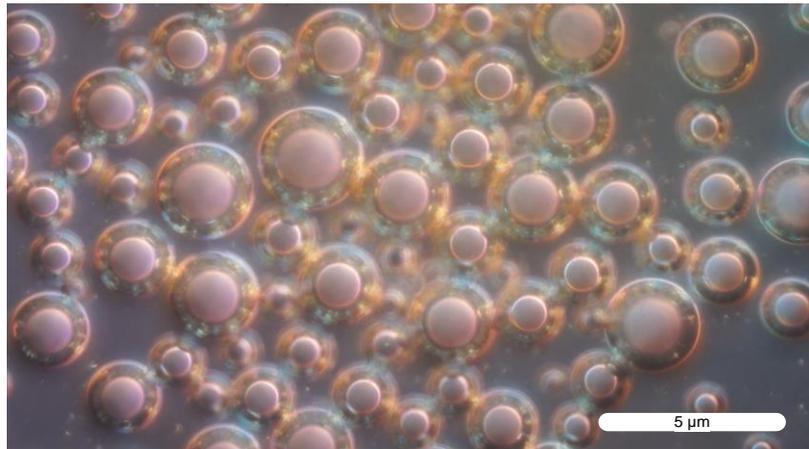


Fig. 28. Micrografía de coloides poliméricos antes de la extracción del mesógeno (PH1).

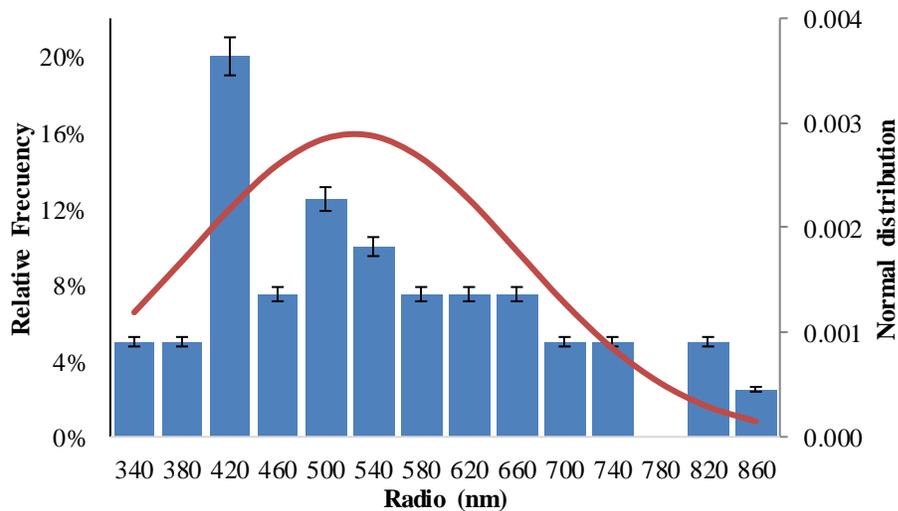


Fig. 29. Distribución de coloides poliméricos, antes de la extracción del mesógeno.

5 CAPÍTULO - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta tesis se centra en estudiar la influencia del confinamiento en la dinámica coloidal en un fluido en fase nemática para determinar las propiedades de transporte del continuo. Aquí confinamos la muestra en un arreglo que depende del IC , donde Lobry y Ostrowsky nos proporcionan la ecuación (59),⁶ para evaluar el confinamiento relativo (IC) de un coloide entre dos placas. Para ello usamos un sistema de referencia con base en radio de los coloides de oro como un modelo a priori, ver Fig. 30.

$$IC = \frac{z}{2R} \quad (59)$$

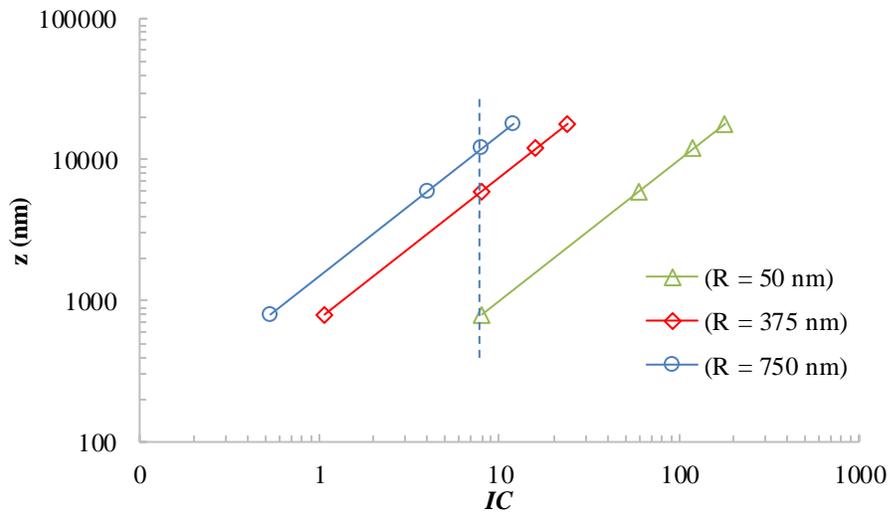


Fig. 30. Índice de confinamiento versus espesor de la muestra.

De la figura anterior mostramos el IC para tres tamaños de coloides, hay tres puntos en común (línea semicontinua), que presenta un $IC \approx 8$, que son $z = 80$ nm para $R = 50$ nm; $z = 6000$ nm para $R = 375$ nm y $z = 12000$ nm para $R = 750$ nm. Este valor nos indica que

hay una relación de confinamiento para la dinámica coloidal para estos tres tamaños de coloides. Siendo válida esta conjetura solo si asumimos que no importa el tamaño del mesógeno, y que la relación del área superficial disponible para el anclaje de las moléculas no es de cuidado. Por lo tanto, solo nos limitaremos a dos sistemas coloidales $R = (50 \text{ y } 375 \text{ nm})$, debido a que la dislocación del mesógeno y las perturbaciones por el espesor de la doble capa, asumimos como no considerables.

Del párrafo anterior tenemos que asumir un caso ideal para el área superficial disponible del coloide para el anclaje del mesógeno, donde la ecuación (60) y la Fig. 31 son irrelevantes para el sistema:

$$N_{moleculas} = \frac{Area_{Coloide}}{Area \text{ de anclaje}_{mesogeno}} \quad (60)$$

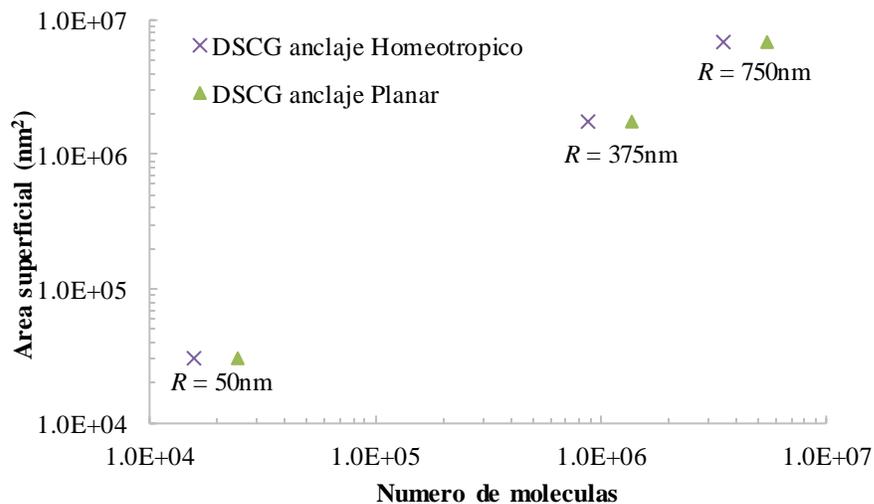


Fig. 31. Numero de moléculas ancladas en el coloide $R = (50, 375 \text{ y } 750 \text{ nm})$, según su tipo de anclaje, en base a argumentos geométricos.

De la Fig. 31, al aumentar el tamaño del coloide $R = (50, 375 \text{ y } 750 \text{ nm})$ aumenta exponencialmente el número de moléculas (DSCG) que se anclan en la superficie del coloide, apareciendo una estructura cuyo espesor es llamado la longitud de Debye.⁸¹ Su aparición es debido a la densidad de carga superficie, relacionada a la influencia de atracción eléctrica y movimiento térmico; en otras palabras, es la interacción de iones libres con la superficie del coloide.¹²²

Esto nos lleva a asumir para nuestro caso de estudio, que el radio hidrodinámico es semejante al radio del coloide porque la naturaleza del mesógeno es apolar. La literatura menciona que la naturaleza polar o apolar influye en la longitud de Debye, siendo hasta de un orden semejante al radio del coloide cuando el coloide interactúa con un fluido polar y mucho menor cuando interactúa con un fluido apolar.¹²³ Además con el sistema de referencia basado en los coloides de oro, podemos deducir la existencia de un campo uniforme del director alrededor del coloide ver Fig. 15 (c). Esto nos lleva a deducir un anclaje débil de las moléculas del mesógeno sobre la superficie del coloide,⁹⁴ de donde Zimmermann⁷ y West,^{9,10} nos dicen que para un coloide con $R < 500 \text{ nm}$, se puede tener un director uniforme.

Zimmermann estudio coloides suspendidos en las interfaces de LCLC's, donde relaciona las fuerzas viscoelásticas para determinar la fuerza de arrastre, con base en el trabajo de West. West,^{9,10} relaciona las fuerzas elásticas con la escala de R^2 y las fuerzas viscosas con la escala de R para interfases nemática-isotrópica con anclaje molecular débil para TLC's.⁷ Además West, nos indica que para $R = (5 \text{ nm} - 500 \text{ nm})$, se presenta condiciones de anclaje

débil, pero si el tamaño del coloide es mucho mayor, este influye en un régimen de anclaje fuerte. Donde el tipo de anclaje depende del tamaño del radio del coloide, esto permite describir si se pueden vencer las fuerzas elásticas si el coloide es muy grande.^{9,10} Sin embargo, en los experimentos realizados en este trabajo $R = 50$ nm y 375 nm, donde las fuerzas elásticas son superiores a las fuerzas viscosas, y el medio puede presentar para ambos coloides un director uniforme. Con esta asunción es posible tener para $z = 6000$ nm y $R = 375$ nm, un comportamiento similar al sistema de referencia de coloides de oro, $z = 800$ nm y $R = 50$ nm, con lo cual se puede aplicar la teoría Lobry y Ostrowsky,⁶ para la condición $IC \leq 8$. De donde en función al IC , comparamos la dinámica de coloides para evaluar la dependencia del confinamiento y el comportamiento del fluido alrededor del coloide.

El uso de una suspensión que contienen baja concentración de coloides es importante para minimizar los efectos de interacciones hidrodinámicas entre coloides. Esto es necesario para evitar las perturbaciones en el centro de masa del coloide, así como efectos de distorsión del director debido al tipo de anclaje. Donde en función de la relación de Einstein para la viscosidad, ecuación (61),⁸⁵ que se entiende como el aumento de viscosidad del medio por contribuciones de coloides esféricos. De la ecuación (61) se puede extender a modelos semejante para coloides no esféricos, así como en función a los límites de concentración, si la suspensión es diluida, semi-diluida o concentrada.⁸⁵

$$\eta_m = \eta_{eff}(1 + 2.5\phi) \quad (61)$$

Donde η_m es el coeficiente de viscosidad del medio (fluido + coloides) por contribuciones de los coloides y η_{eff} es el coeficiente de viscosidad del fluido. Para relacionarlo con nuestro sistema la ecuación (61) se vuelve más compleja para una fase dispersa anisotrópica según Brenner.⁸⁵ Por lo tanto, determinar propiedades características de los LCLC's con bases en las viscosidades de Miesowicz es importante para determinar propiedades anisotrópicas del medio. Por lo cual los coeficientes de viscosidad serán determinados a partir de las propiedades de transporte, que estarán guiadas por la teoría de Imura¹⁷ y Kuzuu & Doi.^{21,22} Imura, presenta un modelo matemático para describir las viscosidades de Miesowicz en función a la temperatura y el parámetro de orden ver capítulo (5.1.2).¹⁷ Siendo un método que tiene su argumento de en la termodinámica de procesos no reversibles, que asume que el coeficiente tensorial en las ecuaciones fenomenológicas son construidas por un tensor simétrico traceless.¹⁷ Kuzuu & Doi, presenta una solución para los coeficientes de Leslie para polímeros como una vara a partir de la teoría de la cinética molecular y aplica el modelo de Doi.²¹ Doi, nos dice que la teoría está bien establecida para TLC's, mediante teorías fenomenológicas contruidas por Ericksen, Leslie y Parodi; sin embargo las teorías Ericksen, Leslie y Parodi tienen aparentes limitaciones para predecir la viscoelasticidad no lineal.²² Donde el modelo de Doi, considera una vara rígida de largo y diámetro característico en una fase nemática, y donde las propiedades reológicas de la solución cambian en función a la concentración, ver capítulo (5.1.2).²²

Para continuar ahora es necesario la caracterización del medio con base en un sistema de referencia, que permite observar y extraer toda la información referido a las fuerzas concernientes al movimiento browniano en el bulk.

5.1. Sistema de Referencia

Mushenheim,¹²⁰ usa la viscosidad efectiva del DSCG a una concentración de 15%, para describir la dinámica de bacterias en ambiente nemático alineado uniformemente. Mostrando un valor de $\eta_{app} = 0.70 \text{ Ns/m}^2$, estimado a partir de la movilidad de bacterias en soluciones de viscosidad conocidas. Además Mushenheim, también determino la viscosidad ($\eta_{app} \sim 1.0 \text{ Ns/m}^2$), realizando mediciones reológicas a 25.0°C,

Para comparar nuestros resultados se utiliza microreología, basada en microscopia de campo oscuro para determinar la difusión anómala efectiva a partir de la relación de Einstein-Smoluchowski. Donde el reómetro es un coloide de oro de 100 nm de diámetro, entre dos placas con un $IC = 180$, a $19.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$, se evalúa 57 coloides, con un total de numero de pasos de 133,112, y asumiendo que los coloides se encuentran en el bulk. Se encuentra que $\eta_{app} = 0.72 \pm 0.02 \text{ Ns/m}^2$ y posteriormente, mediante el uso de la teoría de Bevan²³ y Lobry⁶, donde asumimos que las fuerzas elásticas son del orden de R^2 , se determina las viscosidades dentro del bulk en un plano ($\eta_{app} = 1.07 \pm 0.06 \text{ Ns/m}^2$).

Tabla 3: Comparación de resultados de viscosidad.

Aparente	Viscosidad (Ns/m ²)	
	2D	3D
0.70*	1.0*	1.60 ± 0.20 ^a
0.72 ± 0.02**	1.07 ± 0.06	1.58 ± 0.22 ^b

*Valor presentado por Mushenheim.¹²⁰

**Microscopia de campo oscuro con aceite de inmersión, se asume que no existe efecto de confinamiento, y que toda la muestra representa el bulk. Con $\delta = 2$ para la relación de Einstein.

(a) Viscosidad efectiva promedio determinada a partir de los tres coeficientes de viscosidad de Miesowicz, para un radio promedio. Para su solución ver capítulo 5.1.2.

(b) Viscosidad efectiva promedio determinada a partir de los tres coeficientes de viscosidad de Miesowicz, para el radio hidrodinámico. Para su solución ver capítulo 5.1.2.

Los valores de viscosidad efectiva en 3 dimensiones (3D) se determinó por la relación universal del comportamiento de LC's, según la ecuación (62).^{14,100}

$$\eta_{eff}^{LC} = \frac{1}{3}(\eta_{||} + \eta_{\perp} + \eta_{\circ}) \quad (62)$$

Como se muestran en la Tabla 3, se logró validar los resultados de las viscosidades en un plano, siendo semejantes a la encontrada en la literatura para esta primera etapa de tratamiento de datos y evaluación de la información.

5.1.1. Clasificación de Coloides

En esta parte se clasifica los coloides de acuerdo con su ubicación en el plano observable, con base en la separación hidrodinámica del coloide a la superficie de la placa, donde se cumple la misma distribución de la Tabla 2, (ver sección 4.5.3).

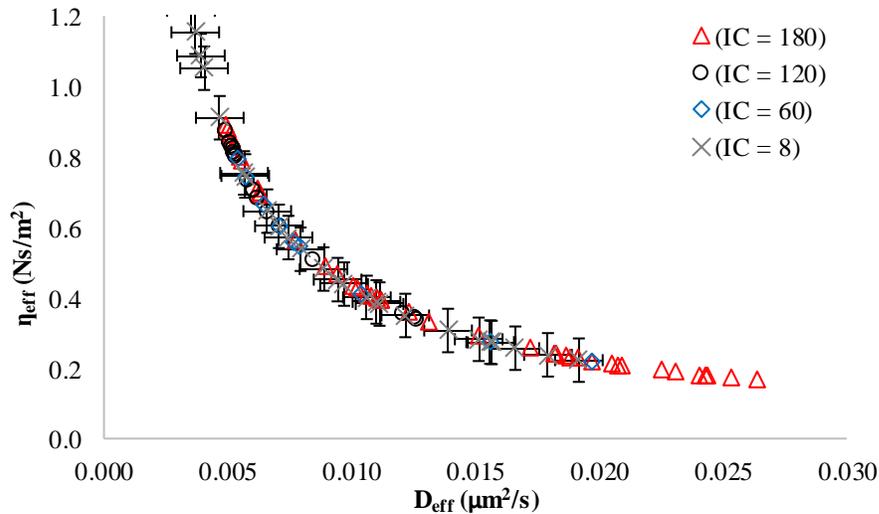


Fig. 32. Difusividad versus viscosidad, coloides de oro en defectos, para diferentes IC con $R = 50$ nm.

La Fig. 32, muestra la dinámica de coloides de oro ubicados en los defectos, se clasifican de acuerdo a la difusión ($D_{eff} < 0.030 \mu\text{m}^2/\text{s}$) y viscosidad efectiva ($\eta_{eff} < 1.2 \text{ Nm/s}^2$), ver Fig. 24. Presentando una magnitud variable en R_{max} , así como mayor desplazamiento perpendicular en dirección a las placas. La variación de difusividad en esta zona es producto del tipo de defectos que es difícil de determinar,¹²⁴ además la entropía molecular induce a una zona de máxima energía por efecto de fluctuaciones termales.

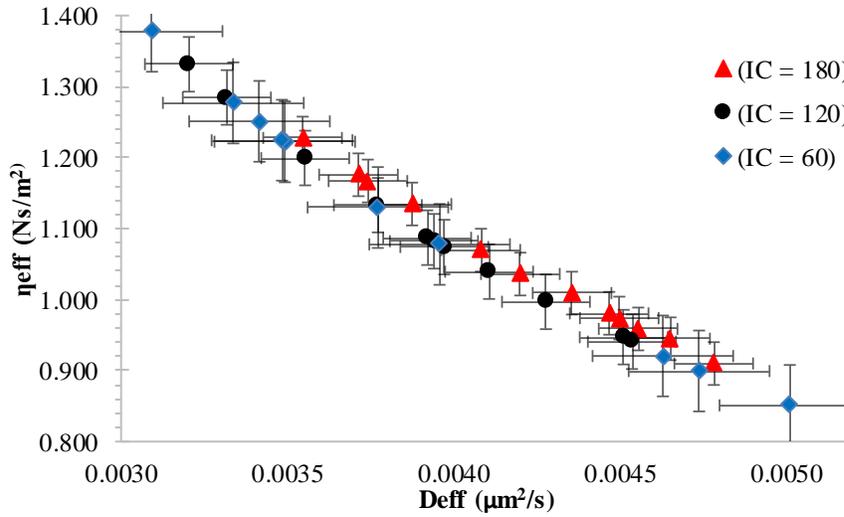


Fig. 33. Difusividad efectiva versus viscosidad efectiva, de coloides de oro en el bulk en un director uniforme, para diferentes IC con $R = 50 \text{ nm}$.

En la Fig. 33, la dinámica coloidal en el bulk muestra comportamiento semejante en todas partes, cuando el fluido no presenta perturbaciones considerables en su entorno. Donde el índice de confinamiento no afecta al coloide y el fluido muestra características de un infinito, pero se observa pequeñas variaciones numéricas con $IC = 180$, debido a una diferencia de temperatura de $6 \text{ }^\circ\text{C}$. La muestra con espaciador de $6 \mu\text{m}$, presenta los limites más amplios, debido a la presencia de coloides con $R > 54 \text{ nm}$, lo que induce a que el

coloide interactúe consigo mismo con la pared.⁷ Así mismo observamos que por este mismo principio denominado método de reflexión, la muestra confinada de $IC = 8$ no presenta bulk, por el cual fue excluido de la Fig. 33.

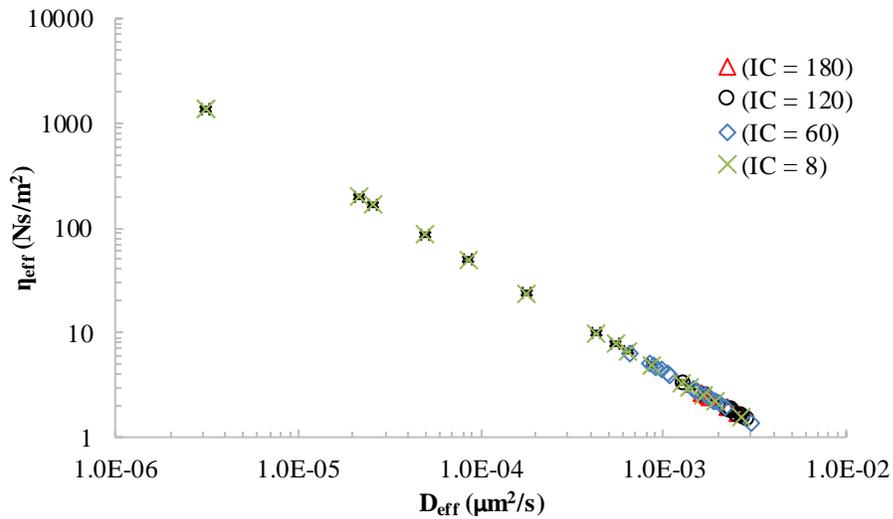


Fig. 34. Difusión aparente versus viscosidad aparente, de coloides de oro fuera del bulk en un director uniforme, para diferentes IC con $R = 50$ nm.

Con base en el modelo de Bevan se observa la dinámica coloidal fuera del bulk en la Fig. 34, donde los coloides de oro muestran un comportamiento semejante para las celdas con $IC = (60, 120$ y $180)$. En estas celdas los coloides no están muy cerca a la pared por lo cual la viscosidad aparente es menor que 7 Ns/ m^2 . Pero en la celda que no presenta bulk, se puede observar que la estructura del nemático presenta grandes variaciones, y la viscosidad aparente promedio sube hasta los 1360 Ns/ m^2 , al estar el coloide muy próximo a la pared. Este arreglo con $IC \leq 8$ muestra los grandes cambios estructurales que experimenta el fluido nemático cerca a la pared, reflejado en el coeficiente de reducción de movilidad del coloide.

Los resultados mostrados en la Fig. 32 a la Fig. 34 no presenta ningún tipo de ajuste para la corrección del radio del coloide (R), pero sirven como una base para la clasificación de la información. Para ver las curvas de ajuste con el radio hidrodinámico (R_h) del coloide ver Anexo I.

5.1.2. Dinámica de Coloides en Fase Nemática

Aquí se presenta la solución para los coeficientes de viscosidad Leslie a partir del parámetro de orden y la temperatura como función de los coeficientes de viscosidad de Miesowicz según Imura,¹⁷ con las siguientes ecuaciones:

$$\eta_{\parallel} = \eta_{iso} + \left(\frac{1}{4}a + B + \frac{1}{2}C \right) S \quad (63)$$

$$\eta_{\perp} = \eta_{iso} + \left(\frac{1}{4}a - B + \frac{1}{2}C \right) S \quad (64)$$

$$\eta_o = \eta_{iso} - \frac{1}{2}aS \quad (65)$$

Las incógnitas (α_4 , a , B , C y η_{iso}) propuestas por Imura, se determinan mediante las siguientes condiciones:

$$\alpha_4 = \frac{1}{2}\eta_{iso} \quad (66)$$

$$\eta_{iso} = \eta_o \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (67)$$

Donde se asume que η_{iso} , se puede aproximar con la energía de activación $(E_a)^{17,125}$ para la difusión, bajo las siguientes asunciones (68) y (69) para encontrar las soluciones de las ecuaciones (34), (35), (36), (37), (38), (39), (40), (41), (63), (64) y (65).

$$E_a > 0; a > 0; B > 0; C > 0 \text{ y } \alpha_3 \approx 0 \quad (68)$$

$$\eta_{\perp} > \eta_{iso} > \eta_o > \eta_{\parallel} \quad (69)$$

Para complementar la metodología, reemplazamos la ecuación (67) por la ecuación (70) de Kuzuu y Doi.^{21,22} para convertir el sistema de ecuaciones dependientes de variables fenomenológicas, donde la viscosidad isotrópica viene dada por:

$$\eta_{iso} = \chi \eta_s \left(\frac{\langle L \rangle}{d}\right)^3 \quad (70)$$

Siendo η_s , la viscosidad del solvente a la temperatura del sistema y χ es una constante, y el tamaño promedio de los agregados $\langle L \rangle$. $\langle L \rangle$ se puede obtener usando la relación de Zhou¹⁹:

$$\langle L \rangle = \langle n \rangle a_z \quad (71)$$

donde la distancia de repetición de apilamiento o grosor de la molécula (a_z) es 0.34 nm^{19,117} y $\langle n \rangle$ es el número de agregados promedio en la fase nemática. Este último se puede determinar por el modelo de Schoot y Cates²⁰ de la siguiente forma:

$$\langle n \rangle^2 = \frac{1}{4} \alpha \rho_n d^3 \exp\left(\frac{E + \kappa \phi}{k_B T}\right) \quad (72)$$

$$\alpha^{3/2} = \frac{8}{\pi^{1/2}} \frac{\lambda_p}{d} \phi \quad (73)$$

Siendo ρ_n la densidad numérica del DSCG, α es el parámetro de variación y κ es una constante que describe la agregación por efectos de volumen excluido.

Aquí la longitud de persistencia (λ_p) está dada por la ecuación (74), que depende del módulo de Young ($Y = 6.7 \times 10^8 \text{ N/m}^2$) para el DSCG.¹⁹

$$\lambda_p = \frac{\kappa_i}{k_B T} \quad (74)$$

$$\kappa_i = \frac{\pi Y d^4}{64} \quad (75)$$

Además la ecuación (1), la cambiamos por la ecuación (76) para hacer dependiente el parámetro de orden de propiedades estructurales según Schoot.²⁰ Este modelo al compararla con otros métodos para el parámetro de orden dependiente de la temperatura reducida usada por Wang¹²⁵ o el usado por Doi²² que depende de la fracción de volumen, presentan valores semejantes, donde α es el parámetro de variación.

$$S = 1 - 3\alpha^{-1} \quad (76)$$

Estas ecuaciones se solucionan en secuencia, pero solo describen algunas propiedades como la viscosidad twist y splay al usar la relación de Onsager y Parodi.³¹ Para describir en su totalidad las viscosidades de LCLC's es necesario ahondar en el efecto de curvatura del agregado, para esto se usa la teoría de cadenas poliméricas completamente estiradas, que tiene un comportamiento semejante a las pilas de moléculas según la teoría de Doi.²² Entonces el coeficiente de viscosidad bend requiere de cuidado para caracterizarlo, de donde el modelo propuesto por Lee,¹⁸ se acerca a la descripción del coeficiente de viscosidad de bend. Este modelo se base en la alta relación de aspecto de las pilas,^{19,126} por lo tanto reemplazamos la ecuación (41) por la siguiente ecuación¹⁸:

$$\eta_{bend} = \frac{\varepsilon\pi}{q} \quad (77)$$

$$q = b\rho_n \quad (78)$$

$$b = \frac{\pi\langle L \rangle^2 d}{4} \quad (79)$$

Donde ε es una medida de la fuerza de la interacción hidrodinámica efectiva; para modelos de cadenas infinitas según Meyer,¹²⁶ se relaciona con $\langle L \rangle/d \rightarrow \infty$, donde $\varepsilon = 1$, y para cadenas finitas $\varepsilon = 0$, aquí se asume $\varepsilon = 0.5$ para simplificar la metodología de solución.

Esta unificación de teorías Einstein,¹⁻⁵ Zimmermann,⁷ West,^{9,10} Bevan,²³ Lobry,⁶ Imura,¹⁷ Zhou,¹⁹ Kuzuu,²¹ Doi,²² Lee,¹⁸ Schoot,²⁰ Onsager,³¹ Miesowicz,^{31,96,99} y Ericksen-Leslie,^{43,46} nos permite tener un sistema de ecuaciones consistentes y dependientes entre

sí. Siendo las ecuaciones (34), (35), (36), (37), (38), (39), (40), (63), (64), (65), (70), (71), (76) y (77), representadas en función de la energía de escisión, los coeficientes de Imura¹⁷ y las siguientes asunciones (69) y (80), donde todas estas ecuaciones están correlacionadas en función a las propiedades de aglomeración isodésmica molecular del mesógeno.

$$E > 0; a_p > 0; B_p > 0; C_p > 0 \text{ y } \alpha_3 \approx 0 \quad (80)$$

Donde el subíndice P se refiere a la dependencia de parámetros fenomenológicos y estructurales, siendo esto una variación del modelo propuesto por Imura.¹⁷

Ahora todas las ecuaciones son capaces de describir las deformaciones de los LCLC's, mediante una caracterización de la dinámica coloidal, la magnitud de las fuerzas elásticas y los efectos de confinamiento. Todas las ecuaciones (34), (35), (36), (37), (38), (39), (40), (63), (64), (65), (70), (71), (76) y (77), están conectadas con modelo de Imura que ahora dependiente de variables fenomenológicas y estructurales para entender el comportamiento coloidal en el medio. Esto nos lleva a encontrar una secuencia de ecuaciones que en conjunto se soportan en la dinámica coloidal anómala, para describir matemáticamente las características de elasticidad del fluido (ver anexo II).

Otra solución de los seis coeficientes de viscosidad de la fase nemática, es la solución de Onsager-Parodi,^{99,100} en función al ángulo de alineación de flujo y la geometría rígida de las moléculas. Ninguna otra teoría es aplicable para los LCLC's, porque no consideran el efecto de la aglomeración isodésmica.

La Tabla 4 representa valores promedios de las deformaciones de LCLC's en el bulk, en donde los valores dependen del radio hidrodinámico ($R_h=50\text{nm} \pm 4\text{nm}$). Así mismo si se asume un radio igual a 50 nm los valores son muy cerrados con la Tabla 4. Sin embargo, los valores están en el mismo orden de la reportada por Zhou,¹⁹ donde Zhou tiene una solución de DSCG-agua al 16% w/w. Siendo estos valores un indicador de una buena aproximación de las relaciones matemáticas que describen las propiedades viscoelásticas de los LCLC's.

Tabla 4: Viscosidad de LCLC's, en el bulk, para R_h , con $IC = (60, 120, 180)$.

IC	Viscosidades (Ns/m ²)		
	η_{Twist}	η_{Splay}	η_{Bend}
180	2.550	2.488	0.020
Std.	0.986	0.982	0.004
120	2.766	2.728	0.024
Std	2.036	2.061	0.006
60	2.964	2.926	0.022
Std	1.592	1.600	0.004

Fuera de bulk, los coeficientes de viscosidad de Miesowicz tienen una dependencia del factor de reducción de movilidad y por lo tanto hay que considerar la teoría de Bevan.²³ Donde las viscosidades twist, bend y splay se determinan con las mismas condiciones (80), y usando la ecuación Imura,¹⁷ en donde todos los coloides interaccionan con la pared reflejándose, y consideramos un tamaño constante ($R = 50\text{nm}$).

Los valores de las Fig. 35 a Fig. 37 son aproximaciones con un valor adimensional, que ayuda a visualizar que tan próximos estamos al acercarnos a la unidad, este valor adimensional se obtiene dividiendo los datos encontrados entre los datos reportados por Zhou (Ver Tabla 5).

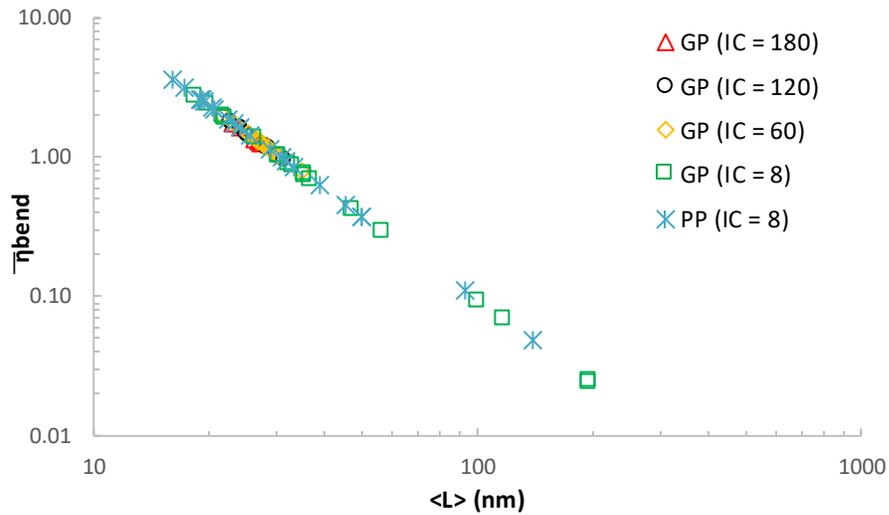


Fig. 35: Viscosidad bend adimensional versus longitud promedio del mesógeno fuera del bulk.

La Fig. 35 representa en efecto de curvatura debido al crecimiento de la pila que va en aumento al acercarse a la pared. Los datos mostrados son una función del largo promedio del mesógeno para describir la viscosidad bend, twist y splay de un LCLC's, de donde la mayor concentración de datos está cerca de la unidad en las Fig. 35 a Fig. 37.

Esto quiere decir que la dinámica coloidal fuera del bulk, dependen de la separación hidrodinámica del coloide a la superficie de la placa, donde el rango del valor máximo y mínimo (ver Tabla 6) encajan dentro del valor fijo reportado por Zhou (ver Tabla 5).

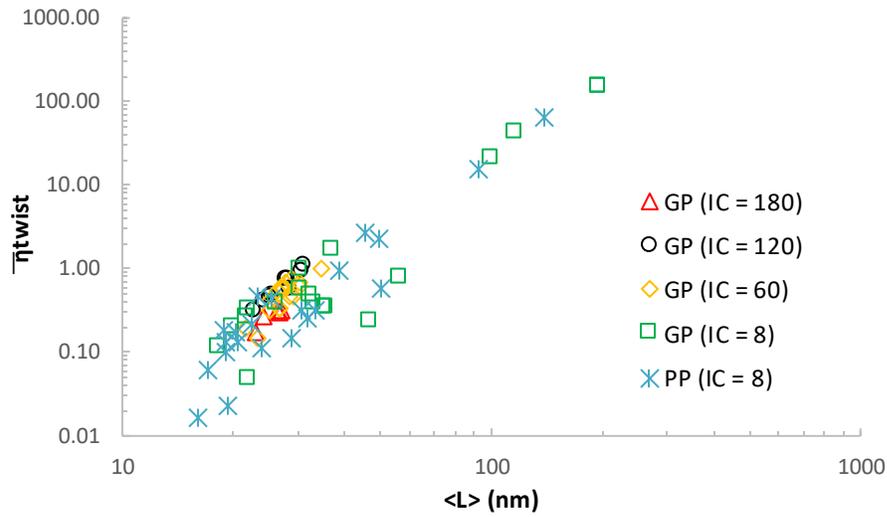


Fig. 36: Viscosidad twist adimensional versus longitud promedio del mesógeno fuera del bulk.

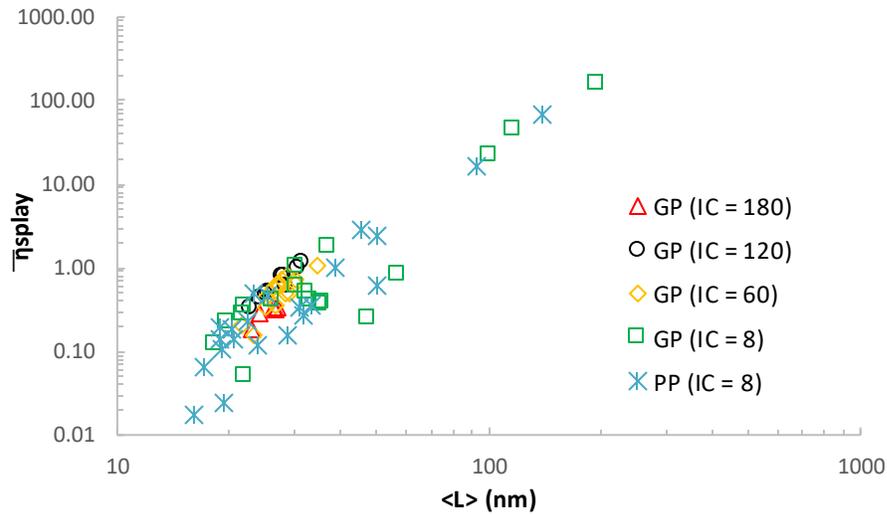


Fig. 37: Viscosidad splay adimensional versus longitud promedio del mesógeno fuera del bulk.

Los valores adimensionalizados fuera del bulk, presentan el mismo comportamiento para todas las curvas donde no muestran dependencia del índice de confinamiento, pero sí de h . La relación de $IC \leq 8$ para PP y GP tienen buen ajuste con las celdas con $IC > 51$ para los coloides fuera del bulk, esto nos indica que los modelos propuestos detallan las condiciones de frontera que son dependientes del orden de las fuerzas elásticas.

5.2. Confinamiento Relativo

A la interacción coloide-pared Lobry y Ostrowsky,⁶ lo consideran un número infinito de reflexiones de los flujos hidrodinámicos en un medio isotrópico, de donde calcularon el coeficiente de difusión en dirección perpendicular a las placas usando técnicas de DLS.⁶ Sin embargo, ahora nosotros aplicaremos estas teorías para evaluar el coeficiente de difusión paralelo a la placa en un plano con microscopía de campo oscuro. Este método es similar para un fluido complejo y donde la perturbación debido a la naturaleza viscoelástica del fluido es del orden del radio al cuadrado según West,^{9,10} para que el coloide se refleje en la superficie de la placa.

Entonces el efecto de confinamiento relativo del coloide es generado por la estructura del medio al apantallarse el coloide consigo misma, al existir una competencia de fuerzas elásticas y viscosas. La competencia de fuerzas es resultado del anclaje débil de las moléculas del director sobre la superficie del coloide sin generar defectos, siendo las fuerzas elásticas las que dominan el medio anisotrópico.

Ahora la teoría de Bevan²³ describe en una sola ecuación la dependencia de la difusión perpendicular y paralelo a la placa, que considera el principio de lubricación. Permitiendo realizar una conjetura matemática en función al orden de las fuerzas elásticas, relacionado con el coeficiente de difusión retardado y el coeficiente de difusión en el bulk. Donde la teoría de Bevan²³ muestra una dependencia de la distancia hidrodinámica (h), según sea el caso de interacción con una placa o con dos placas. Esto nos permite ampliar el esquema de Bevan de la Fig. 19 en función de las fuerzas elásticas propuesto por Zimmermann,⁷ y la

relación de confinamiento propuesta por Lobry,⁶ donde se propone el efecto de confinamiento según la Fig. 38 para tres tipos de interacción.

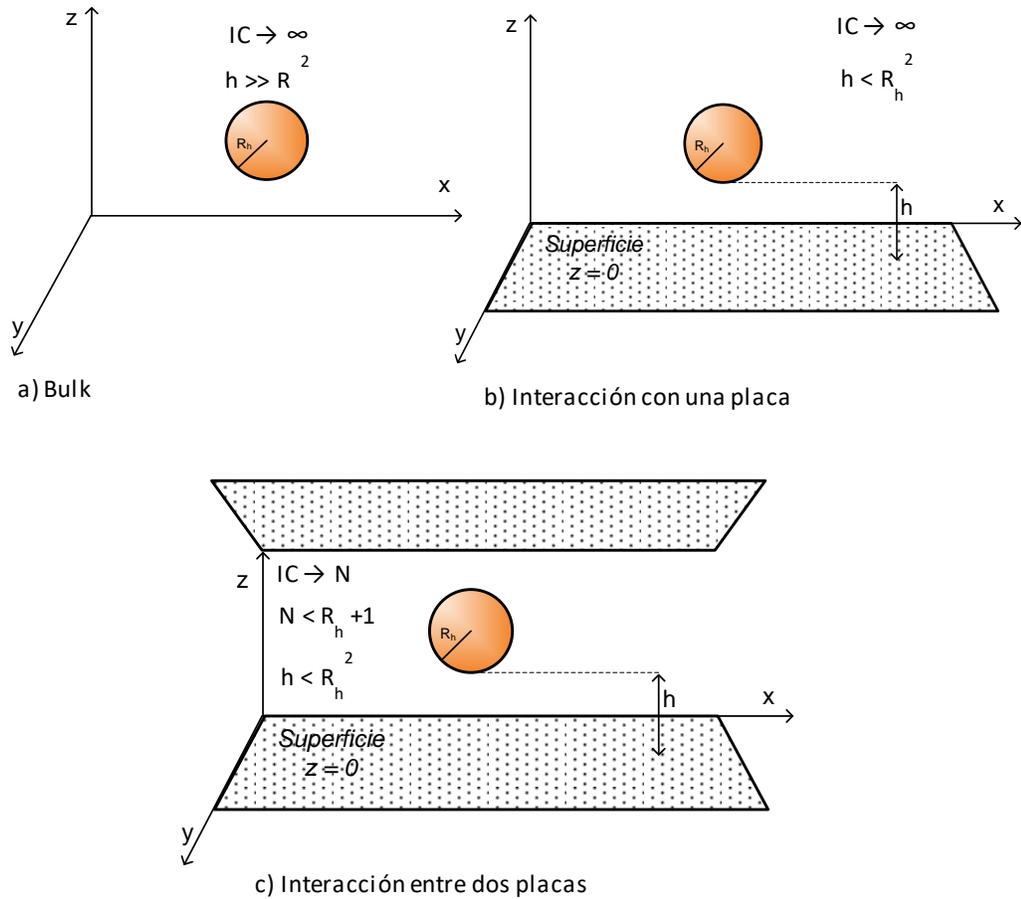


Fig. 38: Modos de interacción hidrodinámica del coloide en confinamiento, suspendido en un LCLC's.

Del análisis anterior se propone la ecuación (81) en reemplazo de la ecuación (56), para el factor de reducción de movilidad, para la fase nemática con director uniforme con interacción con una placa, asumiendo que el radio del coloide de oro es 50 nm.

$$\lambda_h = 0.2471 \left(\frac{h}{R} \right)^{0.3377} \quad (81)$$

En la ecuación (81) el coeficiente y exponente dependen de temperatura y son un valor promedio de cada índice de confinamiento (IC) con desviación estándar (STD) muy próxima. El coeficiente tiene un $STD = 0.0091$ y el exponente tiene un $STD = 0.0160$. Sin embargo, para el radio hidrodinámico ($R_h = 50 \text{ nm} \pm 4\text{nm}$), los valores cambian y presentan una mayor desviación estándar; para un valor promedio del coeficiente de 0.2348 con $STD = 0.0112$ y con un valor en el exponente de 0.3482 con $STD = 0.0262$.

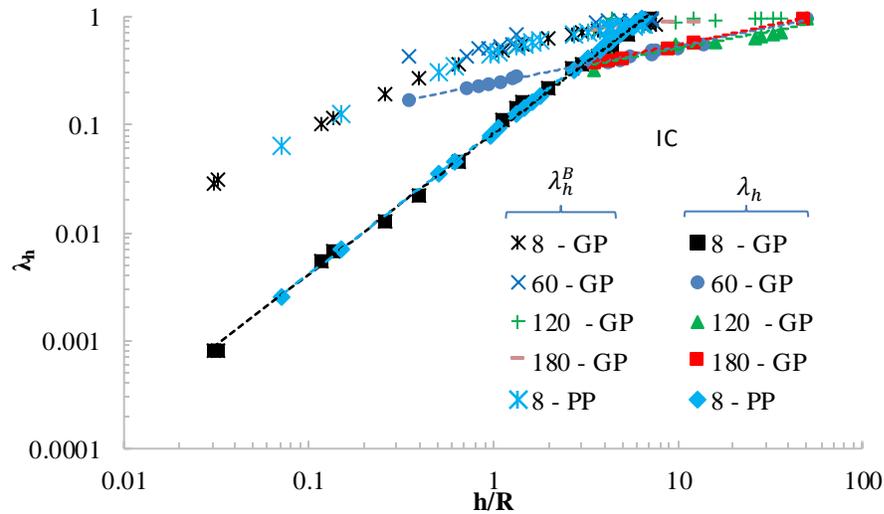


Fig. 39. Reducción en el coeficiente de difusión a medida que el coloide se acerca a la pared; Modelo de Bevan (símbolos no sólidos - λ_h^B),²³ modelo propuesto (símbolos de geometría sólida - λ_h).

La Fig. 39 compara los resultados para las ecuaciones (56) y (81) para el factor de reducción de movilidad que es la razón del coeficiente de difusión en el bulk y el coeficiente de difusión retardado o fuera del bulk. En la Fig. 39 se observa un buen ajuste solo para los valores donde coexisten dos regiones con $IC \geq 51$. Pero para los valores con

$IC \leq 8$, es necesario describirlos con otra ecuación que considere un coloide entre dos placas.

Debido a la no relación de las curvas para $IC \leq 8$ en la Fig. 39, se determinó la ecuación (82) como un estándar para coloidales confinados entre dos placas con $IC \leq 8$, para un medio nemático uniaxial, asumiendo que el radio del coloide de oro es igual a 50 nm.

$$\lambda_h^C = 0.083 \left(\frac{h}{R} \right)^{1.305} \quad (82)$$

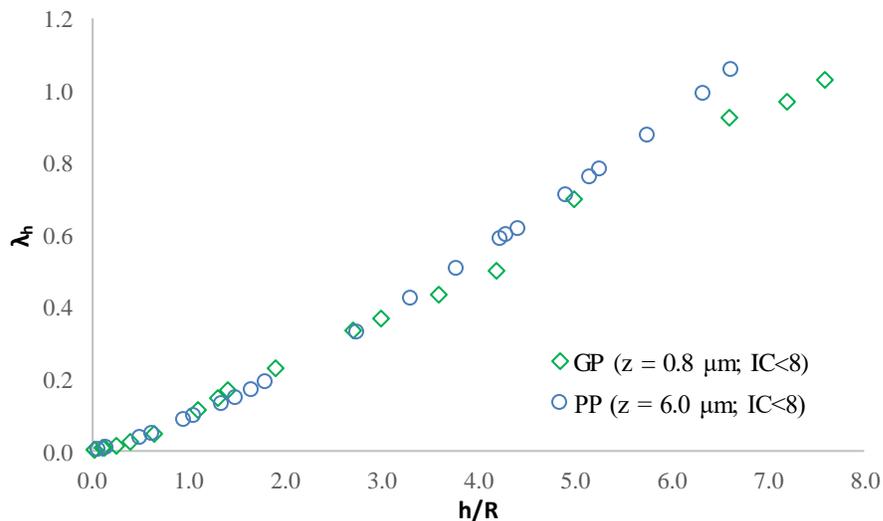


Fig. 40. Reducción en el coeficiente de difusión a medida que el coloide se desplaza entre dos placas $IC \leq 8$, para GP ($z = 0.8 \mu\text{m}$), y PP ($z = 6 \mu\text{m}$).

En la Fig. 40, se evalúa el comportamiento coloidal de dos sistemas que están relacionados por un IC semejante, pero diferenciados por el tamaño de partícula; presentando una desviación al alejarse de la pared, debido a la diferencia del tamaño del coloide (GP = 50nm y PP = 390nm). En donde por efecto de confinamiento aún las fuerzas elásticas dominan el sistema y se tiene que $Er < 10^{-3}$. Además West^{9,10} y Zimermann,⁷ nos dicen que al ser

más grande el coloide induce a la formación de defectos alrededor de un coloide, debido a que las fuerzas viscosas que comienzan a ser representativas.

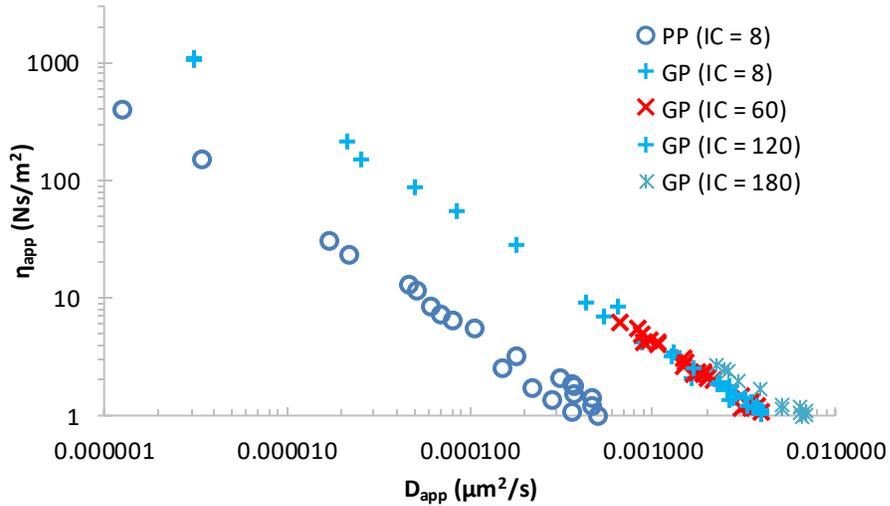


Fig. 41. Comportamiento retardado del coloide debido al cambio en las propiedades estructurales del mesógeno, según IC = (8, 60, 120 y 180).

La Fig. 41, muestra el efecto de pared cercana, al apreciarse un comportamiento retardante en la dinámica producto de la interacción hidrodinámica y el estrés generado por coloide sobre las moléculas. Donde la dinámica coloidal cerca de la pared impacta en el comportamiento del fluido, debido a que las moléculas apiladas del mesógeno se resisten a deformarse.

5.2.1. Resumen de Resultados

La dinámica retardada del coloide debido a su reflexión con una placa o dos placas según sea el IC, depende del modelo hidrodinámico. Además, según el modelo el efecto de reducción de movilidad del coloide en el medio es producto de los cambios estructurales

del mesógeno que se atribuyen a la competición de fuerzas en el entorno coloidal. Esto se debe a un sistema inestable, que cambia sus propiedades estructurales en función al estrés inducido por coloides y el confinamiento. Los cambios estructurales se reflejan en variables como el apilamiento isodésmico, las constantes de deformación, el parámetro de orden, y la energía de escisión. De donde la descripción de las características del LCLC's es posible a través de parámetros estructurales y fenomenológicos utilizando el modelo modificado de Imura.

Los resultados encontrados en este trabajo para las viscosidades twist, splay y bend, y su comparación con los datos mostrados por Zhou,¹⁹ para el bulk se muestran en Tabla 5 y para fuera del bulk ver Tabla 6.

Tabla 5. Resumen de las viscosidades de LCLC's, en el bulk.

Para:	Viscosidad (Ns/m ²)			Viscosidad (Ns/m ²)		
	η_{Twist}	η_{Splay}	η_{Bend}	η_{Twist}	η_{Splay}	η_{Bend}
R = 50 nm	2.826	2.779	0.022	11.7*	10.5*	0.009*
Std	1.744	1.744	0.005			
Rh ≈ 50nm	2.748	2.701	0.022			
Std = 4	1.540	1.553	0.005			

*Parámetros de viscosidad de DSCG a 16%wt, Según Zhou.¹⁹

En la Tabla 6, los valores mínimos y máximos para las viscosidades twist, splay y bend, están relacionados en función del radio del coloide ($R=50$ nm); donde la dinámica muestra un comportamiento dependiente de la separación hidrodinámica. Estos datos solo representan una aproximación de los límites debido a que en esta región la dinámica coloidal depende del tipo de modo de interacción.

Tabla 6. Viscosidades de LCLC's fuera del bulk, mínimos y máximos, por espesor.

Tipo	IC	Viscosidad (Ns/m ²)			
		η_{Twist}	η_{Splay}	η_{Bend}	
GP _(50nm)	180	Max	3.690	3.674	0.0158
		Min	2.014	1.972	0.0114
GP _(50nm)	120	Max	13.009	12.922	0.0162
		Min	3.711	3.710	0.0086
GP _(50nm)	60	Max	11.898	11.869	0.0178
		Min	1.741	1.737	0.0070
GP _(50nm)	8	Max	1749.621	1749.621	0.0252
		Min	0.575	0.568	0.0002
PP _(390nm)	8	Max	741.452	741.452	0.0323
		Min	0.194	0.194	0.0004

Complementando la Tabla anterior, se puede deducir que los valores con $IC = (120 \text{ y } 180)$ encajan dentro de los valores para el $IC = 60$, de donde en función a las condiciones de frontera de la figura Fig. 38 (b) se cumple que para $IC > 51$ ajustan con el modelo matemático de interacción con una placa según la ecuación (81). Mediante un análisis similar se observa el mismo comportamiento, pero para la condición de frontera de la Fig. 38 (c) con $IC \leq 8$ que representa un confinamiento entre dos placas para la muestra con PP y GP que ajustan a la ecuación (82). Con esto demostramos que experimentos independientes, relacionados por el IC muestran comportamiento semejante bajo las mismas condiciones de fronteras y representativas para cada sistema, que se ve reflejado y respaldado en todas las ecuaciones desarrolladas en esta tesis.

Además, con la Fig. 42 demostramos la dependencia del largo promedio de la aglomeración isodésmica molecular del mesógeno respecto a la separación hidrodinámica (h), para la dinámica coloidal fuera del bulk o $h < R^2$. La línea semicontinua de la Fig. 42 representa

una predicción esperada de los datos si lográsemos determinar la distribución normal para cada altura promedio. Donde el dilema estaría dado por la incertidumbre de encontrar muchos coloides a la misma altura promedio, además la probabilidad de encontrar una partícula a una altura determinada para un rango de $h = (0 - 2500 \text{ nm})$ es de 0.04 %, siendo este el mejor escenario donde se considera que el coloide ya se encuentra interactuando con la pared. Esta caracterización nos permite visualizar e interpretar numéricamente lo que ocurre en el fluido producto del estrés inducido por el coloide.

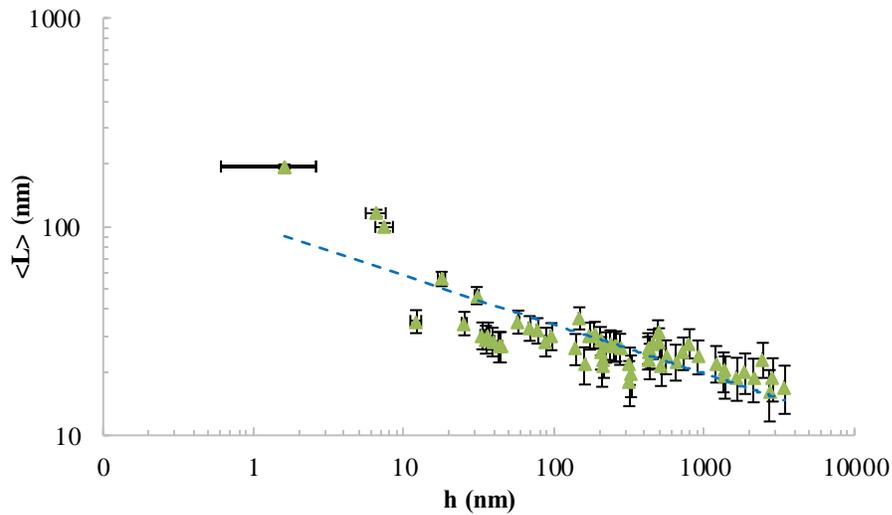


Fig. 42: Dependencia del largo promedio de los agregados respecto a la separación hidrodinámica promedio coloide-pared.

Al predecir las ecuaciones (34), (35), (36), (37), (38), (39), (40), (63), (64), (65), (70), (71), (76) y (77), se puede determinar las viscosidades twist, bend y splay, en base a las asunciones (69) y (80), pero también es necesario considerar las condiciones de frontera para la predicción, ver ecuación (83). De donde los valores encontrados en la Tabla 7 representan una aproximación muy cercana a la reportada por Zhou¹⁹ cuando tenemos un coloide de $R=10 \text{ nm}$. Esto nos quiere decir que cuando el coloide tiene un tamaño cercano

a pila vamos a encontrar con el sistema coloidal un valor muy cercano a las propiedades viscoelásticas del fluido (η_{Twist} , η_{Splay} y η_{Bend}). Además, la Tabla 7, muestra el impacto que tiene el coloide al ir aumentando su tamaño en el medio, impactando las propiedades del fluido estando de acuerdo a lo predicho por West y Zimmermann.

$$R^2 > h; \quad 2R \gg d, \quad F_{elásticas} \gg F_{viscosas} \quad (83)$$

Tabla 7: Propiedades de los LCLC's en el bulk, determinados por simulación con error = 3%

R (nm)	E (1/ $K_B T$)	$\langle L \rangle$ (nm)	η_{Twist} (Ns/m ²)	η_{Splay} (Ns/m ²)	η_{Bend} (Ns/m ²)
10	8.960	37.318	11.683	10.614	0.006
50	8.274	25.528	3.070	2.787	0.013
90	8.037	22.223	1.885	1.711	0.017
130	7.892	20.376	1.389	1.260	0.020
170	7.788	19.127	1.111	1.009	0.023
210	7.707	18.197	0.933	0.846	0.025
250	7.640	17.463	0.807	0.732	0.027
290	7.584	16.862	0.713	0.647	0.029
330	7.536	16.356	0.641	0.581	0.031
370	7.493	15.921	0.583	0.529	0.033
410	7.455	15.540	0.535	0.485	0.035
450	7.421	15.202	0.495	0.449	0.036
490	7.390	14.900	0.461	0.419	0.038

5.3. Discusión

La literatura describe diversas técnicas para determinar las propiedades de LC's, pero Zhou, refiere dos métodos como principales para los LCLC's. Estas técnicas son las transiciones de Frederiks, que se basan en la reorientación del eje del director que depende de la naturaleza del LC's; y la técnica de dispersión de luz (DLS) donde a través de

fluctuaciones termales del director, conoce los módulos de elasticidad y los coeficientes de viscosidad de Leslie.

En principio las técnicas basadas en DLS; rayos X, NMR, microscopía, etc; solo nos permiten predecir con precisión lo que ocurre en un umbral de penetración, que depende de la capacidad de la tecnología para penetrar en la muestra. En otras palabras, esto nos induce a tener una limitante en la etapa de medición, que al representar numéricamente no permitiendo discretizar las fluctuaciones que existen en el medio. Sin embargo, el usar en esta tesis microscopía óptica de campo oscuro, permitió valorar lo que ocurre en la dinámica coloidal que se ve afectada por confinamiento. De donde para explicar el fenómeno observado es necesario integrar una serie teorías, relacionándolas mediante ecuaciones fundamentales que describen la dinámica coloidal a través de propiedades de transporte del mesógeno, con la ecuación de Imura modificada y las ecuaciones de confinamiento.

Además, cabe resaltar que el efecto de confinamiento es una propiedad de interacción fuerte (fuerzas elásticas del orden del radio al cuadrado del coloide), que no tiene analogía en sistemas macroscópicos, donde el hecho de discretizar en función de h permite obtener una distribución por confinamiento. Asimismo, el movimiento del coloide en esta región es una cantidad conservada de momento angular que es inducido por la fricción en la superficie del coloide que cambia con el momento angular y es compensada por la interacción hidrodinámica con la pared.

Sin embargo, este principio no se puede aplicar de una manera directa a los defectos que coexisten con el director de la fase nemática, debido a la no existencia de cantidades conservadas de momento, producto de las fluctuaciones energéticas debido a la pérdida de entropía traslacional preferencial.

Para validar los datos solo es necesario hacer referencia al principio de simetría que se refiere a la invarianza bajo cierto número de transformaciones, haciendo que el sistema sea independiente de su posición en el espacio. Donde por ejemplo las propiedades de un medio analizado a través de un coloide esférico, nos da como resultado que la constante de difusión resultante se mantiene invariable respecto a cualquier ángulo (ϑ) de observación en el plano. Donde, para un medio isotrópico se cumple que $R_{max} \rightarrow 1$; pero, si es un medio anisotrópico las moléculas tiene un eje axisimétrico (simetría axial) y hay que explicar esto en función (ϑ); (R_{max} es la razón de difusión paralela y perpendicular). Donde se cumplen dos condiciones: primero $R_{max} \gg 1$ para $\vartheta \rightarrow 0^\circ$ esto quiere decir que el análisis se da en el eje axisimétrico o que el flujo es paralelo al director, segundo $R_{min} \ll 1$ para $\vartheta \rightarrow 90^\circ$ esto quiere decir que el análisis se da en un eje perpendicular al eje axisimétrico de la molécula o que el flujo es ortogonal al director, siendo cierto que $R_{max} = (R_{min})^{-1}$.

En resumen, la geometría esférica permite muchos grados de libertad, presentando equivalencia en cualquier ángulo; sin embargo, en una geometría con eje axisimétrico los grados de libertad está limitado por eje, presentando equivalencia solo a lo largo del eje o perpendicular al eje. De donde si todos los coeficientes de viscosidad determinados de un

fluido basado en la teoría de Ericksen-Leslie fueran iguales, significaría que sería un fluido newtoniano.

Además, el principio de simetría es importante porque da lugar a cantidades conservadas de energía y cantidad de momento que está relacionada a invariaciones bajo el movimiento traslacional. De donde encontrar restricciones restringe la dinámica y a la vez explica las propiedades que puedan tener los sistemas dinámicos, como es la dinámica coloidal en un medio anisotrópico de no equilibrio de un medio nemático y el efecto de pared.

6 CAPÍTULO – CONCLUSIONES

En esta tesis se ha aproximado y discretizado las viscosidades twist, bend y splay de un cristal líquido liotrópico cromónico (LCLC's), a partir de la dinámica coloidal a bajo volumen de fracción, considerando perturbaciones hidrodinámicas y de frontera por confinamiento para un diferencial de altura.

Se determino la distribución de coloides en el medio nemático con director uniforme según la distancia hidrodinámica del coloide a la placa y la dinámica coloidal, donde se muestra tres modos de comportamiento del sistema: coloide en el bulk, coloide interactuando con una placa o coloide interactuando entre dos placas.

Efectos por confinamiento en la dinámica coloidal en un medio nemático con director uniforme se explican con dos modelos matemáticos para el índice de confinamiento (IC) que son $IC \geq R + 1$ o $IC < R + 1$, que se caracterizan por:

- ✓ Coloide en el bulk para $IC \geq R + 1$ y $h > R^2$.
- ✓ Interacción de un coloide con una placa para $IC \geq R + 1$ y $h < R^2$.
- ✓ Interacción de un coloide entre dos placas para $IC < R + 1$ y $h < R^2$.

Se compararon diferentes estados de confinamiento usando coloides de oro de 50 nm de radio (R) como referencia para $IC = 60, 120$ y 180 , y para $IC = 8$ para coloides de oro y coloides poliméricos ocho veces más grandes; aplicando el modelo del coeficiente de

reductor de movilidad según $IC \geq R + 1$ o $IC < R + 1$, donde cada modo de confinamiento según su IC tiene comportamiento similar.

Demostramos matemáticamente que el confinamiento del sistema coloidal impacta en las propiedades estructurales de la agregación isodésmica, dependiente del tamaño del coloide para tener un anclaje débil e inducir perturbaciones hidrodinámicas del orden de las fuerzas elásticas (R^2) que se relaciona con la separación hidrodinámica (h) del coloide a la superficie de la placa.

Determinamos las propiedades de transporte de un LCLC's en fase nemática mediante análisis matemático de una unificación de teorías propuesta en esta tesis, usando propiedades características del mesógeno y parámetros estructurales como el tamaño promedio de las pilas $\langle L \rangle$ que depende de la energía de escisión (E), y que se discretizan según el IC .

Se aproximo los efectos de confinamiento con la fenomenología obtenida de la difusión anómala mediante la discretización del sistema, donde la presente metodología traduce la información del ambiente coloidal con director uniforme, generando valores de viscosidades twist, bend y splay, que son la forma adecuada de describir un cristal líquido cromónico liotrópico nemático.

BIBLIOGRAFÍA

1. Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.* **322**, 549–560 (1905).
2. Einstein, A. Zur Theorie der Brownschen Bewegung. *Ann. Phys.* **324**, 371–381 (1906).
3. M. von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Ann. Phys.* **326**, 756–780 (1906).
4. Lavrentovich, O.D. Active colloids in liquid crystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **21**, 97–109 (2016).
5. Selmeczi, D., Hagedorn, P. H., Mosler, S., Larsen, N. B. & Flyvbjerg, H. Brownian Motion After Einstein and Smoluchowski: Some New Applications and New Experiments. **38**, 2407–2431 (2007).
6. Lobry, L. & Ostrowsky, N. Diffusion of Brownian particles trapped between two walls: Theory and dynamic-light-scattering measurements. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **53**, 12050–12056 (1996).
7. Zimmermann, N., Jünnemann-Held, G., Collings, P. J. & Kitzerow, H.-S. Self-organized assemblies of colloidal particles obtained from an aligned cholesteric liquid crystal dispersion. *Soft Matter* **11**, 1547–1553 (2015).
8. Halow, J. S. & Wills, G. B. Radial migration of spherical particles in couette systems. *AIChE J.* **16**, 281–286 (1970).

9. West, J. L. *et al.* Drag on particles in a nematic suspension by a moving nematic-isotropic interface. *Phys. Rev. E* **66**, 012702 (2002).
10. West, J. L. *et al.* Mechanism of formation of three dimensional structures of particles in a liquid crystal. *J. Inf. Disp.* **3**, 17–23 (2002).
11. Faxén, H. Der Widerstand gegen die Bewegung einer starren Kugel in einer zähen Flüssigkeit, die zwischen zwei parallelen ebenen Wänden eingeschlossen ist. *Ann. Phys.* **373**, 89–119 (1922).
12. A. Ferrarini, P. L. Nordio, G. J. M. *et al.* *The Molecular Dynamics of Liquid Crystals*. (Springer Netherlands, 1994). doi:10.1007/978-94-011-1168-3
13. Park, H. S. Self-assembly of lyotropic chromonic liquid crystals: effects of additives and applications. 1–180 (2011).
14. Mondiot, F. *et al.* Stokes-Einstein diffusion of colloids in nematics. *Phys. Rev. E* **86**, 010401 (2012).
15. Blinov, L. M. & Chigrinov, V. G. *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*. Springer-Verlag New York (1994). doi:10.1007/978-1-4612-2692-5
16. Blinov, L. M. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer Science & Business Media (Springer, 2010). doi:10.1007/978-90-4881-8829-1
17. Imura, H. & Okano, K. Temperature dependence of the viscosity coefficients of liquid crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **11**, 1440–1445 (1972).
18. Lee, S. The Leslie coefficients for a polymer nematic liquid crystal. *J. Chem. Phys.* **88**, 5196–5201 (1988).
19. Zhou, S. *Lyotropic Chromonic Liquid Crystals*. (Springer International Publishing,

- 2017). doi:10.1007/978-3-319-52806-9
20. Schoot, P. van der & Cates, M. E. The Isotropic-to-Nematic Transition in Semi-Flexible Micellar Solutions. *Europhys. Lett.* **25**, 515–520 (1994).
 21. Kuzuu, N. & Doi, M. Constitutive Equation for Nematic Liquid Crystals under Weak Velocity Gradient Derived from a Molecular Kinetic Equation. II. –Leslie Coefficients for Rodlike Polymers–. *J. Phys. Soc. Japan* **53**, 1031–1038 (1984).
 22. Doi, M. Molecular dynamics and rheological properties of concentrated solutions of rodlike polymers in isotropic and liquid crystalline phases. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 229–243 (1981).
 23. Bevan, M. A. & Prieve, D. C. Hindered diffusion of colloidal particles very near to a wall: revisited. *J. Chem. Phys.* **113**, 1228–1236 (2000).
 24. Brenner, H. Effect of finite boundaries on the Stokes resistance of an arbitrary particle. *J. Fluid Mech.* **12**, 35 (1962).
 25. Prieve, D. C. Measurement of colloidal forces with TIRM. *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 93–125 (1999).
 26. Lydon, J. Chromonic liquid crystalline phases. *Liq. Cryst.* **38**, 1663–1681 (2011).
 27. Lydon, J. Chromonic review. *J. Mater. Chem.* **20**, 10071–10099 (2010).
 28. Lydon, J. Chromonic liquid crystal phases. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **3**, 458–466 (1998).
 29. Lavrentovich, O. D. *Defects in Liquid Crystals: Computer Simulations, Theory and Experiments*. (Springer Netherlands, 2001). doi:10.1007/978-94-010-0512-8
 30. Guzmán, O., Kim, E. B., Grollau, S., Abbott, N. L. & de Pablo, J. J. Defect structure

- around two colloids in a liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 235507 (2003).
31. Vertogen, G. & de Jeu, W. H. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. Springer **45**, (Springer Berlin Heidelberg, 1988).
 32. Bayles, A. V., Squires, T. M. & Helgeson, M. E. Dark-field differential dynamic microscopy. *Soft Matter* **12**, 2440–2452 (2016).
 33. Turiv, T., Brodin, A. & Nazarenko, V. G. Anomalous brownian motion of colloidal particle in a nematic environment: Effect of the director fluctuations. *Condens. Matter Phys.* **18**, 1–13 (2015).
 34. Turiv, T. *et al.* Effect of Collective Molecular Reorientations on Brownian Motion of Colloids in Nematic Liquid Crystal. *Science (80-.)*. **342**, 1351–1354 (2013).
 35. Tortora, L. *et al.* Self-assembly, condensation, and order in aqueous lyotropic chromonic liquid crystals crowded with additives. *Soft Matter* **6**, 4157 (2010).
 36. Pierres, A., Benliel, A. M., Zhu, C. & Bongrand, P. Diffusion of microspheres in shear flow near a wall: Use to measure binding rates between attached molecules. *Biophys. J.* **81**, 25–42 (2001).
 37. D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. V. *Physical Properties of Liquid Crystals*. WILEY-VCH **1**, (1999).
 38. Kumar, A., Galstian, T., Pattanayek, S. K. & Rainville, S. The motility of bacteria in an anisotropic liquid environment. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **574**, 33–39 (2013).
 39. Tkalec, U. & Muševič, I. Topology of nematic liquid crystal colloids confined to two dimensions. *Soft Matter* **9**, 8140 (2013).
 40. Lagerwall, J. P. F. & Scalia, G. A new era for liquid crystal research: Applications

- of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 1387–1412 (2012).
41. George W Gray, V. V. H. W. S. D. D. J. W. G. *Physical Properties of Liquid Crystals*. (2007). doi:10.1002/9783527613946
 42. Castellano, J. A. *Liquid Gold - The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*. (1999). doi:10.1177/0011392199047004007
 43. P. G. de Gennes, J. P. *The Physics of Liquid Crystals*. (Oxford science publications, 1993).
 44. Muñoz, J., Alfaro, M. C. & Alfaro, M. C. Rheological and phase behaviour of amphiphilic lipids. *Grasas y Aceites* **51**, 6–25 (2000).
 45. Li, Q. *Anisotropic Nanomaterials Preparation, Properties, and Applications*. (Springer International Publishing, 2015). doi:10.1007/978-3-319-18293-3
 46. Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals. Liquid Crystals* (Cambridge University Press, 1992).
 47. Collings, P. J. & Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*. *CRC Press* (Taylor & Francis Ltd, 1997).
 48. Viscoelasticity, L., Viscoelasticity, N. & Design, D. *Rheology and Processing of Polymers*. (2008).
 49. Tam-Chang, S.-W. & Huang, L. Chromonic liquid crystals: properties and applications as functional materials. *Chem. Commun.* 1957 (2008). doi:10.1039/b714319b
 50. Burducea, G. Lyotropic liquid crystals I. Specific structures. *Rom. Rep. Phys.* **56**,

66–86 (2004).

51. Cosgrove, T. *Colloid Science. Colloid Science: Principles, Methods and Applications* (Blackwell Publishing Ltd., 2005). doi:10.1002/9781444305395
52. Neto, A. M. F. & Salinas, S. R. A. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*. (Oxford University Press, 2005). doi:10.1093/acprof:oso/9780198525509.001.0001
53. Pieranski, Pawel, Oswald, P. *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*. (CRC Press, 2005). doi:10.1201/9780203023013
54. Troche-Pesqueira, E., Cid, M.-M. & Navarro-Vázquez, A. Disodium cromoglycate : exploiting its properties as a NMR weak-aligning medium for small organic molecules. *Org. Biomol. Chem.* **12**, 1957–1965 (2014).
55. Li, Q. *Liquid Crystals Beyond Displays*. (John Wiley & Sons, Inc., 2012). doi:10.1002/9781118259993
56. Collings, P. J. *et al.* The nature of the assembly process in chromonic liquid crystals. *Liq. Cryst. Rev.* **3**, 1–27 (2015).
57. Horowitz, V. R., Janowitz, L. A., Modic, A. L., Heiney, P. A. & Collings, P. J. Aggregation behavior and chromonic liquid crystal properties of an anionic monoazo dye. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **72**, (2005).
58. LU, M. Liquid Crystal Orientation Induced by Van der Waals Interaction. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42 (12)**, 8156–8160 (2004).
59. Hiltrop, K. & Stegemeyer, H. On the Orientation of Liquid Crystals by Monolayers of Amphiphilic Molecules. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **85**,

- 582–588 (1981).
60. Zocher, H. & Coper, K. Über die Erzeugung der Anisotropie von Oberflächen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **132U**, 295–302 (1928).
 61. Govindaiah, T. N., Sreepad, H. R., Nagappa & Mahdeva, J. Optical characterization of lyotropic chromonic liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **593**, 43–50 (2014).
 62. Rey, A. D. Liquid crystal models of biological materials and processes. *Soft Matter* **6**, 3402 (2010).
 63. Gray, G. W. & Kelly, S. M. Liquid crystals for twisted nematic display devices. *J. Mater. Chem.* **9**, 2037–2050 (1999).
 64. Bobrov, Y. *et al.* LCD applications of thin-crystal-film polarizers. *J. Soc. Inf. Disp.* **12**, 125–133 (2004).
 65. Gupta, V. K., Skaife, J. J., Dubrovsky, T. B. & Abbott, N. L. Optical Amplification of Ligand-Receptor Binding Using Liquid Crystals. *Science (80-.)*. **279**, 2077–2080 (1998).
 66. Shiyonovskii, S. V. *et al.* Real-time microbe detection based on director distortions around growing immune complexes in lyotropic chromonic liquid crystals. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **71**, 1–4 (2005).
 67. Popov, P., Honaker, L. W., Kooijman, E. E., Mann, E. K. & Jáklí, A. I. A liquid crystal biosensor for specific detection of antigens. *Sens. Bio-Sensing Res.* **8**, 31–35 (2016).
 68. Mondiot, F., Wang, X., Pablo, J. J. de & Abbott, N. L. Liquid Crystal-Based Emulsions for Synthesis of Spherical and Non- Spherical Particles with Chemical

- Patches. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9972–9975 (2013).
69. Gupta, J. K., Sivakumar, S., Caruso, F. & Abbott, N. L. Size-dependent ordering of liquid crystals observed in polymeric capsules with micrometer and smaller diameters. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 1652–1655 (2009).
70. Mondiot, F., Chandran, S. P., Mondain-Monval, O. & Loudet, J. C. Shape-induced dispersion of colloids in anisotropic fluids. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 1–4 (2009).
71. Loudet, J. C., Alsayed, A. M., Zhang, J. & Yodh, A. G. Capillary interactions between anisotropic colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 2–5 (2005).
72. Madivala, B., Vandebriel, S., Franssaer, J. & Vermant, J. Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions. *Soft Matter* **5**, 1717 (2009).
73. Han, Y. *et al.* Brownian motion of an ellipsoid. *Science (80-.)*. **314**, 626–630 (2006).
74. Marchetti, M. C. *et al.* Hydrodynamics of soft active matter. *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1143–1189 (2013).
75. Zhou, S., Sokolov, A., Lavrentovich, O. D. & Aranson, I. S. Living liquid crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111**, 1265–70 (2014).
76. Mushenheim, P. C., Trivedi, R. R., Weibel, D. B. & Abbott, N. L. Using liquid crystals to reveal how mechanical anisotropy changes interfacial behaviors of motile bacteria. *Biophys. J.* **107**, 255–265 (2014).
77. Lowe, a M. & Abbott, N. L. Liquid crystalline materials for biological applications. *Chem. Mater.* **24**, 746–758 (2012).
78. Batchelor, G. K. *An Introduction to Fluid Dynamics*. (Cambridge University Press, 2000). doi:10.1017/CBO9780511800955

79. Velegol, D. *Colloidal Assemblies*. (Penn State University, 2010).
80. Coffey, W. T., Kalmykov, Y. P. & Waldron, J. T. *The Langevin Equation. Chemical Physics* **14**, (2004).
81. Russel, W. B. B., Saville, D. A. A., Schowalter, W. R., Schowalte, W. R. & Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*. (Cambridge University Press, 1989).
doi:10.1017/CBO9780511608810
82. Dhont, J. K. G. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. (Elsevier Science B.V, 1996).
83. Islam, M. a. A. Einstein – Smoluchowski Diffusion Equation : A Discussion. *Phys. Scr.* **70**, 120–125 (2004).
84. Perrin, J. *Atoms*. (Constable & Company Ltd, 1916).
85. Wagner, N. & Mewis, J. *Colloidal Suspension Rheology*. (Cambridge University Press, 2012).
86. Ramaswamy, S. *The Mechanics and Statistics of Active Matter*. (2010).
doi:10.1146/annurev-conmatphys-070909-104101
87. Lavrentovich, O. D. Transport of particles in liquid crystals. *Soft Matter* **10**, 1264–1283 (2014).
88. Abe, S. & Thurner, S. Anomalous diffusion in view of Einstein’s 1905 theory of Brownian motion. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* **356**, 403–407 (2005).
89. Bouchaud, J. P. & Georges, A. *Anomalous diffusion in disordered media: Statistical mechanisms, models and physical applications. Physics Reports* **195**, (1990).
90. Stark, H. & Venzki, D. Stokes drag of spherical particles in a nematic environment

- at low Ericksen numbers. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **64**, 9 (2001).
91. Ruhwandl, R. W. & Terentjev, E. M. Friction drag on a particle moving in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **54**, 5204–5210 (1996).
 92. Loudet, J. C., Hanusse, P. & Poulin, P. Stokes drag on a sphere in a nematic liquid crystal. *Science (80-.)*. **306**, 1525 (2004).
 93. Poulin, P. & Weitz, D. A. Inverted and multiple nematic emulsions. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **57**, 626–637 (1998).
 94. Poulin, P. Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids. *Science (80-.)*. **275**, 1770–1773 (1997).
 95. Kozachok, M. V. & Lev, B. I. Analytical calculation of the stokes drag of the spherical particle in a nematic liquid crystal. *Condens. Matter Phys.* **17**, 1–8 (2014).
 96. Gómez-González, M. & del Álamo, J. C. Flow of a viscous nematic fluid around a sphere. *J. Fluid Mech.* **725**, 299–331 (2013).
 97. Rey, A. D. & Denn, M. M. Dynamical Phenomena in Liquid-Crystalline Materials. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **34**, 233–266 (2002).
 98. Córdoba, A., Stieger, T., Mazza, M. G., Schoen, M. & de Pablo, J. J. Anisotropy and probe-medium interactions in the microrheology of nematic fluids. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **60**, 75–95 (2016).
 99. de Jeu, W. H. On the viscosity coefficients of nematic MBBA and the validity of the Onsager-Parodi relation. *Phys. Lett. A* **69**, 122–124 (1978).

100. Beens, W. & Jeu, W. De. Flow-measurements of the viscosity coefficients of two nematic liquid crystalline azoxybenzenes. *J. Phys.* (1983).
101. Kleman, M. & Lavrentovich, O. D. *Soft Matter Physics: An Introduction*. (2003). doi:10.1007/b97416
102. Sengupta, A. *Topological Microfluidics*. (Springer International Publishing, 2013). doi:10.1007/978-3-319-00858-5
103. Barbero, G. & Durand, G. On the validity of the Rapini-Papoular surface anchoring energy form in nematic liquid crystals. *J. Phys.* **47**, 2129–2134 (1986).
104. McGinn, C. K., Laderman, L. I., Zimmermann, N., Kitzerow, H. S. & Collings, P. J. Planar anchoring strength and pitch measurements in achiral and chiral chromonic liquid crystals using 90-degree twist cells. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **88**, 1–9 (2013).
105. Choi, C. K., Margraves, C. H. & Kihm, K. D. Examination of near-wall hindered Brownian diffusion of nanoparticles: Experimental comparison to theories by Brenner (1961) and Goldman et al. (1967). *Phys. Fluids* **19**, 103305 (2007).
106. Brenner, H. The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chem. Eng. Sci.* **16**, 242–251 (1961).
107. Huang, K. & Szlufarska, I. Effect of interfaces on the nearby Brownian motion. *Nat. Commun.* **6**, 1–6 (2015).
108. James, R. & Fukuda, J. I. Effect of anchoring energy and elastic anisotropy on spherical inclusions in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **88**, 1–5 (2013).

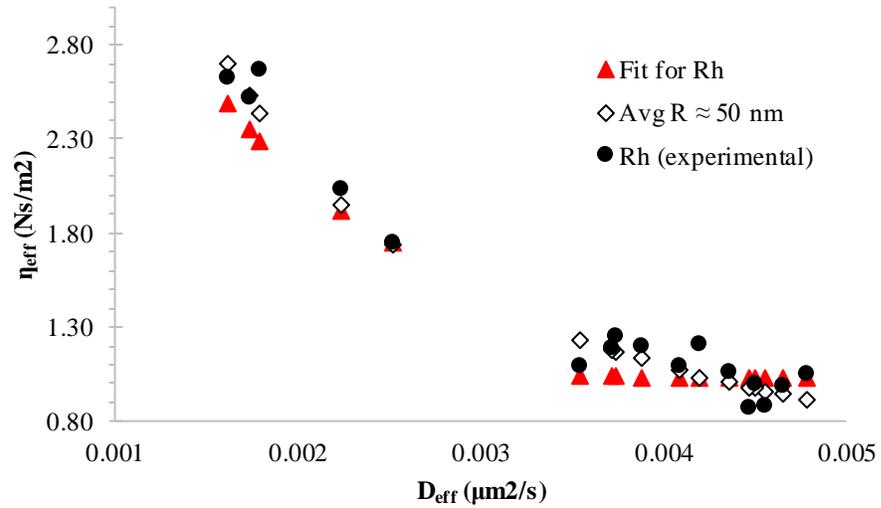
109. Senyuk, B., Glugla, D. & Smalyukh, I. I. Rotational and translational diffusion of anisotropic gold nanoparticles in liquid crystals controlled by varying surface anchoring. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **88**, 1–11 (2013).
110. Araki, T., Serra, F. & Tanaka, H. Defect science and engineering of liquid crystals under geometrical frustration. *Soft Matter* **9**, 8107 (2013).
111. Tomar, V., Roberts, T. F., Abbott, N. L., Hernandez-Ortiz, J. P. & De Pablo, J. J. Liquid crystal mediated interactions between nanoparticles in a nematic phase. *Langmuir* **28**, 6124–6131 (2012).
112. Lev, B. I. & Zagorodny, A. G. Collective diffusion of a colloidal particles in a liquid crystal. (2017).
113. Rovner, J. B., Lapointe, C. P., Reich, D. H. & Leheny, R. L. Anisotropic Stokes Drag and Dynamic Lift on Cylindrical Colloids in a Nematic Liquid Crystal. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 228301 (2010).
114. Kim, E. B., Guzmán, O., Grollau, S., Abbott, N. L. & De Pablo, J. J. Interactions between spherical colloids mediated by a liquid crystal: A molecular simulation and mesoscale study. *J. Chem. Phys.* **121**, 1949–1961 (2004).
115. Lee, S., Noda, K., Hirata, S. & Vacha, M. Position-Dependent Three-Dimensional Diffusion in Nematic Liquid Crystal Monitored by Single-Particle Fluorescence Localization and Tracking. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1403–1407 (2015).
116. COX, J. S. G., WOODARD, G. D. & McCRONE, W. C. Solid-state Chemistry of Cromolyn Sodium (Disodium Cromoglycate). *J. Pharm. Sci.* **60**, 1458–1465 (1971).
117. Nastishin, Y. A. *et al.* Optical characterization of the nematic lyotropic chromonic

- liquid crystals: Light absorption, birefringence, and scalar order parameter. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **72**, 1–14 (2005).
118. Toquer, G., Porte, G., Nobili, M., Appell, J. & Blanc, C. Lyotropic Structures in a Thermotropic Liquid Crystal. *Langmuir* **23**, 4081–4087 (2007).
 119. Gray, G. W., Harrison, K. J. & Nash, J. A. New family of nematic liquid crystals for displays. *Electron. Lett.* **9**, 130 (1973).
 120. Mushenheim, P. C., Trivedi, R. R., Tuson, H. H., Weibel, D. B. & Abbott, N. L. Dynamic self-assembly of motile bacteria in liquid crystals. *Soft Matter* **10**, 88–95 (2014).
 121. Nastishin, Y. A. *et al.* Pretransitional fluctuations in the isotropic phase of a lyotropic chromonic liquid crystal. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **70**, 9 (2004).
 122. Deen, W. M. Analysis of Transport Phenomena. 618 (1998).
 123. Cosgrove, T. *Colloid Science Principles, methods and applications. Colloid Science: Principles, Methods and Applications* (Blackwell Publishing Ltd., 2010). doi:10.1002/9781444305395
 124. Chen, B. G. Topological defects in nematic and smectic liquid crystals. *Dissertations available from ProQuest* (University of Pennsylvania, 2012).
 125. Wang, H., Wu, T. X., Gauza, S., Wu, J. R. & Wu, S. T. A method to estimate the Leslie coefficients of liquid crystals based on MBBA data. *Liq. Cryst.* **33**, 91–98 (2006).
 126. Ciferri, A., Krigbaum, W. R. & Meyer, R. B. *Polymer liquid crystals. Materials*

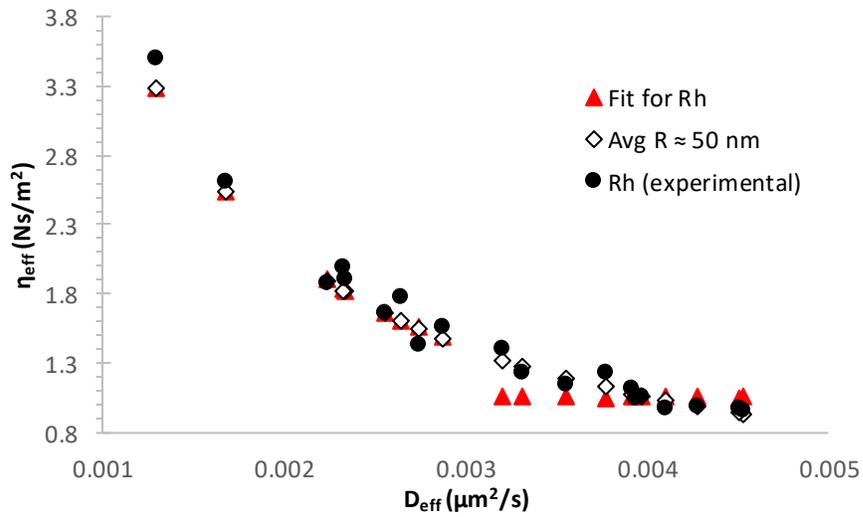
Science and Technology series (Academic Press, 1982).

ANEXO I

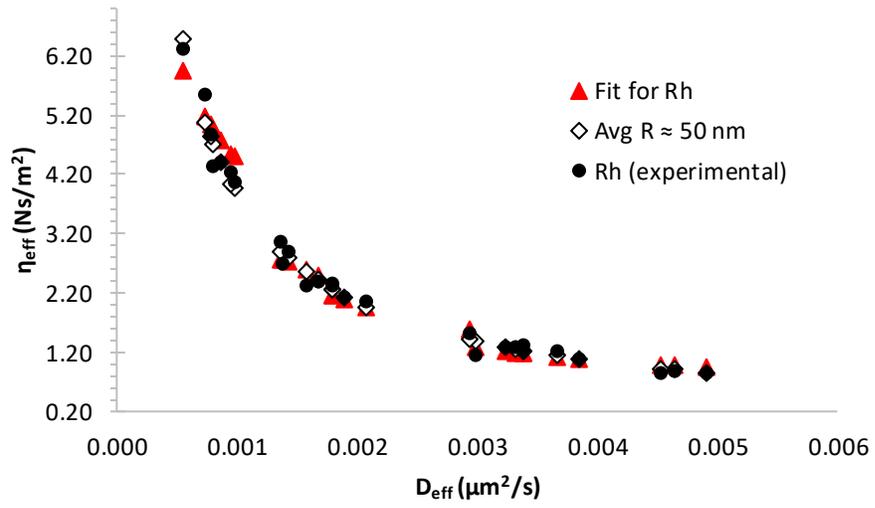
Ajuste de curvas para hallar el radio hidrodinámico:



Ajuste de la viscosidad, en función del R_h para $z = 18 \mu\text{m}$, error 2%.



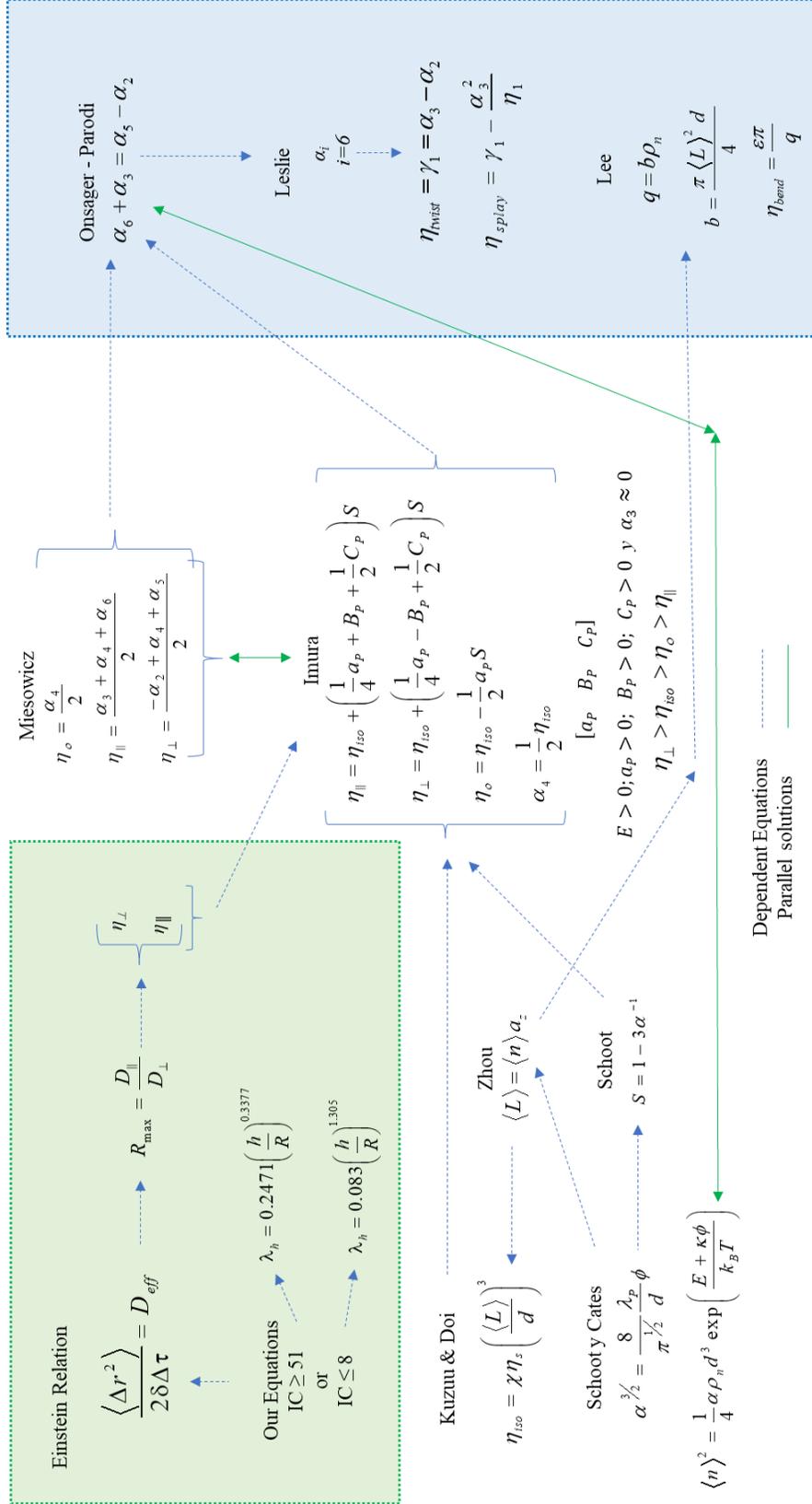
Ajuste de la viscosidad, en función del R_h para $z = 12 \mu\text{m}$, error menor 2%.



Ajuste de la viscosidad, en función del R_h para $z = 6 \mu\text{m}$, error menor 2%.

ANEXO II

Esquema de solución de ecuaciones:



ANEXO III

Valores determinados en el bulk

$IC = 180$, para GP con $R = 50$

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m^2)	η_{twist} (Ns/m^2)	η_{splay} (Ns/m^2)	a	B	C	E ($1/\text{KT}$)
0.00750	0.00207	0.02281	2.02463	1.91700	0.06119	1.49584	0.03727	7.721
0.00726	0.00199	0.02294	2.08712	1.99203	0.12221	1.58704	0.83856	7.722
0.00766	0.00143	0.01855	2.95871	2.85769	0.15405	2.43717	0.18355	7.930
0.00748	0.00150	0.01841	2.80660	2.70832	0.09543	2.29256	0.13878	7.940
0.00709	0.00184	0.02014	2.24139	2.14823	0.02341	1.73562	0.03512	7.850
0.00651	0.00217	0.02122	1.64899	1.61567	0.05499	1.33213	0.05795	7.800
0.00691	0.00144	0.01869	2.71290	2.67226	0.09701	2.34771	0.10657	7.920
0.00642	0.00171	0.01970	2.21996	2.17749	0.09510	1.84845	0.05942	7.870
0.00684	0.00082	0.01261	5.08992	5.04494	0.19711	4.69056	0.37594	8.320
0.00511	0.00232	0.02199	1.37102	1.33721	0.04209	1.01374	0.05613	7.760
0.00641	0.00095	0.01430	4.28039	4.23795	0.16099	3.87434	0.22031	8.190
0.00509	0.00199	0.02097	1.66768	1.63387	0.05327	1.30261	0.03186	7.805

$IC = 180$, para GP con $R_h = 50 \pm 4$ nm

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m^2)	η_{twist} (Ns/m^2)	η_{splay} (Ns/m^2)	a	B	C	E ($1/\text{KT}$)
0.00750	0.00207	0.02281	2.21862	2.12314	0.08222	1.68617	0.69738	7.721
0.00726	0.00199	0.02294	2.22696	2.13948	0.09669	1.72513	1.33569	7.722
0.00766	0.00143	0.01855	3.13837	3.04417	0.12008	2.61382	0.71636	7.930
0.00748	0.00150	0.01841	2.93737	2.84432	0.10834	2.42142	0.51988	7.940
0.00709	0.00184	0.02014	2.32839	2.23961	0.07963	1.82134	0.29882	7.850
0.00651	0.00217	0.02122	1.67723	1.64460	0.05834	1.36002	0.16790	7.800
0.00691	0.00144	0.01869	2.70369	2.66289	0.09610	2.33868	0.07944	7.920
0.00642	0.00171	0.02199	2.15620	2.11224	0.08831	1.78576	0.79977	7.760
0.00684	0.00082	0.01322	4.67740	4.62815	0.17570	4.28320	0.13057	8.273
0.00511	0.00232	0.02382	1.25681	1.21880	0.03768	0.90144	0.06206	7.680
0.00641	0.00095	0.01549	3.81879	3.77072	0.41157	3.42048	0.01860	8.110
0.00509	0.00199	0.02536	1.46526	1.42537	0.26870	1.10402	0.47899	7.615

IC = 120, para GP con R = 50

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m^2)	η_{twist} (Ns/m^2)	η_{splay} (Ns/m^2)	a	B	C	E ($1/\text{KT}$)
0.00593	0.00306	0.03103	0.89456	0.87774	0.02747	0.65365	0.05225	7.400
0.00696	0.00167	0.02543	2.16653	2.14682	0.09144	1.88770	0.75073	7.600
0.00586	0.00249	0.03102	1.20542	1.18878	0.04483	0.95447	0.64204	7.400
0.00698	0.00086	0.01755	4.45590	4.45182	0.09791	4.22118	1.30006	7.970
0.00588	0.00176	0.02540	1.90328	1.88950	0.03952	1.65012	0.63134	7.600
0.00414	0.00365	0.03041	0.84100	0.72196	0.00348	0.13657	0.07267	7.420
0.00707	0.00053	0.01223	7.67225	7.66164	0.14913	7.27334	0.29207	8.330
0.00450	0.00297	0.03045	0.88925	0.84710	0.07182	0.47451	0.50970	7.420
0.00544	0.00125	0.02078	2.93503	2.90630	0.57788	2.55124	0.38737	7.800
0.00523	0.00114	0.01977	3.07789	3.07005	0.12834	2.82504	0.70260	7.850
0.00541	0.00070	0.01465	5.47636	5.46825	0.22332	5.14989	0.75441	8.150

IC = 120, para GP con $R_h = 50 \pm 4$ nm

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m^2)	η_{twist} (Ns/m^2)	η_{splay} (Ns/m^2)	a	B	C	E ($1/\text{KT}$)
0.00593	0.00306	0.03103	0.98443	0.96959	0.04186	0.74074	0.59076	7.400
0.00696	0.00167	0.02543	2.39741	2.37979	0.11500	2.11161	1.46920	7.600
0.00586	0.00249	0.03102	1.27741	1.26191	0.06116	1.02420	0.97920	7.400
0.00698	0.00086	0.01755	4.56590	4.56191	0.20555	4.32777	1.51930	7.970
0.00588	0.00176	0.02540	1.89369	1.87984	0.07797	1.64083	0.57772	7.600
0.00414	0.00365	0.03071	0.83938	0.71896	0.00716	0.13500	0.08424	7.410
0.00707	0.00053	0.01261	7.57653	7.56578	0.30479	7.18066	0.72586	8.300
0.00450	0.00297	0.03045	1.27096	1.08428	0.02605	0.44341	0.22909	7.420
0.00544	0.00125	0.02163	2.55811	2.54384	0.45924	2.28312	0.02613	7.760
0.00523	0.00114	0.02152	2.63839	2.62372	0.53446	2.36079	0.01464	7.765
0.00541	0.00070	0.02186	4.42832	4.41821	0.03039	4.13466	3.85327	7.750

$IC = 60$, para GP con $R = 50$

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m^2)	η_{twist} (Ns/m^2)	η_{splay} (Ns/m^2)	a	B	C	E ($1/\text{KT}$)
0.00800	0.00192	0.02670	1.84403	1.83203	0.07008	1.63113	0.20666	7.550
0.00813	0.00133	0.02185	2.84516	2.83295	0.27547	2.59977	0.17210	7.750
0.00770	0.00156	0.02539	2.58606	2.51381	0.05085	2.11654	0.82651	7.600
0.00628	0.00160	0.02540	2.38094	2.32205	0.09668	1.91891	0.94798	7.600
0.00620	0.00133	0.02120	2.81947	2.78673	0.15510	2.43916	0.21418	7.780
0.00457	0.00212	0.02491	1.37908	1.35499	0.06623	1.04573	0.08301	7.620
0.00578	0.00118	0.01978	3.31565	3.25005	0.18122	2.78566	0.37880	7.850
0.00566	0.00116	0.01961	3.40434	3.33432	0.25742	2.85536	0.59612	7.860
0.00476	0.00185	0.02391	1.76869	1.73249	0.08600	1.36379	0.09597	7.660
0.00553	0.00050	0.01187	8.27482	8.17302	0.62307	7.46932	0.32654	8.360

$IC = 60$, para GP con $R_h = 50 \pm 4 \text{ nm}$

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m^2)	η_{twist} (Ns/m^2)	η_{splay} (Ns/m^2)	a	B	C	E ($1/\text{KT}$)
0.00800	0.00192	0.02670	2.02510	2.01427	0.08856	1.80652	0.77041	7.550
0.00813	0.00133	0.02185	3.07152	3.06025	0.13114	2.81892	0.85367	7.750
0.00770	0.00156	0.02539	2.74891	2.68166	0.11751	2.27421	1.26822	7.600
0.00628	0.00160	0.02540	2.40053	2.34222	0.09872	1.93789	1.01095	7.600
0.00620	0.00133	0.02120	2.79946	2.76646	0.10143	2.41979	0.18113	7.780
0.00457	0.00212	0.02567	1.33712	1.31205	0.20480	1.00506	0.03784	7.590
0.00578	0.00118	0.01978	3.20296	3.13469	0.10984	2.67650	0.08414	7.850
0.00566	0.00116	0.01961	3.26235	3.18879	0.11487	2.71766	0.25068	7.860
0.00476	0.00185	0.02488	1.69226	1.65398	0.26049	1.28980	0.02527	7.620
0.00553	0.00050	0.01273	7.10235	7.10221	1.39100	6.85697	0.19606	8.290

Valores determinados fuera del bulk

$IC = 180$, para GP con $R = 50$ nm

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m^2)	η_{twist} (Ns/m^2)	η_{splay} (Ns/m^2)	a	B	C	E ($1/\text{KT}$)
0.00390	0.00113	0.01444	3.07809	3.05240	0.16701	2.69802	0.08745	8.183
0.00292	0.00145	0.01581	2.01393	1.97212	0.09353	1.48855	0.09367	8.090
0.00259	0.00088	0.01219	3.61515	3.59801	0.19918	3.22026	0.09936	8.350
0.00249	0.00086	0.01141	3.69044	3.67408	0.20746	3.30857	0.19461	8.420
0.00226	0.00086	0.01171	3.49236	3.47742	0.06337	3.09953	0.10673	8.390

$IC = 120$, para GP con $R = 50$ nm

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m^2)	η_{twist} (Ns/m^2)	η_{splay} (Ns/m^2)	a	B	C	E ($1/\text{KT}$)
0.00475	0.00074	0.01448	4.89498	4.89397	0.09494	4.68352	0.07974	8.162
0.00485	0.00045	0.01082	8.68857	8.68754	0.16925	8.35354	0.13309	8.453
0.00435	0.00067	0.01340	5.47018	5.46927	0.16008	5.24443	0.10290	8.240
0.00409	0.00091	0.01619	3.71129	3.71042	0.10985	3.53509	0.19833	8.050
0.00403	0.00045	0.01058	9.01242	8.92752	0.24951	8.15547	0.19841	8.477
0.00415	0.00032	0.00863	13.00937	12.92175	0.36625	12.02104	0.19169	8.680
0.00367	0.00063	0.01305	5.73778	5.73081	0.16533	5.38063	0.17822	8.265
0.00284	0.00035	0.00898	10.80238	10.79698	0.31836	10.29550	0.47413	8.640
0.00203	0.00049	0.01043	6.72605	6.72220	0.19318	6.34331	0.09519	8.490
0.00475	0.00074	0.01448	4.89498	4.89397	0.09494	4.68352	0.07974	8.162

$IC = 60$, para GP con $R = 50$ nm

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m^2)	η_{twist} (Ns/m^2)	η_{splay} (Ns/m^2)	a	B	C	E ($1/\text{KT}$)
0.00306	0.00122	0.01780	2.28859	2.28278	0.06230	2.04153	0.03905	7.955
0.00344	0.00047	0.01096	7.91248	7.90594	0.22862	7.48600	0.15468	8.440
0.00312	0.00058	0.01200	6.21816	6.21225	0.17883	5.85047	0.13171	8.350
0.00302	0.00070	0.01326	4.87682	4.87109	0.13892	4.55126	0.08940	8.250
0.00290	0.00054	0.01153	6.54940	6.54389	0.18912	6.17213	0.16900	8.390
0.00279	0.00052	0.01114	6.81446	6.80918	0.19620	6.43182	0.11799	8.425
0.00191	0.00113	0.01542	1.74059	1.73696	0.04857	1.51256	0.18885	8.100
0.00217	0.00077	0.01327	3.73477	3.73066	0.10566	3.44516	0.10079	8.250
0.00244	0.00042	0.01023	8.73144	8.72573	3.35478	8.26518	0.24353	8.510
0.00148	0.00067	0.01165	3.84954	3.83569	0.10569	3.34271	0.30803	8.380
0.00141	0.00069	0.01164	3.80144	3.76534	0.09331	3.04304	0.08812	8.380
0.00138	0.00054	0.01043	5.47582	5.44051	0.14398	4.66267	0.20116	8.490
0.00138	0.00042	0.00915	7.80098	7.76579	0.21124	6.91337	0.15054	8.620
0.00124	0.00052	0.00990	5.38903	5.35740	0.13988	4.58276	0.08985	8.543

0.00123	0.00043	0.00912	7.01555	6.98405	0.18850	6.15620	0.15994	8.624
0.00101	0.00028	0.00699	11.89813	11.86920	0.33122	10.85003	0.21561	8.890

$IC = 8$, para GP con R = 50 nm

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m ²)	η_{twist} (Ns/m ²)	η_{splay} (Ns/m ²)	a	B	C	E (1/KT)
0.00643	0.00140	0.02157	2.42527	2.42472	0.02139	2.30966	0.03138	7.762000
0.00642	0.00095	0.01747	3.82652	3.82630	0.01484	3.67654	0.00573	7.972000
0.00495	0.00207	0.02515	1.40005	1.38845	0.08231	1.16278	0.09792	7.610000
0.00412	0.00109	0.01805	3.11653	3.10262	0.93127	2.78720	0.02362	7.942000
0.00341	0.00035	0.00918	11.32376	11.31023	0.63153	10.70180	0.08696	8.616500
0.00174	0.00154	0.01734	0.57465	0.56776	0.14863	0.30429	0.03257	7.980000
0.00258	0.00020	0.00624	20.42882	20.41237	0.20301	19.46214	0.01651	9.003000
0.00185	0.00064	0.01225	4.67162	4.65977	0.67220	4.19688	0.00126	8.327000
0.00128	0.00044	0.00928	6.73324	6.72238	0.24300	6.15066	0.00875	8.606500
0.00087	0.00041	0.00818	5.65037	5.64744	0.15429	5.24574	0.01045	8.733500
0.00069	0.00041	0.00777	4.63667	4.63192	0.21742	4.15848	0.02247	8.784500
0.00051	0.00035	0.00677	4.06838	4.06762	0.10750	3.78539	0.00287	8.921800
1.88E-04	1.69E-04	0.00380	2.73308	2.73299	0.05584	2.56459	0.00226	9.500400
9.29E-05	7.74E-05	0.00264	9.45380	9.45359	69.1574	8.97029	0.05466	9.865000
5.11E-04	3.48E-04	0.00670	4.21375	4.21106	0.19113	3.79384	0.00559	8.933200
3.94E-05	1.20E-05	0.00084	246.6217	246.621	0.00054	239.0142	0.00011	11.00650
3.61E-05	6.92E-06	0.00062	499.6722	499.672	38.271	484.176	0.01773	11.31137
4.63E-06	1.59E-06	0.00022	1749.378	1749.378	14.990	1690.672	0.05762	12.335845
4.63E-06	1.59E-06	0.00022	1749.981	1749.981	4.2416	1691.617	0.01333	12.339408

$IC = 60$, para PP con R_h

D_{\parallel} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_{\perp} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	η_{benb} (Ns/m ²)	η_{twist} (Ns/m ²)	η_{splay} (Ns/m ²)	a	B	C	E (1/KT)
0.00055	0.00046	0.03228	0.19413	0.19413	0.00001	0.18762	0.00001	7.357770558
0.00047	0.00025	0.02854	0.72572	0.72572	0.06315	0.70288	0.00127	7.4832000
0.00070	0.00020	0.02356	2.09959	2.09959	0.80357	2.03352	0.68881	7.6750000
0.00040	0.00016	0.02325	1.51611	1.51611	0.29537	1.46525	0.03429	7.6858000
0.00062	0.00030	0.02297	1.16341	1.16341	0.13634	1.12680	0.00821	7.7002000
0.00054	0.00019	0.02045	1.97040	1.97040	0.47289	1.90840	0.00009	7.8168000
0.00037	0.00006	0.01541	5.28407	5.28407	4.15578	5.10681	0.07911	8.0970000
0.00040	0.00034	0.02216	0.26227	0.26227	0.10789	0.25347	0.00341	7.7340000
0.00049	0.00023	0.01988	1.55954	1.55954	0.73187	1.51046	0.01129	7.8447000
0.00045	0.00017	0.01676	2.44023	2.44023	0.59560	2.36344	0.00350	8.0156000
0.00024	0.00006	0.01285	5.11244	5.11244	0.56490	4.94095	0.01667	8.279300

0.00022	0.00015	0.01453	1.28790	1.28790	1.05833	1.24737	0.00416	8.158100
0.00012	0.00009	0.01024	1.67208	1.67208	0.48412	1.61599	0.01096	8.5057000
1.01E-04	5.94E-05	0.00886	3.59257	3.59257	0.31950	3.47951	0.00048	8.6532000
8.35E-05	5.68E-05	0.00836	2.91800	2.91800	1.21209	2.82617	0.00132	8.711200
7.42E-05	4.82E-05	0.00757	3.76319	3.76319	1.25105	3.64476	0.00884	8.809900
7.18E-05	3.06E-05	0.00557	11.23905	11.23905	1.30525	10.88536	0.00797	9.116500
7.56E-05	1.57E-05	0.00405	30.52035	30.52035	1.22693	29.49656	0.00625	9.4336500
3.17E-05	1.21E-05	0.00336	26.33048	26.33048	0.70600	25.50187	0.00206	9.6216500
1.87E-05	1.50E-05	0.00335	6.83926	6.83926	1.88308	6.60984	0.02011	9.622200
4.90E-06	1.80E-06	0.00098	181.977	181.977	11.41096	175.872	0.00442	10.854052
2.00E-06	5.18E-07	0.00044	741.451	741.451	0.55916	718.118	0.00077	11.663653

Datos para GP con R_h

IC = 180		IC = 120		IC = 60	
T °C	R _h	T °C	R _h	T °C	R _h
24.000	44.36	18.230	44.12	18.030	45.15
27.000	46.00	18.600	44.70	17.840	46.11
25.000	46.62	18.030	46.60	17.840	46.53
26.000	47.34	18.260	48.77	18.075	49.51
26.000	47.65	18.125	50.28	17.805	50.40
27.000	48.97	18.030	50.58	18.270	52.02
24.000	50.19	17.840	50.65	18.085	52.04
25.000	51.76	18.640	53.51	18.600	52.53
27.000	54.76	17.840	55.87	17.805	52.87
25.000	56.23	17.830	59.83	17.830	54.47
25.000	56.63	18.075	62.28		
24.000	58.99				

Datos para GP con R

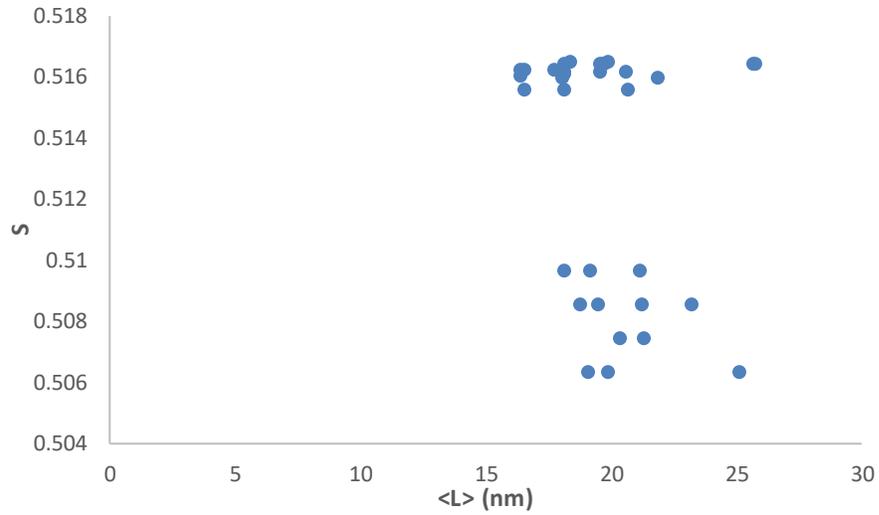
IC = 60			IC = 120			IC = 180		
T °C	h (nm)	λ _h	T °C	h (nm)	λ _h	T °C	h (nm)	λ _h
17.84	514.78	0.570	18.070	914.00	0.719	26.00	556.27	0.594
17.81	455.38	0.523	17.805	794.86	0.686	25.00	433.09	0.528
18.19	424.16	0.496	18.400	722.62	0.663	25.00	275.68	0.424
18.23	422.96	0.495	17.830	645.24	0.639	27.00	259.64	0.408
18.24	251.31	0.462	18.445	499.56	0.585	25.00	222.16	0.382
18.45	237.78	0.438	18.085	492.93	0.583			
18.34	215.16	0.400	17.805	439.07	0.561			
18.31	205.89	0.384	18.335	186.82	0.419			

18.13	205.10	0.383	18.240	87.67	0.325
18.24	44.21	0.281			
18.07	43.18	0.275			
17.84	39.05	0.252			
17.81	36.25	0.236			
18.26	35.24	0.230			
18.05	33.36	0.219			
18.19	25.31	0.171			

Datos para GP con R

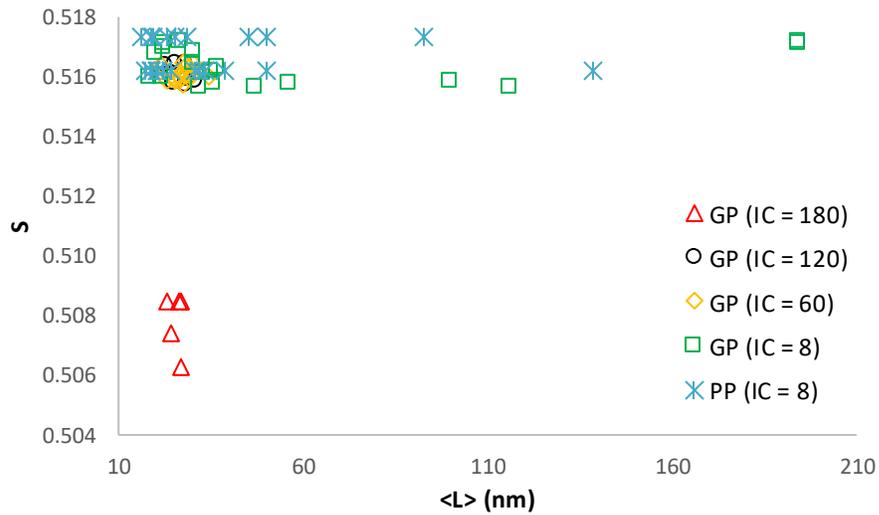
<i>IC < 8</i>			<i>IC = 8</i>		
T °C	h (nm)	λ_h	T °C	h (nm)	λ_h
17.00	2729.96	1.053	17.50	325.34	1.024
18.00	3429.71	0.991	17.20	319.79	0.965
18.00	2133.16	0.873	18.20	316.76	0.919
17.00	2854.37	0.777	18.20	209.26	0.698
18.00	1645.48	0.758	17.40	173.56	0.497
18.00	1870.63	0.708	17.30	160.74	0.432
17.00	2453.24	0.616	17.90	147.39	0.367
17.00	1369.92	0.595	17.10	139.04	0.332
18.00	1345.58	0.583	17.80	96.14	0.226
18.00	1201.82	0.501	18.50	77.66	0.168
17.00	1832.98	0.419	18.10	68.89	0.143
18.00	977.56	0.328	18.00	57.87	0.112
17.00	632.23	0.189	18.50	30.62	0.047
18.00	679.93	0.168	18.40	17.87	0.022
18.00	612.13	0.146	18.40	12.07	0.013
18.00	552.77	0.127	18.30	7.47	0.007
18.00	377.56	0.093	18.50	6.59	0.006
17.00	334.90	0.081	17.10	1.61	0.001
18.00	254.08	0.046	17.20	1.61	0.001
17.00	209.23	0.035			
17.00	62.18	0.007			
18.00	29.39	0.003			

Parámetro de orden (S) en relación con el tamaño de los agregados para el bulk:



Variación del parámetro de orden en relación con el largo de la pila, en el bulk.

Parámetro de orden (S) en relación con el tamaño de los agregados para fuera del bulk:



Variación del parámetro de orden en relación con el largo de la pila, fuera del bulk.