

PROPIEDADES DINAMICAS DE SUSPENSIONES  
COLOIDALES CONFINADAS

Tesis que para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias (Física)

Presenta:  
Jesús Manuel Santana Solano

Instituto de Física  
“Manuel Sandoval Vallarta”  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Enero de 2004

EX LIBRIS



SISTEMA DE  
BIBLIOTECAS  
UASLP

No. DE REG.

AZFT

206

DCP

537

2004

A mis padres Pedro Santana Lopez y Josefina Solano Sanchez  
A mis hermanas Oralia y Elsa  
A mi hermano Arturo

# Agradecimientos

Deseo agradecer a las siguientes personas e instituciones que hicieron posible mi formación académica.

Al Dr. Bernardo José Luis Arauz Lara, por haber dirigido acertadamente el presente trabajo y por interés en que sus estudiantes tengan la mejor formación posible.

A los profesores del IFUASLP y en particular a los doctores, Magdaleno Medina Noyola, Elías Pérez López y Martín Chávez Páez por sus valiosos comentarios en mi formación académica.

A los compañeros del laboratorio, Laura, Saito, Pedro y Hector. También a Mony, Juan Carlos, Milton, Juan, Marco, Efren, Andres y Gonzalo.

A Gricelda Morales Páez.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

Al Consejo Potosino de Ciencia y Tecnología.

Al Instituto de Física de la UASLP.

# Resumen

En este trabajo se presenta un estudio experimental sobre propiedades estáticas y dinámicas de suspensiones coloidales cuasi-dos-dimensional en equilibrio termodinámico con una temperatura de  $25^{\circ} C \pm 0.1^{\circ} C$ . Estos sistemas consisten de esferas monodispersas de poliestireno de diámetro en el rango de micrómetros dispersas en un medio acuoso. La suspensión se confina entre dos placas de vidrio las cuales se presionan uniformemente hasta lograr una monocapa de partículas. El estudio se realiza usando la técnica de Video Microscopía Digital. Esta técnica permite determinar las trayectorias de las partículas con gran precisión, lo cual permite determinar varias propiedades físicas, estáticas y dinámicas de la suspensión.

Entre las propiedades estáticas importantes que estudiamos aquí están la función de correlación radial  $g(r)$  y el potencial de interacción entre partículas  $u(r)$ . Las funciones de correlación se determinan experimentalmente de manera directa, mientras que el potencial de interacción se obtiene a través de ecuaciones integrales como la ecuación de Ornstein-Zernike junto con diferentes relaciones de cerradura. El potencial de interacción muestra un mínimo de atracción que ya se había reportado anteriormente y un mínimo adicional cerca del contacto bajo algunas condiciones de confinamiento. La dinámica coloidal es estudiada a través de cantidades que describen las propiedades de autodifusión y colectivas de las partículas. En el primer caso, los desplazamientos de las partículas en el plano resultaron ser variables aleatorias con una distribución gaussiana. Las mediciones del desplazamiento cuadrático medio muestran el fuerte efecto de las interacciones hidrodinámicas de las partículas con las paredes. Estos efectos también se estudian midiendo el acoplamiento hidrodinámico entre pares de partículas. Dichos acoplamientos son de largo alcance ya que para grandes distancias decaen como  $\exp(-br)/r$ . Las propiedades colectivas se estudiaron mediante la medición de la función de van Hove  $G(r,t)$  y de sus componentes de autodifusión y distinta. El

tiempo en que ambas componentes se traslapan es un criterio cuantitativo de determinar el régimen de tiempos cortos. En el régimen de tiempos largos, para los cuales las partículas se mueven varias veces su tamaño, la función de correlación  $G(r, t)$  muestra una relajación que va como  $\alpha(r)/t^\beta$ , donde  $\beta \approx 1$ . La medición de las propiedades dinámicas en el espacio real para tiempos cortos es trasladado al espacio de Fourier lo cual permite desacoplar el efecto de las interacciones hidrodinámicas y las directas. La función de correlación entre distintas partículas en el espacio de Fourier muestra que se pueden realizar mediciones de autodifusión en los vectores de onda donde el factor estático de estructura (transformada de Fourier de  $g(r)$ ) toma el valor de 1. El efecto de las interacciones hidrodinámicas es estudiado también mediante la determinación experimental de la función hidrodinámica. Esta función contiene el promedio configuracional de las interacciones hidrodinámicas en la dinámica de tiempos cortos y muestra que las interacciones hidrodinámicas son más importantes conforme se aumenta la concentración de partículas. Finalmente se hace una comparación entre teoría y experimento para la función de van Hove.

# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Preparación y análisis de sistemas coloidales cuasi-dos-dimensionales</b>	<b>12</b>
2.1	Construcción de sistemas coloidales confinados . . . . .	12
2.2	Video Microscopía Digital . . . . .	16
2.3	Procesamiento de imágenes . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Propiedades estructurales</b>	<b>26</b>
3.1	Función de distribución radial . . . . .	27
3.2	Potencial DLVO . . . . .	30
3.3	Ecuación de Ornstein-Zernike y relaciones de cerradura . . . . .	33
3.4	Función de distribución radial experimental . . . . .	36
3.5	Potencial de interacción . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Propiedades dinámicas</b>	<b>46</b>
4.1	Movimiento Browniano . . . . .	47
4.2	Escalas de tiempo . . . . .	48
4.3	Ecuación de Ackerson . . . . .	50
4.4	Interacciones hidrodinámicas . . . . .	51
4.5	Trayectorias de partículas . . . . .	65
4.6	Autodifusión . . . . .	66
4.7	Difusión colectiva . . . . .	72
4.7.1	Función de Van Hove (tiempos cortos) . . . . .	72
4.7.2	Función de Van Hove (tiempos largos) . . . . .	76
4.7.3	Factor Dinámico de Estructura . . . . .	80
4.7.4	Sistemas 2D . . . . .	82
4.7.5	Función hidrodinámica . . . . .	86

5 Conclusiones y Perspectivas	91
Bibliografía	94

# Capítulo 1

## Introducción

El creciente interés en el entendimiento de las propiedades físicas de dispersiones coloidales [1], es debido a sus amplias aplicaciones tecnológicas [2-4] (cristales fotónicos, alternadores ópticos, materiales magnetoreológicos, etc.) y a su interés científico intrínseco como modelos mesoscópicos de sistemas atómicos, en el estudio de propiedades fundamentales como transiciones de fase en 2D y 3D, procesos de fundido, cristalización, etc [5,6]. La disponibilidad de partículas coloidales modelo bien calibradas y la disponibilidad de nuevas técnicas experimentales han hecho posible el estudio de propiedades físicas de estos sistemas tales como son estáticas, dinámicas, reológicas, termodinámicas, etc [7-9]. Una suspensión coloidal consiste, por definición, de una fase discontinua de partículas de tamaño entre  $10\text{ nm}$  y  $10\text{ }\mu\text{m}$ , inmersas en otra fase continua que está caracterizada únicamente por sus propiedades de bulto tales como densidad y viscosidad. Este rango de tamaños surge debido a los requerimientos de que las partículas coloidales sean sustancialmente más grandes que las moléculas del solvente y por otra parte para que el movimiento browniano no se vea significativamente influenciado por la gravedad o por convección. El movimiento browniano es causado por el bombardeo continuo y aleatorio de las moléculas del solvente sobre las macropartículas. Este movimiento también es afectado por las fuerzas directas entre partículas y por las fuerzas hidrodinámicas mediadas por el solvente. La diferencia tan grande en tamaño entre las macropartículas y las moléculas del solvente (incluidos los iones presentes, ambos de pocos angstroms) impone una separación en las escalas de tiempo relevantes para ambas fases [1], por ejemplo mientras el tiempo medio de colisión entre las moléculas del solvente es del orden de  $10^{-12}$  s, el movimiento relevante para las partículas coloidales es del orden de

$10^{-8}$  s a varios minutos. Esta disparidad en las escalas dinámicas inspira la noción de una interacción entre macropartículas promediada sobre los grados de libertad de las moléculas del solvente. En general, ambas fases pueden estar en estado sólido, líquido o gaseoso. Así, variando el estado de las dos fases se puede obtener una gran variedad de combinaciones. Un gas disperso en un líquido forma una espuma, mientras que un gas disperso en un sólido forma una espuma sólida. Un sólido disperso en un gas forma un aerosol. Un líquido disperso en otro líquido forma una microemulsión. Existen también coloides asociativos, estos forman una dispersión estable de partículas coloidales autoensambladas a partir de pequeñas moléculas tales como tensoactivos (detergentes). Estos pueden ser, por ejemplo, micelas, micelas inversas, o fases de microemulsión. Las suspensiones coloidales están sujetas a distintas fuerzas y a transportarse o permanecer en distintas geometrías. Estas fuerzas determinan la estabilidad de la suspensión. Como ejemplo claro de la importancia que tienen las dispersiones coloidales están los sistemas vivos [10,11]. Estos están hechos en gran medida de proteínas, polielectrolitos y moléculas anfífilas contenidas en un medio acuoso. Por su propio tamaño, tales componentes poseen propiedades coloidales. Aún más importante, éstas se autoensamblan en una gran variedad de estructuras que desarrollan transformaciones químicas extremadamente sofisticadas. Así, los procesos de la vida involucran el control y transformaciones de coloides asociados. Por lo tanto, los conocimientos que se obtengan en la ciencia de coloides sin duda repercutirán considerablemente en el entendimiento de los mecanismos que controlan algunos procesos biológicos. Desde el punto de vista tecnológico, se pretende diseñar nuevos dispositivos mecánicos [12] que ayuden a manipular sistemas microscópicos. Dichos dispositivos se construyen al manipular microesferas coloidales (con pinzas ópticas) en canales diseñados para una tarea específica, por ejemplo para construir bombas y válvulas para transportar y manipular fluidos a escala micrométrica. Ésta línea de investigación es conocida como microfluidiz, cuyo propósito general es muestrear, clasificar, y mezclar objetos mesoscópicos. Donde dichos objetos pueden ser, células biológicas, proteínas, etc. en un solvente. La plataforma que se usa es un arreglo de litografía con el cual la suspensión coloidal es transportada a través de microcanales con ayuda de algún campo externo como lo son las pinzas ópticas.

Cuando se tienen dos partículas coloidales en el bulto, eléctricamente car-

gadas con el mismo signo, inmersas en un electrólito, estas se repelen a distancias grandes pero pueden sentir una atracción a distancias muy cortas con la presencia de grandes concentraciones de electrólito [16,17]. De acuerdo con la teoría establecida por Derjaguin, Landau, Verway and Overbeek (DLVO), la parte repulsiva está dada por un potencial de Coulomb apantallado, que surge como consecuencia de la interacción electrostática entre partículas, con el apantallamiento debido a la presencia de la nube de iones que se forma alrededor de cada una de las partículas. La fuerte atracción en el contacto es debida a las interacciones (inducidas) dipolo-dipolo y son referidas como interacciones de van der Waals. La competencia de las dos componentes del potencial DLVO, y su magnitud relativa comparada con la energía térmica  $k_B T$ , es suficiente para describir la mayoría de los fenómenos en el bulto: estabilidad, agregación, transiciones de fase, estructura estática y dinámica, etc.

Debido a la gran masa ( $10^{-15}$  kg) y tamaño de las partículas brownianas, la distribución de momentos se relaja a la distribución de equilibrio mucho más rápidamente que la distribución de posiciones. Esto ocurre como resultado de la gran cantidad de colisiones de las partículas coloidales con el fluido circundante. La distribución de momentos alcanza su distribución de equilibrio antes que las posiciones de las partículas hayan cambiado significativamente en comparación con la distancia media entre ellas o con su tamaño. Consecuentemente, para muchas aplicaciones de la teoría del movimiento browniano, uno se restringe a estudiar los fenómenos que ocurren en una escala de tiempo mucho más grande que el tiempo de relajación del momento. En esta escala de tiempo, la dinámica se describe por una ecuación generalizada de difusión, así que en adelante nos referiremos a esta escala de tiempo como régimen difusivo. En este caso, la descripción de la dinámica se limita al estudio de la evolución temporal de las posiciones de partículas brownianas.

La descripción de los fenómenos dinámicos en el régimen difusivo se describen con la ecuación generalizada de Smoluchowski (ecuación generalizada de difusión), cuya solución  $P(R^N, t)$  es la probabilidad de encontrar N partículas brownianas en la configuración  $R^N$  al tiempo t dadas las posiciones iniciales  $R_0^N$  al tiempo  $t = 0$ . Otra descripción equivalente es a través de la ecuación de Ackerson. Esta es una ecuación integro diferencial que describe la evolución temporal del factor dinámico de estructura  $F(k, t)$ . Esta cantidad

contiene la información sobre las fluctuaciones de la concentración local de partículas, de longitud de onda  $\lambda = 2\pi/k$ .  $F(k, t)$  contiene, en principio, toda la información de la dinámica coloidal para un sistema en equilibrio, por lo tanto su determinación es de central importancia para el entendimiento de los procesos dinámicos en una suspensión coloidal. Para el caso de suspensiones coloidales en 3D, el factor dinámico de estructura se determina experimentalmente por medio de la técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DLS).

Un aspecto fundamental para la descripción de las propiedades dinámicas de una suspensión coloidal, es la determinación de las interacciones hidrodinámicas (IH). Este tipo de interacción surge debido a que el movimiento browniano de las partículas genera perturbaciones en el fluido, la cual tiene como consecuencia un acoplamiento de largo alcance entre los desplazamientos de partículas. Un ejemplo que muestra la relevancia de las IH en la dinámica coloidal, lo muestra el hecho de que dichas interacciones incrementan la dinámica de autodifusión para el caso de potenciales de largo alcance [56], mientras que la dinámica de autodifusión siempre disminuye para el caso del potencial de esfera dura [23]. Las propiedades de autodifusión se refieren a propiedades dinámicas promedio de partículas individuales, mientras que la dinámica colectiva se refiere a la dinámica de grupo. La difusión colectiva descrita por  $F(k, t)$  depende de un coeficiente de difusión generalizado llamado coeficiente de difusión colectivo de tiempos cortos  $D_c(k)$ . El cálculo de  $D_c(k)$  para un sistema de  $N$  partículas constituye un problema muy complejo, debido a que involucra la descripción de las IH entre las  $N$  partículas, las cuales en general, no son aditivas a pares. Sin embargo, Nägele *et al* [1] desarrollaron una teoría aditiva a pares. Esta teoría [1,17] funciona adecuadamente hasta fracciones de volumen de partículas de alrededor del 10%, después de lo cual los efectos de muchos cuerpos empiezan a ser importantes. Por otra parte, la teoría más exitosa que describe las IH en un amplio rango de concentraciones es la desarrollada por Beenakker y Mazur [22] conocida como teoría de expansión de fluctuación, para un potencial de esfera dura. Esta teoría incluye las interacciones hidrodinámicas de muchos cuerpos en una forma aproximada, y ha sido confirmada con experimentos de DLS [44] y para coloides ligeramente cargados [46]. Los desarrollos teóricos mencionados permiten interpretar correctamente la dinámica coloidal de sistemas en 3D, en la escala de tiempo en el que las partículas se mueven sólo una fracción de

su tamaño (conocido como régimen de tiempos cortos) y por lo tanto  $F(k, t)$  depende únicamente de  $D_r(k)$  y del potencial de interacción. El entendimiento de los procesos dinámicos en 3D cuando las partículas se mueven varias veces su distancia media (conocido como régimen de tiempos largos) aún está en una etapa menos desarrollada que el caso del régimen de tiempos cortos. Esto es debido a que los efectos mezclados de las interacciones directas e hidrodinámicas entre partículas provocan que la dinámica de las partículas a un cierto tiempo  $t$  depende de la dinámica de las partículas a tiempos anteriores (conocido como efectos de memoria). Sólo en algunos casos [45] ha sido posible determinar el comportamiento de las variables dinámicas en el límite de tiempos largos.

La descripción de los mismos procesos cuando ocurren bajo confinamiento, aún está en una etapa menos desarrollada, debido a la considerable complejidad adicional introducida por las condiciones de confinamiento. Un ejemplo claro lo muestra el potencial de interacción entre coloides idénticamente cargados confinados entre dos placas de vidrio, donde las mediciones directas muestran que cuando las partículas se encuentran bajo confinamiento aparece un potencial atractivo de largo alcance [18-20]. Esta parte atractiva del potencial tiene una profundidad de  $\sim 0.5 k_B T$ , y se localiza a una distancia entre partículas de alrededor  $1.5-2\sigma$  (donde  $\sigma$  es el diámetro de las partículas), la cual es mucho más grande comparada con el alcance del potencial atractivo de van der Waals que es del orden de nanómetros. Debido a que la densidad de carga y tamaño de las esferas en cuestión están en el mismo rango de algunas proteínas, se esperaría que un cambio de signo en la interacción tenga importantes implicaciones para sistemas biológicos [21].

Igualmente ocurre con las propiedades dinámicas, las cuales no sólo dependen de las interacciones directas (ID) e hidrodinámicas entre partículas, el movimiento de las partículas también está acoplado a las paredes que la confinan por ID e IH. Esto hace la descripción considerablemente más compleja que para el caso del bulto. Quizá la diferencia más significativa, surge de los fuertes acoplamientos hidrodinámicos de las partículas con las paredes. Por ejemplo, el coeficiente de fricción (translacional y rotacional) de una partícula aislada (una cantidad escalar en el bulto) que se mueve cerca de una pared plana se vuelve un tensor, donde sus componentes paralelas y perpendiculares divergen conforme la partícula se aproxima a la superficie de la pared [25]. La presencia de una segunda pared (paralela a la primera) com-

plica significativamente la descripción. En este caso, se necesita incorporar la contribución de un número infinito de reflexiones del flujo hidrodinámico del fluido entre las dos paredes [26]. El estudio detallado de la dinámica para el caso de dos partículas cerca de una pared ha mostrado los fuertes efectos de las interacciones hidrodinámicas con paredes [27]. Estos ejemplos ilustran el papel determinante de las interacciones hidrodinámicas de largo alcance, así como la complejidad involucrada aún en casos relativamente simples. Así, el estudio de una suspensión coloidal con un número finito de partículas bajo algún tipo de confinamiento, donde las interacciones entre partículas y partícula-pared están presentes, se ha convertido en un gran reto en el estudio de los fluidos complejos.

Una forma de abordar el estudio de la dinámica coloidal en sistemas coloidales cuasi-dos-dimensionales para un número finito de partículas, es la realizada por Acuña Campa *et al* [14], donde compararon resultados para la dinámica colectiva descrita por la función de van Hove (transformada inversa de Fourier de  $F(k,t)$ ) experimental y la obtenida usando el método de simulación de Dinámica Browniana. Aquí se mostró que los únicos parámetros que se necesitan en la simulación para reproducir los datos experimentales es el potencial de interacción y el coeficiente de difusión de tiempos cortos ( $D_s^s$ , pendiente inicial del desplazamiento cuadrático medio). Esto demuestra la propuesta hecha por Medina-Noyola [23], respecto a que, un sistema coloidal ideal (simulación por computadora) sin interacciones hidrodinámicas, muestra las mismas características que un sistema real, únicamente cambiando el coeficiente de difusión de partícula libre por  $D_s^s$ . Sin embargo, este enfoque funciona en el régimen de tiempos cortos donde las partículas no muestrean un cambio significativo en la configuración de sus vecinas. Por lo tanto, sería deseable poder contar con un procedimiento mediante el cual se pudiera entender con detalle el efecto de las IH en los diferentes fenómenos dinámicos que ocurren en una suspensión coloidal.

El propósito de este trabajo es, precisamente, estudiar las propiedades estructurales dinámicas de suspensiones acuosas cuasi-dos-dimensionales de partículas coloidales en equilibrio termodinámico a concentraciones finitas, y en particular el efecto de las interacciones hidrodinámicas en la dinámica coloidal. Dichas suspensiones se construyen al confinar una monocapa de partículas coloidales entre dos placas de vidrio. Para esto se utiliza la técnica de Video Microscopía Digital. Con esta técnica se obtiene, básicamente, las

posiciones de las microesferas, a partir de las cuales se puede medir propiedades estáticas y dinámicas en el espacio real. Los sistemas confinados no son estrictamente bidimensionales, debido a que la separación entre las placas es de pocos diámetros de partículas (1.4 a 2.3). Ésto implica que el movimiento de las esferas se vuelve anisotrópico debido a que la fricción paralela a las paredes es menor que la fricción perpendicular a las mismas. Esto significa que los desplazamientos perpendiculares al plano son despreciables comparados con los desplazamientos paralelos. Entonces, bajo estas condiciones de confinamiento, en una buena aproximación, podemos considerarlo como un sistema bidimensional, homogéneo e isotrópico en un plano paralelo a las paredes. Debido a esto, las cantidades que medimos son cantidades efectivas, como si el sistema fuera estrictamente bidimensional. Así, el presente trabajo se divide de la siguiente forma. En el Capítulo 2 se describe el procedimiento mediante el cual se preparan los sistemas coloidales, así como también la forma en que se hace el análisis para la localización de los centros de partículas.

En el capítulo 3 se estudian las propiedades estáticas, éstas se estudian en el marco de la mecánica estadística para un ensamble canónico. Las cantidades que describen las propiedades estáticas son la función de correlación radial efectiva y el potencial de interacción efectivo, este último se obtiene usando la ecuación de Ornstein-Zernike más las relaciones de cerradura de aproximación esférica media (MSA), Perkus-Yevik y cadena hiperreticulada (HNC). Este procedimiento muestra bajo ciertas condiciones de confinamiento, un potencial atractivo a una distancia de  $r = 1.8\sigma$  y una profundidad  $\beta u \approx 0.4$ . Esta fenomenología ya ha sido largamente reportada en la literatura [18-20], sin embargo, las propiedades estructurales estáticas son una condición límite ( $t = 0$ ) para las propiedades dinámicas y por lo tanto su determinación es fundamental. Bajo condiciones extremas de confinamiento, el potencial de interacción obtenido muestra la aparición de un mínimo adicional en el potencial de interacción cerca del contacto. Este nuevo mínimo en el potencial fue observado por primera vez por Ramirez-Saito [35], y constituye una nueva pieza para el entendimiento de las propiedades estáticas en un sistema coloidal confinado. Así, este capítulo muestra la tendencia del potencial de interacción para varias condiciones de separación entre placas y diferentes concentraciones de partículas.

En el Capítulo 4 se abordan las propiedades dinámicas en el régimen difusivo y constituye la parte principal del presente trabajo. En esta parte

se estudia la autodifusión y difusión colectiva para tiempos cortos y la difusión colectiva para tiempos largos. La cantidad fundamental que describe la autodifusión es la probabilidad de transición  $P(\Delta\mathbf{r}, t)$  de que una partícula se desplace una distancia  $\Delta\mathbf{r}$  al tiempo  $t$ , o bien por su segundo momento, el desplazamiento cuadrático medio  $W(t)$ .  $W(t)$  contiene información de las interacciones entre partículas, directas e hidrodinámicas, así como también de la influencia de las fronteras confinantes. Como se había mencionado anteriormente, la mayoría de la investigación que se ha realizado para entender la dinámica coloidal entre dos paredes planas se refiere al estudio de una sola partícula coloidal [48,69]. El efecto de las IH para un sistema coloidal cuasi-dos-dimensional a concentraciones finitas ha sido estudiado con la pendiente inicial de  $W(t)$  [54]. En el presente trabajo, se mide  $P(\Delta\mathbf{r}, t)$  y  $W(t)$  para un amplio rango de concentraciones de partículas y para varias separaciones entre placas. Estas cantidades proporcionan información sobre la fuerte influencia que tienen las paredes en las IH entre partículas y son complementarias para un estudio más general de la dinámica coloidal, la dinámica colectiva. La dinámica colectiva de tiempos cortos es primeramente estudiada en el espacio real y posteriormente en el espacio de Fourier. Esto permitió desacoplar las ID e IH sobre la dinámica colectiva para obtener una cantidad que es de central importancia para entender el efecto de las IH, la función hidrodinámica  $H(k)$  (con  $H(k) = D_c(k)F(k, 0)$ ). Donde  $H(k)$  contiene el promedio configuracional de las IH en el límite de tiempos cortos. Esto representa las primeras mediciones de la dependencia, con la longitud de onda, del efecto de las IH en la dinámica de un sistema coloidal confinado entre dos placas de vidrio. Sin embargo, la información más detallada para entender las IH es a través de los tensores de difusión, los cuales contienen información sobre el acoplamiento hidrodinámico de las componentes del desplazamiento entre dos partículas. Formalmente,  $H(k)$ , se escribe como un promedio configuracional de estos tensores de difusión. En este trabajo se propone medir microscópicamente las IH calculando los tensores de difusión efectivos entre dos partículas, esto significa que los tensores de difusión contienen información de las IH mediadas por las paredes y por terceras partículas. Esta forma de medir las IH para un sistema coloidal con un número finito de partículas es original y puede ser útil para desarrollos teóricos y cálculos de simulación por computadora sobre dinámica coloidal bajo confinamiento. La dinámica colectiva de tiempos largos fue medida con la función de van Hove

$G(r, t)$ . Esta cantidad es una función de correlación temporal de la concentración local de partículas  $n(\mathbf{r}, t)$  en la posición  $\mathbf{r}$  al tiempo  $t$ . Esta cantidad permitió definir el tiempo de relajación de la estructura, además de mostrar por primera vez un decaimiento algebraico de una función de correlación en un sistema cuasi-dos-dimensional. Dichos decaimientos se han observado en sistemas coloidales relativamente simples, por ejemplo, en la referencia [45] se calculó la dinámica de tiempos largos de dos partículas coloidales en 3D, 2D y 1D, esto mostró que las funciones de memoria decaen como  $1/t^{D-1/2}$ , (donde  $D$  es la dimensión del sistema) con lo cual se espera que las funciones de correlación  $F(k, t)$  o  $G(r, t)$  tengan un decaimiento algebraico semejante. También se hace una comparación de las cantidades dinámicas de interés, como la función de van Hove, con la predicción teórica desarrollada por Laura Yeomans-Reyna *et al* [57]. Esta comparación muestra la importancia del papel determinante que tienen las interacciones hidrodinámicas en la dinámica coloidal. Finalmente en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones y perspectivas del presente trabajo.

## Capítulo 2

# Preparación y análisis de sistemas coloidales cuasi-dos-dimensionales

En este capítulo se describe el proceso de preparación de los sistemas coloidales cuasi-dos-dimensionales estudiados en el presente trabajo. También se describirá brevemente la técnica de Video Microscopía Digital que es la técnica experimental utilizada en el presente trabajo, así como el tratamiento que se realiza a las imágenes para obtener las posiciones de las partículas.

### 2.1 Construcción de sistemas coloidales confinados

En este trabajo se estudia una suspensión coloidal constituida por partículas esféricas de poliestireno de diámetro  $\sigma = 0.97 \mu m$  y  $2.05 \mu m$ , inmersas en agua (Duke Scientific) y atrapadas entre dos placas de vidrio de tal forma que se tiene una monocapa de partículas. Las partículas son producidas por polimerización en emulsión [59], con una polidispersidad del 3% en el diámetro. En el proceso de síntesis las partículas conservan grupos ionizables (usualmente  $KSO_4$  o  $NH_4SO_4$ ) en su superficie, y cuando están suspendidas en un medio polar (como el agua), estos grupos se disocian desprendiendo iones ( $K^+$  o  $NH_4^+$ ) en el solvente. Esto da lugar a un sistema coloidal formado por microesferas cargadas negativamente y iones en solución de carga opuesta, con lo cual se mantiene una electroneutralidad en la suspensión. Originalmente, las partículas contienen tensoactivo aniónico en su superficie, esto da lugar a una repulsión estérica entre partículas que evita la agregación por

fuerzas de van der Waals.

Durante todo el proceso de preparación de las muestras, es muy importante evitar añadir impurezas a la suspensión coloidal, tales como polvo u otras micropartículas, contaminantes químicos, etc. Para lograr este objetivo, es necesario usar agua libre de impurezas biológicas, iónicas, etc. Con este propósito se usó agua ultrapura con una resistividad de  $18.3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ . Para que el agua alcance tal pureza, primeramente se hace pasar por filtros de carbón activado, filtros para sólidos de tamaño mayores a 10 micras y un tratamiento de ósmosis inversa (ROpure, Barnstead). Después sigue un tratamiento de desionización con diferentes tipos de resinas y finalmente una ultrafiltración para partículas mayores a 0.2 micras (NANOpure, Barnstead). Por otra parte, la manipulación de los objetos que se utilizan en la preparación de las muestras se realiza con guantes de latex, libres de polvo, para esto es recomendable limpiarlos con agua ultrapura. En lo que resta de la sección se describe el proceso seguido en la preparación de los sistemas coloidales cuasi-dos-dimensionales.

Con el objeto de eliminar el tensoactivo de la suspensión original, ésta se dializa colocándola en una membrana de diálisis Spectra/Por CE (Celulose ester), MWCO (Molecular Weight Cut Off): 50,000, que a su vez se coloca en un vaso de precipitado con agua ultrapura. De esta forma se logra una diferencia de presión osmótica entre el interior y exterior de la membrana, con la cual se logra remover el tensoactivo que se encuentra adsorbido en las partículas. Para lograr un mejor resultado se le cambia el agua varias veces. Después de esto, el recipiente se pone en refrigeración para evitar un posible crecimiento de bacterias.

Un paso igualmente importante al anterior, consiste en el lavado de las placas de vidrio que se usan para confinar a las partículas. En nuestro caso se usaron porta objetos (Microscope Slide Precleaned  $3 \text{ pulg} \times 1 \text{ pulg} \times 1.2 \text{ mm}$ , Fisher Scientific) y cubre objetos (Micro Cover Glasses  $22 \times 22 \text{ mm}^2$ , Fisher Scientific). Debido a las dimensiones de las esferas ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), y a las cantidades tan pequeñas de suspensión que se usan para la construcción de los sistemas ( $\sim 1 \mu\text{l}$ ), es muy importante remover las impurezas (orgánicas, polvo, etc.) que pudieran tener los vidrios. Para tal propósito, se realiza un lavado riguroso. Para el proceso de lavado usamos un método estandar de limpieza de vidrios [28,29], el cual tiene dos variantes que se describirán a continuación. Primeramente, se colocan los vidrios (porta objetos y cubre

objetos) en las ranuras verticales de una base de teflón, la cual está fija a un mango de vidrio. Éste ensamble se coloca en un vaso de precipitado que permanece cubierto con una tapa de teflón. Esta construcción permite secar los vidrios con relativa facilidad. El primer método de limpieza consiste en mezclar en un vaso de precipitado cuatro partes de ácido sulfúrico (en volumen) por una de peróxido de hidrógeno al 30%. Esta mezcla da lugar a una reacción exotérmica, así que es recomendable colocar el vaso en agua para disipar el calor. El ensamble se mantiene en la solución durante una hora. La solución se puede usar varias veces, ya que no pierde las propiedades de limpieza. Después se extraen los vidrios y se enjuagan varias veces para separar restos de la solución ácida. El siguiente paso consiste en agregar una solución formada por agua ultrapura y  $\sim 0.05\%$  de detergente (Micro Coler-Parmer) por espacio de media hora. Lo anterior sirve para eliminar residuos adheridos a los vidrios. También esta solución se puede reusar varias veces. Después, se vuelven a enjuagar los vidrios para separar el detergente y las impurezas en general. El vaso de precipitado es cubierto durante todo el proceso por una tapa de teflón, ésta sirve para evitar que se introduzcan impurezas en el vaso y puedan contaminar a los vidrios. Para enjuagar los vidrios en esta segunda parte, se hace hervir agua en el vaso y se desecha, esto se hace unas diez veces. Finalmente, se le extrae toda el agua posible al vaso y éste se coloca en una parrilla que ayuda a secar los vidrios. Este proceso de secado dura alrededor de una hora. El segundo método de limpieza es usar únicamente jabón. La diferencia entre estos dos métodos es que con el primero la suspensión moja más fácilmente el vidrio que con el segundo. En el presente trabajo se usó el primer método de limpieza aunque el segundo también funcionó adecuadamente. Es recomendable usar los vidrios para construir los sistemas inmediatamente después de que se han secado, para evitar que cualquier impureza del medio ambiente se les adhiera.

Una vez que se tienen los vidrios limpios y la solución ya preparada, el siguiente paso es construir los sistemas coloidales confinados. Con tal propósito, los vidrios, el vial que contiene la suspensión y todos los utensilios necesarios se colocan dentro de una "caja de guantes", lo cual sirve para mantener un ambiente libre de polvo. Además se hace fluir nitrógeno a la caja con el objeto de sustituir la atmósfera de aire para evitar contaminar las muestras que se van a construir. Por ejemplo, el  $CO_2$  del aire al estar en contacto con el agua forma ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ).

Para construir los sistemas, primeramente se toma un porta objeto con unas pinzas (previamente esterilizadas) y se coloca en la superficie de la caja. Se prepara entonces una mezcla homogénea de resina epóxica (Epo-Tek, 302) y su catalizador en iguales cantidades. Con una aguja de jeringa, se aplica la resina a las aristas del cubre objetos (sujeto con las pinzas). Se aplica la mínima cantidad posible y lo más homogénea que se pueda, ya que de esto depende mucho que la separación entre los vidrios sea uniforme. Con una micropipeta se deposita sobre el porta objetos un volumen de suspensión, suficiente para llenar el volumen requerido entre las placas. Después, el cubre objetos se coloca cuidadosamente sobre el porta objetos (con la gota de la suspensión), de tal forma que la separación entre los vidrios sea lo más uniforme posible. Luego, esta construcción se coloca en la base de una prensa, que sirve para obtener la separación deseada entre las placas. La separación entre placas se controla agregando previamente a la suspensión una pequeña cantidad de esferas de poliestireno de diámetro mayor al de las partículas a ser estudiadas. Las partículas más grandes sirven como espaciadores entre las placas de vidrio. La distancia entre las placas, se obtiene presionando al sistema con una placa de acrílico que a su vez es presionada por un tornillo, hasta que la separación entre los vidrios coincida con el tamaño de los espaciadores. Con esto, lo que resta es aplicar más resina en las aristas del cubre objetos, con el propósito de sellar las placas y evitar posibles fugas de agua. La suspensión coloidal no se contamina por la resina ya que ésta tiene la característica de ser insoluble en agua (hidrofóbica). Finalmente, el sistema permanece un poco más de media hora en la prensa, para posteriormente extraerlo y dejarlo en reposo por alrededor de un día que es el tiempo en el que la resina polimeriza completamente. Las celdas que se analizan deben de cumplir varios requisitos. La separación entre las placas debe ser lo más homogénea posible, esto implica que los separadores deben ser atrapados sin ser deformados. Por otra parte se busca obtener celdas que esten libres de burbujas de aire ya que en estas condiciones la muestra difícilmente alcanzará el equilibrio. De cada 10 celdas que se construyen generalmente sólo una se utiliza para su estudio.

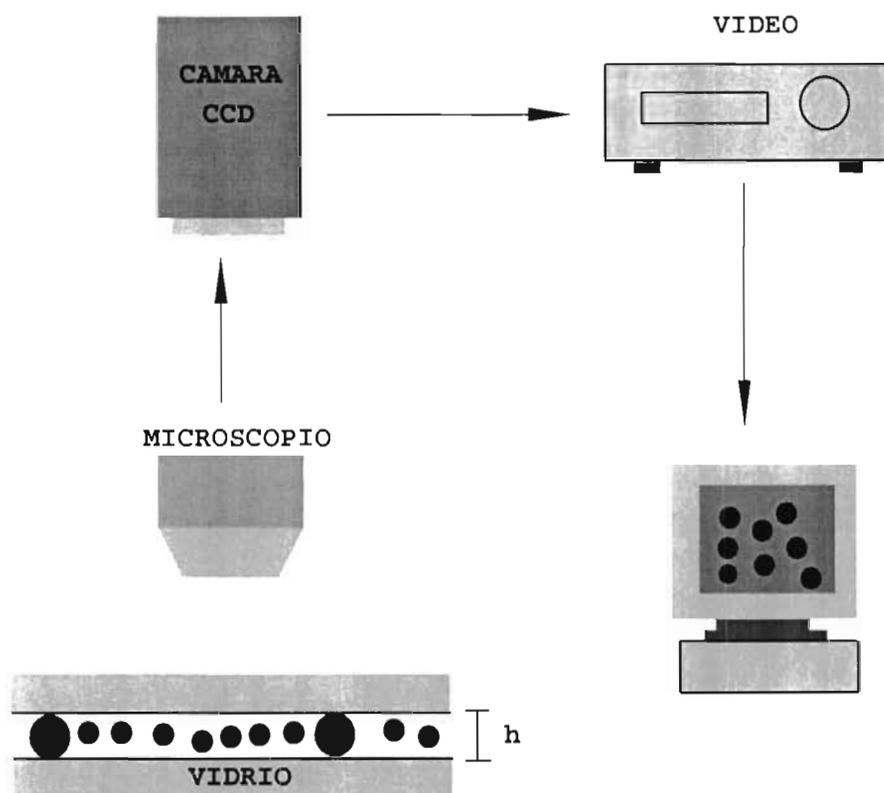


Figura 2.1. Arreglo experimental que conforma la técnica de Video Microscopía Digital (VMD). También se presenta una vista lateral de una suspensión coloidal cuasi-dos-dimensional.

## 2.2 Video Microscopía Digital

La forma más directa de estudiar un sistema coloidal es observarlo al microscopio, filmarlo y analizar digitalmente el movimiento de las partículas. Esta técnica experimental se conoce como Video Microscopía Digital (VMD). El propósito de usar VMD (para las dispersiones coloidales bajo estudio), es conocer las trayectorias de los centros de las partículas. Con esta información se pueden medir todas las propiedades estructurales, dinámicas y de transporte de una dispersión coloidal. En la figura 2.1, se muestran los elementos básicos de la técnica de VMD. Primeramente, el sistema es observado utilizando un microscopio óptico convencional (Axioskop, Zeiss), el cual tiene acoplada una cámara de video CCD (charge couple device) blanco y negro. Así, la señal proveniente de la cámara puede ser analizada por dos caminos un poco diferentes (dependiendo de las necesidades). El primer camino que es el que generalmente se sigue, es filmar la señal con una videgrabadora (DVCAM),

y la señal se observa en un monitor. Posteriormente la información guardada se digitaliza utilizando una tarjeta digitalizadora (FlashBus MV) alojada en una computadora personal. El segundo camino es simplemente pasar la señal de video directamente a la tarjeta para ser digitalizada. Este segundo camino se sigue cuando los fenómenos que se quieren observar son de muy larga duración (días) comparados con los tiempos de grabación normales de un video. La secuencia temporal del sistema es grabada con la videograbadora para un uso posterior, debido a que los sistemas coloidales cuasi-dos-dimensionales son, en general, difíciles de realizar. Las cámaras de video convencionales, generan treinta cuadros por segundo, donde cada cuadro está compuesto por dos campos (barridos) separados por  $1/60$  seg. El primer barrido llena las líneas horizontales pares y el segundo llena las impares (de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha). La resolución de la cámara usada es de 488 líneas horizontales. Por otra parte, la resolución espacial de la tarjeta digitalizadora, es de  $640 \times 480$  pixeles (contracción de las palabras *picture* y *cell*). Cada pixel, representa un elemento de área de la imagen original y contiene la intensidad luminosa promedio de ese elemento. La tarjeta asigna a cada pixel el valor de la intensidad en una escala de 256 niveles de gris (8 bits), correspondiendo el valor 0 al negro y 255 al blanco. Al igual que las cámaras fotográficas, algunos dispositivos CCD poseen obturadores electrónicos que permiten variar el tiempo de exposición de las imágenes. Así, en la medida que la dinámica de los procesos sea más rápida, se requerirán tiempos de exposición cada vez más cortos. Por otro lado, entre más corto sea el tiempo de exposición, los fotodetectores de la cámara reciben una menor intensidad y por lo tanto la calidad de la imagen se deteriora. Con la información de los niveles de gris de la matriz se procede a encontrar los centros de las partículas.

Esta técnica, tiene algunas limitaciones, por ejemplo, la resolución espacial está limitada por difracción [30] (límite de Abbe), de modo que sólo se pueden observar partículas con un tamaño mayor a  $200 \text{ nm}$ . Por otra parte, el seguimiento de la dinámica está limitado por la resolución temporal del equipo (30 cuadros por segundo), la cual se puede incrementar con cámaras rápidas que pueden tener una resolución temporal de hasta 10000 cuadros por segundo. Sin embargo, también se pierde resolución espacial en las posiciones de las partículas. Una vez que se tienen las imágenes (ver figura 2.2), se procede a encontrar los centros de las partículas, para ello desarrollamos el software requerido utilizando un lenguaje orientado al manejo y manipulación

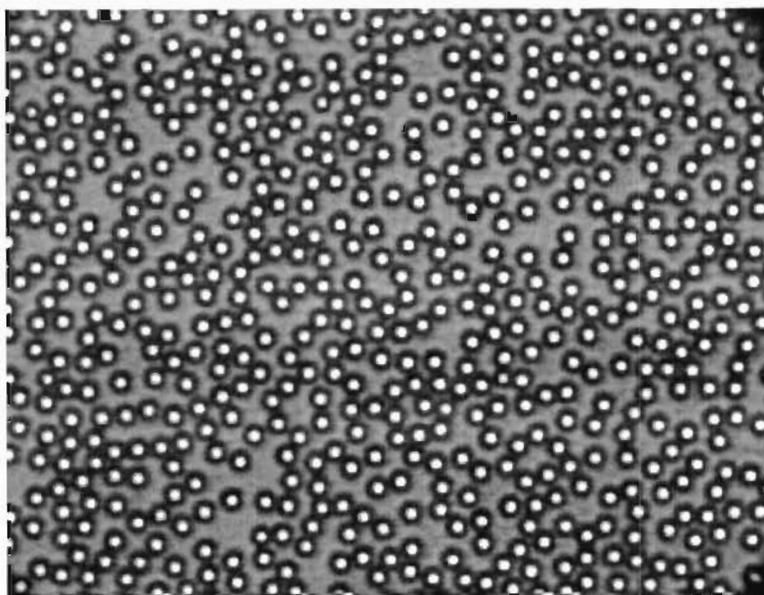


Figura 2.2: Imagen típica de una suspensión cuasi-dos-dimensional de partículas de latex con una fracción de área  $\phi_a = 0.38$ . El área es de  $78 \times 58.6 \mu m^2$ , diámetro de las partículas  $\sigma = 2.05 \mu m$  y la separación entre vidios  $h = 2.92 \mu m$ .

de imágenes conocido como IDL (Image Data Language).

En lo que resta del trabajo trataremos con la concentración reducida definida como  $n^* = N\sigma^2/A$ , donde  $N$  es el número de partículas,  $\sigma$  el diámetro y  $A$  el área de la imagen. También se usará la fracción de área dada por  $\phi_a = \pi n^*/4$ .

## 2.3 Procesamiento de imágenes

La idea básica para encontrar las posiciones de las partículas es que los niveles de gris alrededor de los centros de las partículas pueden ser distinguidos del fondo de la imagen. Esto se ilustra al graficar en la figura 2.3 los niveles de gris de una sección de la imagen 2.2. Aquí se pueden apreciar tres regiones muy similares que se distinguen del resto, debido a que como veremos más adelante se pueden aproximar por gaussianas de revolución. Estas tres regiones corresponden precisamente a tres partículas de la imagen. Así, la aproximación más burda para encontrar los centros de las partículas sería

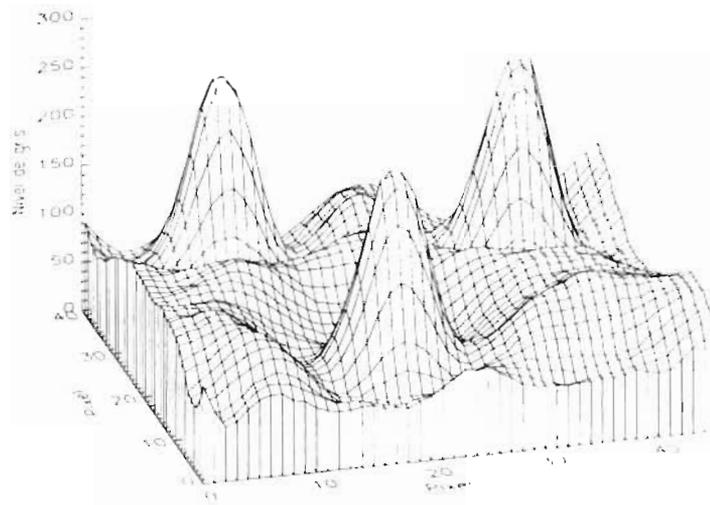


Figura 2.3: Niveles de gris como función de la posición de una pequeña área ( $4.9 \times 5.5 \mu\text{m}^2$ ) de la figura 2.2.

encontrar las posiciones de los píxeles más luminosos de las imágenes. Obviamente, esto resultaría en la localización de muchas partículas ficticias. Por lo tanto, lo que se hace es un refinamiento para decidir cuando se tiene una partícula real y cuando una ficticia y por otra parte determinar con precisión su centro geométrico. Aquí, la posición (i.e., la coordenada  $x$  y  $y$ ) de cada partícula es determinada de las imágenes digitalizadas usando el método desarrollado por Croker y Grier [31]. Para imágenes razonablemente libres de ruido y partículas separadas más de 5 píxeles, este método permite localizar los centros de las esferas con una precisión de 0.2 píxeles.

En este método, el primer paso es mejorar las imágenes para resaltar los centros de las partículas del fondo ruidoso y facilitar la detección de sus centros. En el análisis se utiliza únicamente un campo (ya sean las líneas impares o las pares) de las imágenes, para evitar el ruido que se produce por el desacoplamiento temporal de los dos campos. Para mejorar la imagen se realiza una interpolación lineal con el campo elegido para completar la imagen. La calidad de las imágenes digitalizadas es otra fuente de error en la localización de las partículas. Por ejemplo, un mal enfoque de la imagen provocado por la cuasi-dos-dimensionalidad del sistema, distorsiones geométricas, ruido de-

bido a la cinta de grabación, fluctuaciones en la sensibilidad de los píxeles de la cámara, etc. Así, es conveniente que la localización de los centros de las partículas se realice a partir de imágenes mejoradas.

Se pueden usar varios algoritmos para el mejoramiento de las imágenes, tales como filtros que cortan ciertas frecuencias, otros que ayudan a resaltar los bordes de los objetos, con operadores tipo laplaciano, o bien, otros más especializados que implican operaciones en el espacio de Fourier.

Como se mencionó anteriormente, la idea de mejorar las imágenes es resaltar los objetos que nos interesan y suprimir lo que no nos interesa (en este caso el fondo ruidoso). Cuando se tienen partículas esféricas, el perfil de niveles de gris se representa bastante bien por una gaussiana de revolución, centrada en la esfera (figura 2.3). Por otra parte, el fondo está dado por un ruido aleatorio con una longitud de correlación de 1 píxel. Primeramente, a la imagen se le aplica un filtro espacial que suaviza la imagen y suprime el fondo. Esto se consigue haciendo una convolución de la imagen con un núcleo gaussiano cuyo ancho es igual al diámetro de la mancha luminosa que representa a una esfera. Una convolución es un proceso general que puede ser usado para varios tipos de suavizado, procesamiento de señales, corrimientos, etc. Así, este proceso resalta los objetos que tengan un perfil gaussiano y suprime los que no lo tengan. La operación que se realiza a la imagen es,

$$R_t = \frac{1}{S} \sum_{i=0}^{m-1} A_{t+i-\frac{m}{2}} K_i \quad \text{si} \quad m/2 \leq t < n - m/2 \quad (2.1)$$

$R_t = 0$ , de otra forma. En la ec. 2.1  $K_i$  es el núcleo gaussiano bidimensional de tamaño  $m$ ,  $A$  representa una línea (horizontal o vertical) de la imagen original de tamaño  $n$  y  $R$  la imagen resultante. La convolución se hace en las direcciones  $x$  y  $y$  y se promedian las imágenes resultantes. Así, la operación se realiza en cada línea horizontal y vertical de la imagen.  $S$  es simplemente un factor de escala y se relaciona con el tipo de núcleo usado. En la figura 2.4 se muestra la imagen restaurada de la figura 2.2 después de hacerle una convolución con un núcleo gaussiano. El cambio es más claro al observar la figura 2.5 que corresponde a la misma área de la figura 2.3.

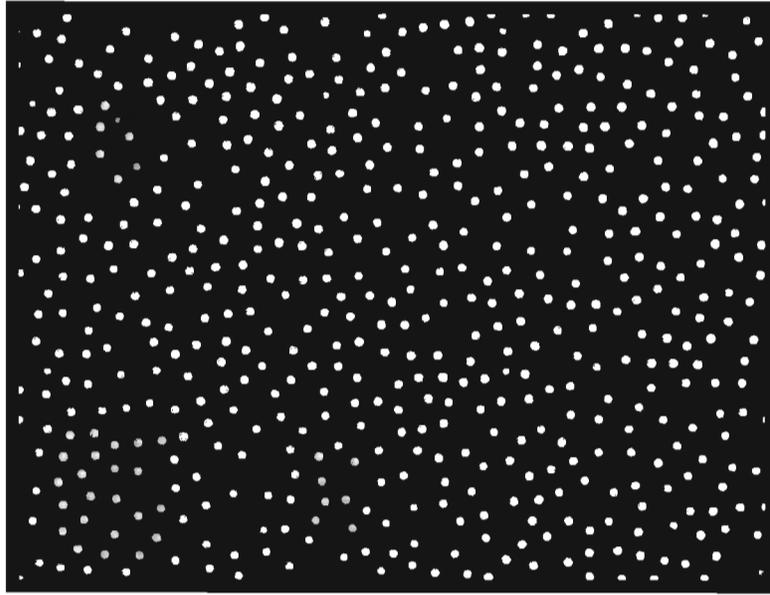


Figura 2.4: Imagen resultante del tratamiento hecho a la figura 2.2.

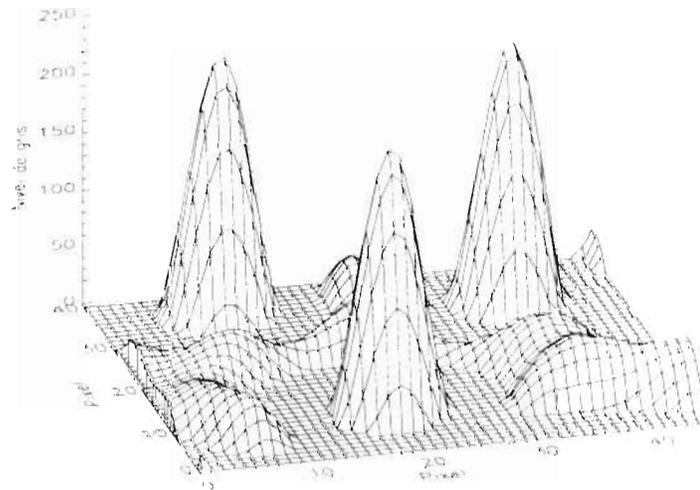


Figura 2.5: Niveles de gris como función de la posición de la imagen mejorada (figura 2.4) correspondiente a la misma área de la figura 2.3.

Este tratamiento mejora mucho la imagen. Sin embargo, aún hay ruido que no se pudo suprimir y por lo tanto todavía se tienen que aplicar algunos criterios para distinguir las partículas del ruido y determinar con precisión los centros.

Después del mejoramiento de las imágenes, se procede a encontrar las posiciones  $(x_0, y_0)$  de cada partícula. La primera aproximación es localizar los pixeles que tengan igual intensidad en la imagen mejorada y la imagen original, con esto básicamente lo que se obtiene son las posiciones de los pixeles más brillantes de la imagen y por lo tanto se asignan como candidatos a centros. Con esta aproximación, claramente muchos candidatos a centros son en realidad producto del ruido que no se pudo suprimir. Con la posición  $(x, y)$  de los pixeles más brillantes se procede a refinar la localización del centro geométrico de las esferas. La intensidad del nivel de gris del elemento  $i, j$  de la imagen la denotamos como  $A(i, j)$ . Para evitar calculos innecesarios la primera tarea es imponer algunos criterios que nos permitan distinguir entre centros de partículas y el ruido aún existente en la imagen. Con esto lo que se pretende es discriminar a las partículas del ruido por su tamaño y brillantez. Así, para evitar la detección de partículas falsas se calcula el momento cero y el segundo momento en la distribución de intensidades luminosas, los cuales estan dados por,

$$m_0 = \sum_{i^2+j^2 < R^2} A(x+i, y+j) \quad (2.2)$$

y

$$m_2 = \frac{1}{m_0} \sum_{i^2+j^2 < R^2} (i^2 + j^2) A(x+i, y+j), \quad (2.3)$$

respectivamente.  $m_0$  es la integral de la luminosidad dentro de una región circular de radio  $R$ ,  $m_2$  es el cuadrado del radio de giro de la distribución de pixeles y es una medida de que tan lejana del centro de la partícula se encuentra la distribución de pixeles luminosos. Como ya se mencionó anteriormente,  $R$  es el radio de la mancha luminosa que se encuentra centrada en

cada esfera. Los valores de  $m_0$  y  $m_2$  de todos los candidatos a centros nos permitirán desechar partículas ficticias producto del ruido aún existente en la imagen restaurada. Así, por ejemplo, cuando se tiene suficiente contraste entre el fondo y las partículas, se tiene que la intensidad luminosa ( $m_0$ ) de una partícula es considerablemente más grande que la que se obtiene para los defectos en la imagen. Un defecto puede tener una intensidad luminosa grande pero un segundo momento ( $m_2$ ) pequeño, esto sucede cuando la correlación del ruido es del orden de un pixel. Por otra parte, cuando la longitud de correlación del ruido es grande puede dar lugar a que los valores de  $m_2$  para el ruido sean más grandes que los correspondientes de partículas (ver fig. 2.6). Así, en base a estas cantidades se puede lograr la eliminación de partículas ficticias producto del ruido existente en las imágenes. Para el caso específico de la imagen 2.2, el proceso que se sigue es el siguiente: primeramente se hace una grafica de  $m_2$  vs  $m_0$  (figura 2.6) de todos los candidatos tentativos a centros de partículas. Al observar las posiciones localizadas superpuestas con la imagen 2.2 se observa que muchos de estos candidatos corresponden al ruido de la imagen, así el siguiente paso es determinar los valores de  $m_0$  y  $m_2$  que correspondan únicamente a las partículas. Después de algunas pruebas se obtiene que tomando los candidatos con valores de  $m_0$  mayores a 15000 (u. a.) se obtienen únicamente los objetos que nos interesan (partículas) mientras que los valores menores a 15000 (u. a.) representan únicamente partículas ficticias. Así, este ejemplo ilustra que para este caso específico (y por lo general para cuando hay suficiente contraste entre el fondo y las partículas) los valores de  $m_0$  para partículas es suficientemente más grande que los correspondientes al ruido, lo cual se refleja en la figura 2.6 como dos manchas de puntos separadas, donde la derecha [ $m_0 > 15000$  (u. a.) ] corresponde a las partículas.

Así, para el procesamiento de las imágenes se necesita conocer el radio de la mancha (en pixeles) y los valores de corte para  $m_0$  y  $m_2$ . Ahora, con las posición  $(x, y)$  del pixel más brillante, se describe como se refina la localización del centro geométrico de la esfera el cual suponemos está dado por  $(x_0, y_0)$ . Para esto, se calcula la diferencia de  $(x, y)$  al centroide de una región circular de radio  $R$ , cuyo peso es la integral ( $m_0$ ) de las intensidades luminosas de los pixeles de dicha región,

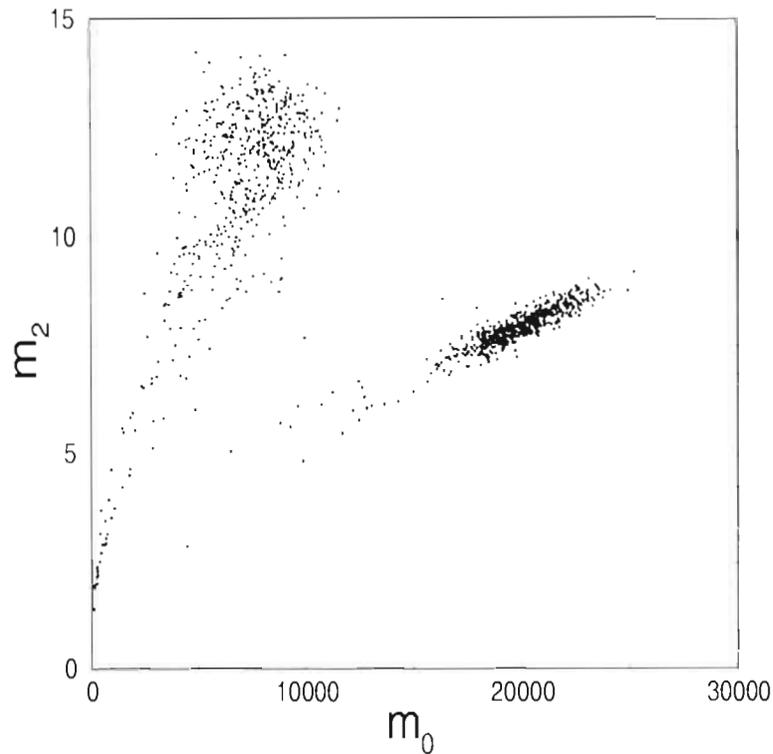


Figura 2.6:  $m_2$  vs  $m_0$ , de los candidatos a centros de la figura 2.2

$$\epsilon_x = \frac{1}{m_0} \sum_{i^2+j^2 < R^2} iA(x+i, y+j) - R. \quad (2.1)$$

La coordenada  $\epsilon_y$  es calculada de forma similar. Ahora una mejor estimación de la posición del centro de la esfera es  $(x_0, y_0) = (x + \epsilon_x, y + \epsilon_y)$ . Si  $|\epsilon_x|$  o  $|\epsilon_y|$  es mayor de  $0.5 \text{ pixel}$ , la nueva estimación del centro de la partícula es movido en esta cantidad. Este procedimiento se realiza varias veces hasta obtener la mejor estimación para cada una de las posiciones de partículas. El pixel con un nivel de gris más grande para una partícula no necesariamente es el centro geométrico de la partícula, este se determina en base a las intensidades luminosas de los pixeles de una región circular de radio  $R$ . Así, finalmente lo que se obtiene son las posiciones de las partículas, el momento cero, el segundo momento y se pueden obtener otros parámetros tales como la excentricidad. Este último parámetro puede ser también de utilidad para desechar partículas ficticias en imágenes ruidosas, ya que por ejemplo, hay imágenes en las que

la exentricidad del ruido es mucho más grande que la exentricidad de las partículas. Después de calcular las posiciones de las partículas se procede a medir las propiedades estructurales y dinámicas de la dispersión coloidal.

# Capítulo 3

## Propiedades estructurales

Los estudios sobre propiedades estáticas de sistemas coloidales monodispersos muestran una gran variedad de rasgos interesantes, e.g., varias fases cristalinas y, a grandes concentraciones, fases amorfas. El modelamiento del potencial de interacción entre partículas coloidales ha inspirado un debate por alrededor de medio siglo. Así, la mayoría de los fenómenos en el bulto pueden ser entendidos con la bien establecida teoría desarrollada por Derjaguin, Landau, Verwer y Overbeek (DLVO). Para aumentar la controversia, las observaciones experimentales han mostrado el hecho sorprendente de que partículas coloidales cargadas con igual signo, bajo confinamiento, pueden atraerse [18-20]. Aunque varios mecanismos se han propuesto, el origen de la atracción no ha sido aún identificado o no se ha tomado en cuenta apropiadamente. En este capítulo se estudian las propiedades estáticas de una suspensión coloidal confinada entre dos placas de vidrio. Este estudio se hace usando los conceptos de la mecánica estadística para un ensamble canónico y para sistemas homogéneos e isotrópicos. Se miden las funciones de correlación radial para varias condiciones de atrapamiento y tamaños de partículas. También se mide el potencial efectivo de interacción usando la teoría de ecuaciones integrales de Ornstein-Zernike con varias relaciones de cerradura.

### 3.1 Función de distribución radial

Las propiedades estáticas de sistemas coloidales se estudian generalmente en términos de la función de distribución radial,  $g(r)$ , que describe la estructura local promedio para un sistema homogéneo e isotrópico. Esta función es de central importancia ya que si la energía potencial es aditiva por pares las propiedades termodinámicas se pueden obtener de dicha función. En esta sección definiremos esta función.

Consideremos un conjunto de  $N$  partículas (coloidales), en un volumen  $V$  y a una temperatura  $T$ . La probabilidad de que una partícula, digamos la 1, se encuentre en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  centrado en la posición  $\mathbf{r}_1$ , la 2 en el volumen  $d\mathbf{r}_2$  en  $\mathbf{r}_2, \dots$ , la partícula  $N$  en el volumen  $d\mathbf{r}_N$  en  $\mathbf{r}_N$ , está dada por [32],

$$P^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = \frac{\exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \quad (3.1)$$

donde  $U_N = U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  es la energía potencial total del sistema,  $Z_N$  es la integral de configuración y  $\beta = 1/k_B T$ , siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. La densidad de probabilidad de que la partícula 1 se encuentre en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  centrado en la posición  $\mathbf{r}_1, \dots$ , la partícula  $n$  en el volumen  $d\mathbf{r}_n$  en  $\mathbf{r}_n$ , independientemente de las posiciones de las  $(N - n)$  partículas restantes, se obtiene integrando la ecuación 3.1 sobre todo el espacio de configuración de la partícula  $n + 1$  hasta la  $N$ . Así obtenemos,

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N}{Z_N}. \quad (3.2)$$

Por otra parte, la densidad de probabilidad de que cualquier partícula esté en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  alrededor de  $\mathbf{r}_1, \dots$ , y cualquier otra partícula se encuentre en el volumen  $d\mathbf{r}_n$  alrededor de  $\mathbf{r}_n$ , sin importar la configuración del resto de las partículas, está dado por,

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \cdot P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (3.3)$$

Esto debido a que para la primera partícula se tienen  $N$  posibilidades, para la segunda sólo  $N - 1$ , etc.

La función de distribución más sencilla es  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ . Entonces,  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1$  es la probabilidad de que cualquier partícula se encuentre en  $d\mathbf{r}_1$ . En un fluido homogéneo todos los puntos dentro del volumen son equivalentes y por lo tanto  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$  es independiente de  $\mathbf{r}_1$ . Usando las ecuaciones 3.1 y 3.3, se obtiene,

$$\frac{\int \rho^{(1)} d\mathbf{r}_1}{V} = \frac{N}{V} = \rho \quad (3.4)$$

donde  $\rho$  es la concentración media de partículas en el sistema.

Ahora definimos la función de correlación  $g^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  por

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n g^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (3.5)$$

$g^{(n)}$  es llamada función de correlación de  $n$  cuerpos, debido a que si las moléculas fueran independientes unas de otras  $\rho^{(n)}$  sería igual a  $\rho^n$ . Así, la función  $g^{(n)}$  en la ecuación 3.5 contiene la correlación de  $n$  cuerpos.

Para  $n = 2$ , definimos la función de correlación de dos cuerpos  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  a través de la relación

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (3.6)$$

Esta función es particularmente importante debido a que puede ser determinada experimentalmente o calculada por medio de métodos teóricos o computacionales. Para sistemas homogéneos e isotrópicos, la función de correlación solo depende de  $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  y es conocida como la función de distribución radial y se denota como  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 g(r)$ . Entonces,  $\rho g(r)dr$  es la

probabilidad condicional de observar una partícula en  $d\mathbf{r}$ , dado que hay una partícula en el origen. Integrando, tenemos (para  $N \gg 1$ )

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N. \quad (3.7)$$

En otros términos, la expresión (3.7) muestra que  $\rho g(r) 4\pi r^2 dr$  es el número de partículas entre  $r$  y  $r + dr$ , alrededor de una partícula que se encuentra en el origen de coordenadas. Así,  $g(r)$  se puede considerar como un factor que multiplica a la concentración de bulto  $\rho$  para dar una concentración local  $\rho g(r)$  alrededor de una partícula fija. El comportamiento general de  $g(r)$ , por la propia definición depende del potencial de interacción entre las partículas, así como de la concentración. Sin embargo, cuando las partículas son rígidas éstas no se pueden interpenetrar y entonces se tiene que  $g(r) = 0$  para  $0 \leq r \leq \sigma$  (diámetro de las partículas). Por otra parte, la interacción entre partículas disminuye conforme su distancia relativa ( $r$ ) aumenta, entonces también se tiene la condición  $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ .

De acuerdo a la definición de  $g(r)$ , ésta se construye como una función de correlación entre densidades de partículas,

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \langle \frac{1}{N} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'') \rangle \quad (3.8)$$

donde,  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j]$  es la concentración local de partículas en la posición  $\mathbf{r}$  y  $r = |\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|$ . Sustituyendo se tiene que,

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \langle \frac{1}{N} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \rangle. \quad (3.9)$$

En la práctica, para el caso específico de 2D  $g(r)$  se construye como,

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \frac{\langle N(r - \Delta r/2, r + \Delta r/2) \rangle}{2\pi r \Delta r}, \quad (3.10)$$

donde  $\langle N(r - \Delta r/2, r + \Delta r/2) \rangle$ , es el número promedio de partículas que se encuentran dentro de un anillo, de radio inferior  $r - \Delta r/2$  y radio superior  $r + \Delta r/2$ , centrados en una partícula de referencia, con  $\Delta r = 1$  pixel. Debido al tamaño finito de las imágenes, para una posición de partícula dada, únicamente se consideran los anillos que no sobrepasan la frontera más cercana, esto con el objeto de considerar sólo anillos con una área completa.

## 3.2 Potencial DLVO

En la mayoría de los casos, y particularmente en medios polares, las partículas coloidales poseen una carga eléctrica. La carga superficial de un coloide inmerso en un líquido puede ser adquirida de varias maneras. En primer lugar, la disociación de moléculas que se encuentran en la superficie, dando como resultado una ionización neta en la superficie de la partícula, por ejemplo  $KSO_4 \rightarrow SO_4^- + K^+$ , dejando una superficie cargada negativamente. Otro mecanismo es la adsorción preferencial de iones de la solución sobre una superficie inicialmente descargada. Independientemente del origen de la carga superficial de las partículas, la carga final es balanceada por un exceso de contraiones (iones de carga opuesta a la carga de la partícula) y una deficiencia de coiones (de la misma carga y provenientes de electrolitos agregados a la solución). Algunos contraiones se encuentran transitoriamente en la superficie de la partícula, mientras que los otros iones forman una atmósfera de contraiones y coiones cerca de la superficie, formando lo que se conoce como la doble capa eléctrica. La presencia de esta “nube” o doble capa afecta considerablemente las fuerzas entre partículas coloidales.

Hay muchas fuerzas diferentes que determinan la estabilidad de dispersiones coloidales. Las más importantes son las fuerzas de dispersión de van der Waals, las fuerzas electrostáticas y la interacción de esfera dura. Estas fuerzas fueron incluidas por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek en su modelo DLVO en los años cuarenta [33]. Este modelo ha sido ampliamente usado ya que describe satisfactoriamente el potencial de interacción entre esferas cargadas en el bulto.

Las fuerzas de dispersión de van der Waals son fuerzas que actúan entre todos los átomos y moléculas, aun cuando son totalmente neutras [16]. Estas fuerzas tienen su origen en las interacciones entre dipolos eléctricos (permanentes o inducidos) a nivel molecular. Se pueden distinguir tres clases de fuerzas dependiendo de la naturaleza de las moléculas, obteniéndose siempre una atracción entre moléculas. Si las dos moléculas tienen un momento dipolar eléctrico permanente, entonces se tiene una atracción o repulsión entre las moléculas, dependiendo de la orientación de ambos dipolos. Sin embargo, al promediar sobre todas las posiciones se obtiene un potencial atractivo. Esta

atracción entre dipolos permanentes se le conoce como atracción de Keesom. Otro caso ocurre cuando una de las dos moléculas tiene un dipolo permanente e induce un dipolo en la otra molécula. Este caso se le conoce como atracción de Debye. El tercer caso es debido a dos moléculas neutras sin dipolos permanentes. Esta fuerza surge debido a que un átomo o molécula puede desarrollar instantáneamente un dipolo eléctrico. Este dipolo puede fluctuar continuamente en magnitud y dirección e induce un dipolo en la otra molécula, dando como resultado un potencial atractivo, conocido como dispersión de London. Los tres tipos de fuerzas de dispersión, o su combinación, pueden ser escritos como

$$V_{mol}(r) = -\frac{\lambda}{r^6}. \quad (3.11)$$

Donde  $\lambda$  depende del tipo de interacción entre los dipolos. Este tipo de interacción depende de la geometría de los cuerpos interactuantes así como del material del que están fabricados. Para dos partículas coloidales, cada una con un número muy grande de moléculas, la energía de dispersión puede ser obtenida sumando todas las posibles contribuciones de los pares de moléculas. Para dos esferas de igual tamaño se obtiene

$$u_{dis}(r) = -\frac{A}{12} \left[ \frac{\sigma^2}{r^2 - \sigma^2} + \frac{\sigma^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - \sigma^2}{r^2} \right], \quad r > \sigma \quad (3.12)$$

donde  $r$  es la distancia entre centros de partículas de diámetro  $\sigma$  y  $A$  es la constante de Hamaker  $A = \pi \lambda n^2$  y  $n$  es el número de moléculas por unidad de volumen. El alcance de las interacciones de van der Waals es de pocos nanómetros (0.2 nm hasta 10 nm) lo que significa que son de corto alcance. Este tipo de interacción puede llevar a partículas coloidales a una floculación irreversible (o cuagulación), sin embargo, cuando las partículas se encuentran en un solvente con una constante dieléctrica grande como el agua usualmente se encuentran cargadas y por lo tanto la repulsión electrostática evita la floculación.

La interacción de esfera dura es la condición de que no haya traslape entre partículas rígidas. También se tiene la repulsión estérica, ésta se logra al cubrir a las partículas coloidales con capas de polímeros química o físicamente adsorbidos a la superficie de las partículas [1]. Esta capa de polímero da lugar en un buen solvente a una repulsión entre las capas de polímeros de las dos partículas cuando comienzan a traslaparse.

Para dos partículas esféricas idénticamente cargadas en 3D, con una nube de iones alrededor de ellas, se puede obtener una expresión analítica para el potencial electrostático efectivo entre pares de partículas. Este potencial se obtiene con la aproximación lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann. El resultado es el potencial repulsivo de Yukawa (coulómbico apantallado), también conocido como la parte repulsiva del potencial DLVO, que está dado por,

$$u_{cl}(r) = \frac{Q^2}{\epsilon(1 + k\frac{\sigma}{2})^2} \frac{\exp[-k(r - \sigma)]}{r}. \quad (3.13)$$

Con la condición  $r > \sigma$ . Donde  $r$  es la distancia entre los centros de las partículas,  $Q$  la carga eléctrica,  $\sigma$  el diámetro,  $\epsilon$  la constante dieléctrica del solvente y  $k$  la constante de apantallamiento, la cual está dada por

$$k^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon} \sum n_i z_i^2 \quad (3.14)$$

donde  $e$  es la carga del electrón, y la suma corre sobre todas las componentes de microiones de densidad  $n_i$  y valencia  $z_i$ . La constante  $k^{-1}$  se le conoce como la longitud de apantallamiento o longitud de Debye y determina la extensión de la doble capa eléctrica así como el alcance de las interacciones electrostáticas. Así, el potencial de interacción efectivo  $u_{cl}(r)$ , depende de la densidad de microiones, de su valencia, y de la temperatura, y su alcance puede ser variado ampliamente agregando o removiendo electrólito (e.g., NaCl o HCl) a la suspensión.

El potencial de interacción DLVO  $u_{DLVO}(r)$ , está dado por la suma de las contribuciones de los potenciales repulsivo  $u_{cl}(r)$ , atractivo  $u_{ds}(r)$ , así como el potencial de volumen excluido o esfera dura  $u_{ED}(r)$ , i.e.

$$u_{DLVO}(r) = u_{el}(r) + u_{dis}(r) + u_{ED}(r) \quad (3.15)$$

donde,

$$u_{ED}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

La importancia relativa de las interacciones de van der Waals sobre las electrostáticas depende de la cantidad de electrólito que se tenga en la solución. La combinación de  $u_{el}(r)$  y  $u_{dis}(r)$  da lugar a un pozo profundo conforme  $r \rightarrow \sigma$  de  $r > \sigma$ , después surge una barrera energética y a distancias más grandes se tiene un mínimo secundario de poca profundidad, producto de que las interacciones de van der Waals decaen más lentamente que la interacción repulsiva de Yukawa. Para concentraciones bajas de electrólito, la doble capa eléctrica es de largo alcance, por lo tanto la interacción electrostática es dominante, o bien la altura de la barrera energética es mucho más grande que  $k_B T$ . En estas condiciones se dice que el sistema está estabilizado por carga. Por otra parte cuando la concentración de electrólito es grande la extensión de la doble capa es pequeña lo cual permite el contacto entre partículas. En este caso la barrera energética es del orden o más pequeña que  $k_B T$  y por lo tanto la barrera puede ser superada por fluctuaciones térmicas dando lugar a una floculación irreversible entre partículas. Así, el modelo de potencial DLVO, es suficiente para explicar la mayoría de los fenómenos en el bulto: estabilidad, agregación, transiciones de fase, estructura estática y dinámica, etc.

### 3.3 Ecuación de Ornstein-Zernike y relaciones de cerradura

Las suspensiones coloidales son análogos de sistemas líquidos atómicos o moleculares a una escala espacial mayor. Se puede considerar que las partículas

coloidales juegan el papel de los átomos o moléculas mientras que el solvente es el del vacío. Por esta razón, desde el punto de vista teórico el estudio de la estructura de las suspensiones coloidales se realiza mediante los métodos de ecuaciones integrales de la teoría de líquidos simples. En 1914 Ornstein y Zernike [32] introdujeron la ecuación integral,

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \int c(r_{13})\rho(r_3)h(r_{32})d\mathbf{r}_3. \quad (3.16)$$

donde  $h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$  es la función de correlación total,  $g(r_{12})$  es la función de distribución radial definida en la sección 3.1. La función  $h(r_{12})$  es una medida de la influencia total de la partícula 1 sobre la 2 a una distancia  $r_{12}$ . Ornstein y Zernike dividieron a  $h(\mathbf{r}_{12})$  en dos partes. Una parte representa la correlación directa entre pares de partículas, y es llamada función de correlación directa  $c(\mathbf{r}_{12})$ , mientras que la segunda parte toma en cuenta la influencia directa de la partícula 1 a una tercera partícula, 3, la cual ejerce su influencia sobre 2, directa o indirectamente. Esta descomposición lleva a la expresión (3.16), la cual se conoce como ecuación de Ornstein-Zernike (O-Z). Si el sistema es homogéneo entonces  $\rho(\mathbf{r}_3) = cte = \rho$ . Para el caso bidimensional, la integral de volumen se cambia a una integral de superficie. En el caso isotrópico las funciones de correlación  $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h(r)$  y  $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(r)$ . Así la ecuación de (O-Z) para un fluido homogéneo e isotrópico se reduce a

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r')h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)d\mathbf{r}' \quad (3.17)$$

donde  $\rho$  es la concentración numérica de partículas.

En esta ecuación  $h(r)$  y  $c(r)$  son cantidades desconocidas, así que para calcular  $g(r)$ , u otra función característica del sistema, necesitamos una relación adicional entre estas funciones. Con esta nueva relación se podría calcular la función de distribución radial si se deriva o asume un potencial. Por lo tanto, esta ecuación describe las correlaciones de muchos cuerpos de una jerarquía de correlaciones a pares. Truncando la jerarquía resultan aproximaciones que pueden ser invertidas para obtener expresiones para el potencial  $u(r)$ . Así, se

han introducido en la literatura varias relaciones de cerradura aproximadas, las cuales relacionan  $h(r)$ ,  $c(r)$  y  $u(r)$  (el potencial de interacción entre pares de partículas). Aquí se presentan sólo las más frecuentemente usadas.

Para sistemas muy diluidos ( $\rho \rightarrow 0$ ), se tiene la relación entre  $g(r)$  y  $u(r)$ ,

$$g(r) = \exp(-\beta u(r)). \quad (3.18)$$

Esta expresión se obtiene conservando el primer término de la expansión de la función de distribución radial en potencias de la concentración, y por lo tanto es exacta en el límite  $\rho \rightarrow 0$ .

Para  $\rho \neq 0$ , la aproximación más simple es la conocida como aproximación esférica media (MSA) dada por [32,33],

$$g(r) = 0, \quad r < \sigma \quad (3.19)$$

y

$$c(r) = -\beta u(r), \quad r > \sigma. \quad (3.20)$$

La primera ecuación es la condición de esfera dura (o disco duro) y la segunda es la relación asintótica entre  $c(r)$  y  $u(r)$  para distancias grandes. Esta relación de cerradura es exacta sólo en el límite de separaciones grandes entre partículas ( $r \rightarrow \infty$ ).

Otra aproximación de cerradura, la llamada cadena hiperreticulada (HNC'), es la siguiente [32,33]:

$$c(r) = \exp[-\beta u(r)] \cdot \exp[a(r)] - a(r) - 1 \quad (3.21)$$

donde  $a(r) = h(r) - c(r)$ . Se ha encontrado que esta cerradura funciona bien para potenciales "suaves" y es la más usada para el análisis de sistemas cuasi-dos-dimensionales [19,34].

Se tiene también la aproximación de Percus-Yevik (PY), definida por [32,33].

$$c(r) = \exp[-\beta u(r)][a(r) + 1] - a(r) - 1, \quad (3.22)$$

aquí  $a(r)$  tiene el mismo significado que en la aproximación HNC. Esta cerradura es más precisa para interacciones de corto alcance [34].

### 3.4 Función de distribución radial experimental

En esta sección se presentan mediciones de la estructura estática, caracterizada por la función de distribución radial, para sistemas cuasi-dos-dimensionales de partículas de latex para varios tamaños de partículas y separación entre placas. Esta es una propiedad de equilibrio termodinámico que como ya se había señalado anteriormente depende únicamente de las interacciones directas entre partículas y de su concentración. En sistemas cuasi-dos-dimensionales, se mide la función de distribución radial  $g(r)$ , donde  $r$  es la proyección de la distancia entre centros de partículas a lo largo del plano  $(x, y)$  de acuerdo a la ec. 3.10.

La figura 3.1 muestra la función de distribución radial  $g(r)$  medida para cuatro concentraciones diferentes (círculos llenos con líneas a trazos) para el caso  $h/\sigma = 1.43$ . El estado termodinámico [63] asociado a las funciones de correlación de esta figura corresponde a una estructura líquida, debido a que a estas concentraciones las funciones de correlación radial y orientacional son de corto alcance. En este intervalo de concentraciones la altura del máximo principal aumenta fuertemente con la fracción de área, comportamiento típico de las funciones de correlación para altas concentraciones, donde los efectos de muchos cuerpos son importantes. La posición del primer pico está cerca del contacto ( $\sim 1.1\sigma$ ), lo que significa que la interacción efectiva entre partículas es de corto alcance. También podemos observar en esta figura que la forma de  $g(r)$  se asemeja a la función de correlación radial de un sistema de discos duros. Para probar esta observación más cuantitativamente, se usó el algoritmo de Monte Carlo [64] (MC) para un sistema estrictamente bidimensional de discos duros a la misma fracción de área que los sistemas experimentales. Como se puede observar,  $g(r)$  de MC (líneas sólidas) concuerdan salvo pequeñas

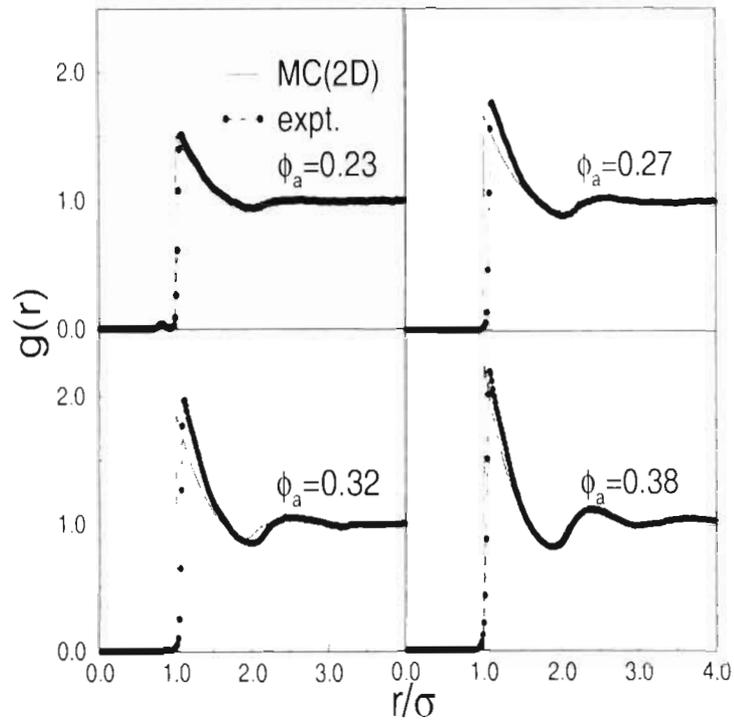


Figura 3.1: Función de distribución radial  $g(r)$  de suspensiones cuasi-dos-dimensionales (círculos llenos con líneas a trazos). Las líneas sólidas son las funciones de distribución radial de sistemas de discos duros en 2D con las mismas fracciones de área de los sistemas experimentales obtenidas con simulación de Monte Carlo.

desviaciones con los datos experimentales. Así, de acuerdo con esta comparación la componente dominante de la interacción directa entre partículas es la de volumen excluido. Sin embargo, el hecho de que el primer pico de  $g(r)$  experimental no esté exactamente en el contacto y de que existan pequeñas discrepancias entre los datos experimentales y simulados, son indicios de una posible componente (pequeña) adicional en el potencial efectivo en la interacción partícula-partícula. De hecho, como se muestra más adelante, es necesario incluir (en una simulación por computadora) un potencial atractivo cerca del contacto para reproducir resultados experimentales de funciones de correlación obtenidas en otras condiciones de confinamiento.

Por otra parte, cuando la razón  $(h/\sigma)$  de la distancia entre las placas y el diámetro de las partículas aumenta ( $h/\sigma = 2.02$  y  $2.33$ ), las funciones de correlación presentan una estructura distinta al caso anterior, como se puede apreciar en la figura 3.2, lo que refleja el papel fundamental que tiene la

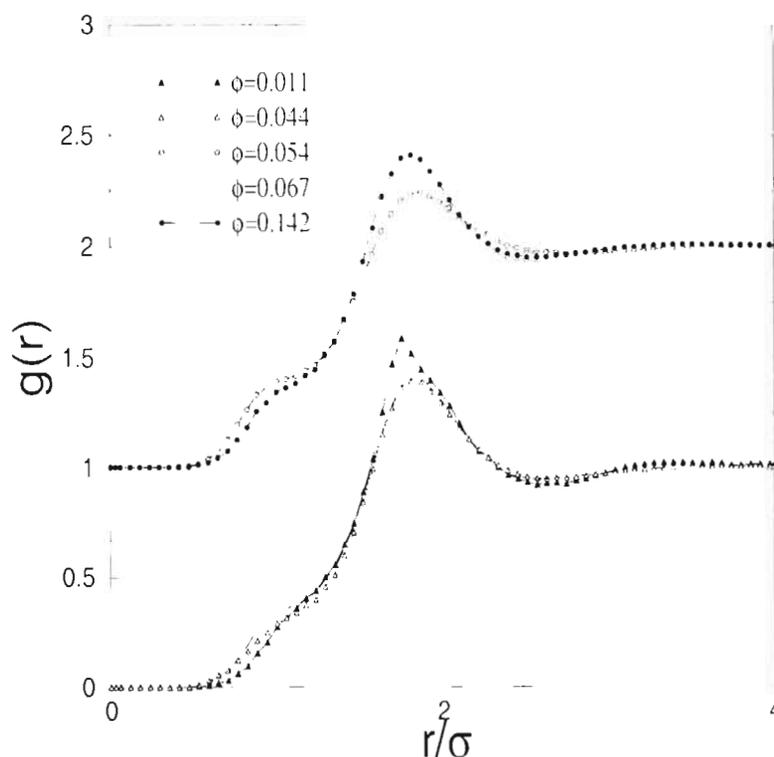


Figura 3.2: Función de distribución radial  $g(r)$  de suspensiones cuasi-dos-dimensionales de partículas de diámetro  $\sigma = 0.966 \mu\text{m}$  y separación entre placas  $h = 1.96 \mu\text{m}$  (datos desplazados una unidad en el eje de las ordenadas) y  $2.26 \mu\text{m}$ .

separación entre las placas en las propiedades estructurales estáticas. Estas funciones de correlación se asemejan a las reportadas en la ref. [14], cuyos experimentos fueron realizados en condiciones similares utilizando esferas de poliestireno de diámetro  $\sigma = 0.5 \mu\text{m}$  con separaciones entre placas de 1 a  $2 \mu\text{m}$ . En nuestro caso, para las dos condiciones de separación entre placas ( $h = 1.96 \mu\text{m}$  y  $h = 2.26 \mu\text{m}$ ), la posición del máximo principal se encuentra alrededor de  $r = 1.8\sigma$  y la altura del máximo principal aumenta muy ligeramente al incrementarse la fracción de área, esto último es debido a que la correlación de muchos cuerpos no es tan significativa como en los resultados presentados anteriormente ( $h/\sigma = 1.43$ ) ya que en este caso las fracciones de área son considerablemente más pequeñas. Ahora, de las graficas de la figura 3.2, las funciones de correlación presentan un hombro en la estructura alrededor del contacto. Este comportamiento de  $g(r)$ , muestra que pudiera haber una estructura más rica en los sistemas cuasi-dos-dimensionales. Bajo condiciones de gran confinamiento ( $h/\sigma = 2.92/2.04 = 1.4$ ), las funciones

de correlación presentan su máximo principal cerca del contacto y cuando la separación entre los vidrios es ligeramente mayor, sorpresivamente se obtiene una función de correlación que presenta un máximo cerca del contacto y otro máximo alrededor de  $r = 1.4$  (en la figura 3.4b y 3.4c se presentan ejemplos para  $h/\sigma = 1.5$  con  $h = 3.0 \mu m$  y  $\sigma = 2.04 \mu m$ ). Estos resultados y los encontrados en la ref. [36], muestran que para un valor constante de  $h/\sigma$  el primer máximo es dominante conforme la concentración aumenta. Para obtener el potencial de interacción efectivo que lleve a la estructura observada en los experimentos se realizó una simulación por computadora con el algoritmo de Monte Carlo para una geometría cuasi-dos-dimensional como ocurre en el experimento. El potencial efectivo se obtiene como sigue. Se comienza con el potencial  $u_0(r) = -k_B T \ln[g(r)]$ , siendo  $g(r)$  una función de correlación radial experimental de una concentración muy baja [36]. Este potencial sirve de entrada para obtener  $g(r)$  simulada. Se asume una interacción de volumen excluido entre partícula pared. Después, este potencial es ajustado hasta que  $g(r)$  simulada coincide con  $g(r)$  experimental. La forma funcional usada fue,

$$u(r)/k_B T = A_1 \exp[-A_2(r-1)] + B_1 \exp[-B_2(r-1)]/r - C_1 \exp[-(r-1)^2/C_2] - D_1 \exp[-(r-D_2)^2/D_3] + E_1 \exp[-(r-E_2)^2/E_3]. \quad (3.23)$$

La figura 3.3 es un ejemplo de este potencial con los siguientes parámetros:  $A_1 = 10$ ,  $A_2 = 200$ ,  $B_1 = 0.9$ ,  $B_2 = 5$ ,  $C_1 = 0.77$ ,  $C_2 = 0.017$ ,  $D_1 = 0.16$ ,  $D_2 = 1.41$ ,  $D_3 = 0.045$ ,  $E_1 = 0.1$ ,  $E_2 = 1.78$ ,  $E_3 = 0.04$ , donde estas cantidades son adimensionales ya que la distancia de separación ( $r$ ) está normalizada con el diámetro de las partículas. El primer término de este potencial produce la interacción de esfera dura. El segundo término es una contribución repulsiva tipo DLVO. El tercer término permite reproducir el máximo agudo de  $g(r)$  experimental cerca del contacto. El término cuarto y quinto se usaron para ajustar las posiciones y la forma del máximo principal y su siguiente mínimo, respectivamente. La forma funcional para el potencial se construyó de esta forma solo por conveniencia, y únicamente el término del potencial repulsivo de Yukawa tiene sentido físico conocido. En la figura 3.4 a), se presenta una serie de resultados para  $g(r)$  obtenidos por simulación de MC para un amplio rango de concentraciones con  $l = h/\sigma = 1.3$ . En esta figura se muestra que las tendencias observadas en el experimento también

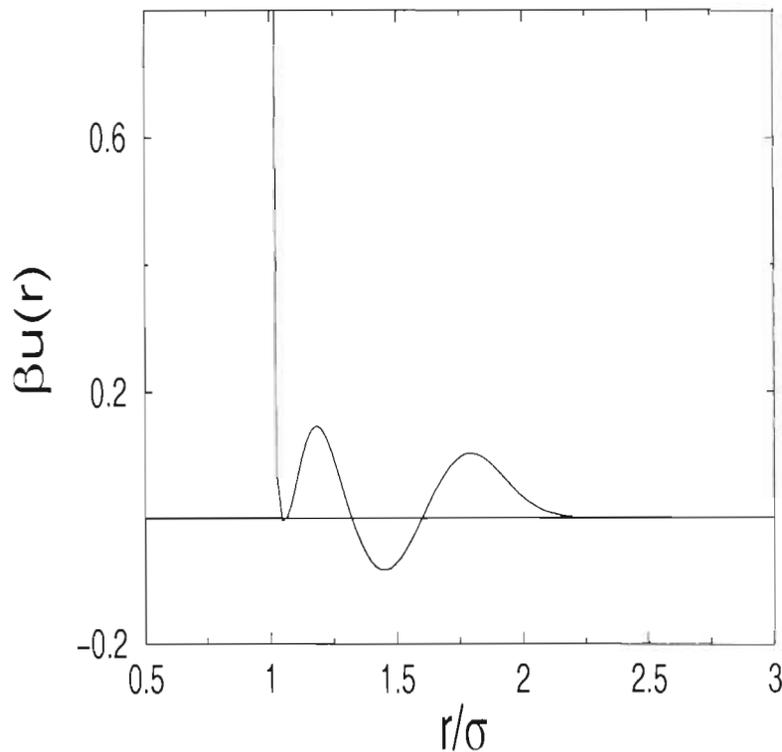


Figura 3.3: Potencial de interacción obtenido de la ec. 3.19, el cual reproduce funciones de correlación como las mostradas en la fig. 3.4a.

son reproducidas por MC, es decir tienen un máximo cerca del contacto cuyo valor crece con  $\phi_a$ , y un segundo máximo alrededor de  $r \sim 1.4 \sigma$ . El primer máximo es dominante conforme  $\phi_a$  crece. En las figuras 3.4 b) y 3.4 c) se comparan resultados experimentales (círculos) y calculados (líneas a trazos) para dos concentraciones de partículas de diámetro  $\sigma = 2.04$  y  $h = 3.0 \mu m$  ( $l = 1.5$ ). Así, se puede ver que  $u(r)$  puede reproducir las tendencias y la forma de  $g(r)$  en sistemas experimentales. Las figuras 3.4 b) y 3.4 c) presentan únicamente dos casos específicos donde se muestra la importancia relativa de los dos mínimos que se observan en el potencial para un valor de  $l$  fijo. La variación de  $l$  tiene como consecuencia suprimir o incrementar los máximos principales de  $g(r)$  (debido a la modificación del potencial), por ejemplo, cuando  $l$  es incrementado el primer máximo de  $g(r)$  se suprime, caso contrario ocurre cuando  $l$  disminuye, en este caso las funciones de correlación resultan ser como las de la fig. 3.1. El comportamiento de  $g(r)$  implica que bajo las presentes condiciones experimentales, para  $l \sim 1$ ,  $u(r)$  presentaría sólo un mínimo cerca del contacto, para  $l \sim 2$ ,  $u(r)$  también presentaría un mínimo

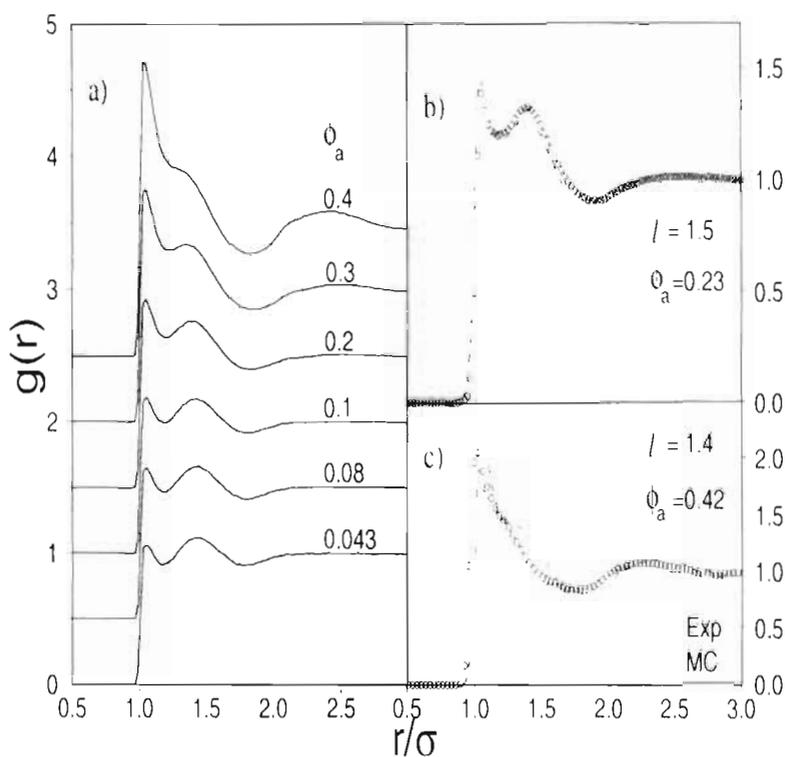


Figura 3.4:  $g(r)$  para varias fracciones de área, obtenidas con MC usando el potencial de interacción de la fig. 3.3. b) y c). son comparaciones de funciones de correlación experimentales y obtenidas con MC (ver texto).

pero en  $1.8\sigma$  (sección 3.5) y para una separación intermedia se tendrían 2 mínimos tal como lo muestra la fig. 3.3, cuya importancia relativa depende de  $l$ . El comportamiento completo de  $u(r)$  con la separación entre placas se conseguiría al poder variar dicha separación de forma continua, por ejemplo, con una cuña. Entonces, de acuerdo a los resultados aquí presentados, en condiciones de confinamiento extremo aparece un nuevo rasgo adicional en el potencial efectivo, es decir, una componente atractiva cerca del contacto, la cual probablemente disminuye conforme  $l$  aumenta. Cuando  $l$  es  $\sim 2$ , los efectos de proyección se incrementan alrededor de  $r = \sigma$ , y enmascaran la forma del potencial alrededor del contacto. Por lo tanto no se puede seguir la evolución correcta del potencial cerca del contacto cuando  $l$  es grande.

### 3.5 Potencial de interacción

Este capítulo concluye con la determinación del potencial de interacción entre pares de partículas coloidales de diámetro  $\sigma = 0.97 \mu m$ . La determinación del potencial efectivo es muy importante, debido a que éste determina muchas propiedades del sistema tales como las termodinámicas, reológicas, transiciones de fase, y las dinámicas que son de particular interés en este trabajo.

Como ya se mencionó anteriormente, la ecuación de Ornstein-Zernike se utiliza generalmente para obtener la función de distribución radial una vez que el potencial es conocido. Aquí procederemos siguiendo el camino inverso. Esto es, calcularemos el potencial efectivo a partir de  $g(r)$  medida experimentalmente. Usaremos las relaciones de cerradura, MSA, HNC, PY, además de la aproximación  $\beta u(r) = -\ln[g(r)]$ , cuya relación es válida para sistemas diluidos.

Si tomamos la transformada de Fourier-Bessel de la ecuación de O-Z, podemos igualmente conocer  $c(k)$  (en función de  $h(k)$ ), es decir,

$$c(k\sigma) = \frac{h(k\sigma)}{1 + n^*h(k\sigma)} \quad (3.24)$$

donde  $h(k\sigma)$  es la transformada de Fourier-Bessel de la función de correlación total  $h(r)$ .

La parte estática de un sistema coloidal no está completa si conocemos únicamente  $c(r)$  y  $h(r)$ , sino que es necesario conocer otras funciones características de la suspensión como el potencial de interacción entre las partículas coloidales  $u(r)$ . Para conseguir lo anterior necesitamos una expresión (ecuación de cerradura), que relacione  $h(r)$ ,  $c(r)$  y  $u(r)$ . Con esta relación de cerradura podemos seguir dos caminos, conociendo  $u(r)$  podríamos conocer  $h(r)$ , o bien midiendo  $h(r)$  (con  $h(r) = g(r) - 1$ ) podríamos conocer  $u(r)$ .

En la figura 3.5 se presentan resultados para el potencial obtenidos en este trabajo, usando las aproximaciones de cerradura MSA, HNC, PY, y la aproximación para bajas concentraciones  $\beta u(r) = -\ln[g(r)]$ , para un sistema ( $h/\sigma = 2.02$ ) con  $\phi_a = 0.142$ . Esta figura muestra un potencial atractivo con un mínimo alrededor de  $r = 1.8\sigma$  y con una profundidad  $\beta u \approx 0.4$  a  $0.35$ , con una barrera repulsiva alrededor de  $r = 2.56\sigma$  y la barrera del contacto. Los resultados obtenidos para HNC y PY son prácticamente los mismos, esto

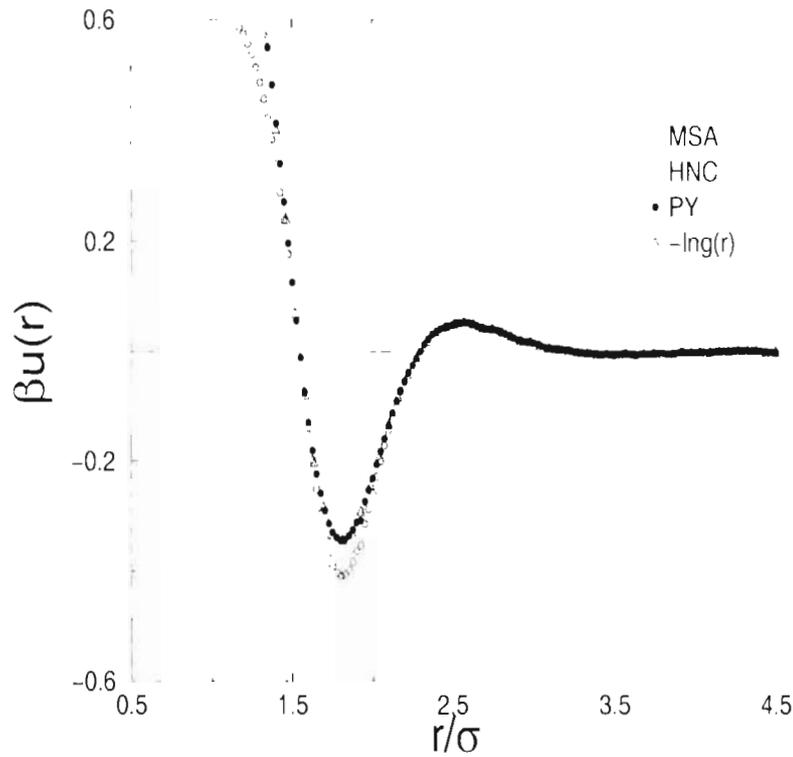


Figura 3.5: Potencial de interacción para partículas de diámetro  $\sigma = 0.97 \mu\text{m}$  y separación entre placas  $h = 1.96 \mu\text{m}$ , usando diferentes aproximaciones.

implica que el formalismo usado resulta confiable para estas concentraciones. El hecho de que la aproximación para bajas concentraciones arroje el mismo resultado que HNC y PY, sugiere que este sistema es suficientemente diluido y sólo la interacción entre pares de partículas es importante. Sin embargo, la forma más correcta de obtener el potencial de interacción entre partículas es a través de una simulación por computadora, pero para los propósitos de este trabajo es suficiente usar estas aproximaciones, que como se ve en la figura, funcionan bastante bien. MSA difiere de las otras cerraduras, presentando un pozo con una mayor profundidad, lo cual también se obtuvo en otros trabajos [19]. Los resultados de HNC para el potencial de interacción para varias concentraciones se presenta en la figura 3.6. Los resultados de las otras cerraduras tienen las mismas características que los que se mostraron en la figura 3.5. Los resultados de la figura 3.6 muestran que el potencial de interacción cambia ligeramente con la concentración; la posición del mínimo se encuentra alrededor de  $1.8\sigma$  y la profundidad del mínimo varía entre  $0.2k_B T$  y  $0.45k_B T$ . Estos resultados también concuerdan con los encontrados en la ref [14].

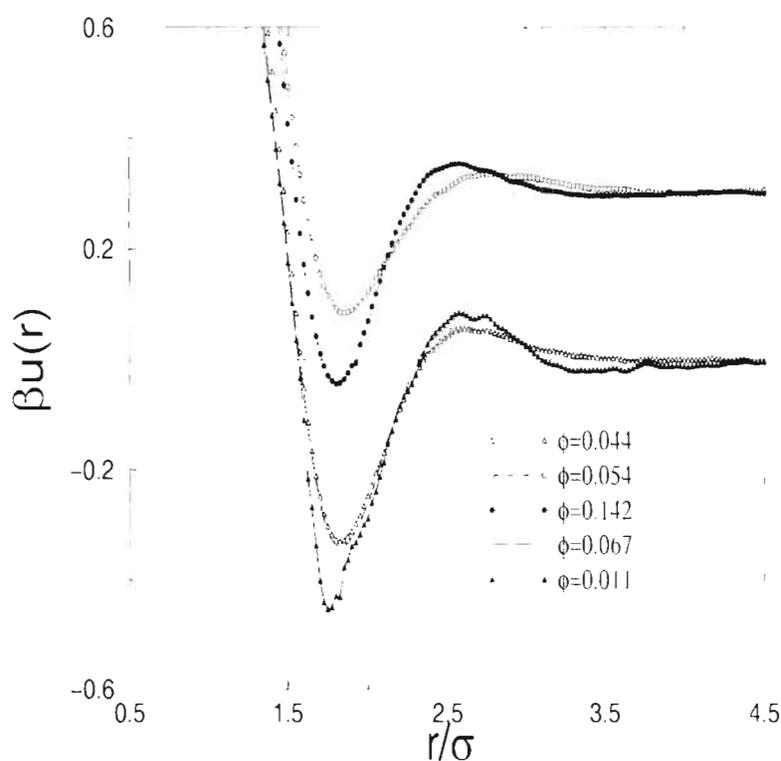


Figura 3.6: Potencial de interacción para partículas de diámetro  $\sigma = 0.97 \mu\text{m}$  y separación entre placas  $h = 1.96 \mu\text{m}$  (datos desplazados 0.3 en el eje de las ordenadas) y  $2.26 \mu\text{m}$

Todavía no hay un consenso general sobre una explicación a la parte atractiva entre partículas coloidales bajo confinamiento. La intratabilidad de este problema refleja la complejidad en el ambiente macroiónico. Bajo condiciones de equilibrio, las interacciones de largo alcance de partículas coloidales estabilizadas por carga resultan de las combinaciones directa de la interacción repulsiva de Coulomb e interacciones indirectas mediadas por los iones en solución. El formalismo de Poisson-Boltzmann lleva a cabo este promedio en la aproximación de campo medio y por lo tanto no toma en cuenta fluctuaciones o correlaciones en la distribución de iones. Este fenómeno, desde su publicación en el 94 por Kepler y Fraden (KF) [18], ha atraído la atención de muchos investigadores, teóricos [37-40] y experimentales [18-20]. Neu [37], Sadler y Chan [38] (NSC) recientemente probaron que estas observaciones no pueden ser explicadas por teorías de campo medio. Las pruebas dadas por NSC son válidas para condiciones de frontera con un potencial constante. Trizac y Raimbault extendieron la prueba para incluir efectos estéricos basados en el tamaño finito de los iones [40]. Carbajal-Tinoco y González-

Mozuelos [60], utilizaron la ecuación de Ornstein-Zernike con una relación de cerradura, termodinámicamente autoconsistente, propuesta por Zerah y Hansen [61], para estudiar la microestructura de un sistema coloidal en el bulto para varias concentraciones de macropartículas. Estos autores encontraron que el potencial efectivo entre partículas se hace menos repulsivo conforme se aumenta la concentración de partículas hasta presentar una región atractiva, para concentraciones suficientemente grandes, localizada alrededor de 1 diámetros de separación entre partículas. En este caso, se modificó la concentración de partículas mientras que otros parámetros como la longitud de apantallamiento se mantiene constante (se reduce la cantidad de electrólito). Con esto se muestra que las correlaciones entre ion-ion y partícula-ion pueden mediar correlaciones atractivas de largo alcance entre macropartículas, consistentes con la formación de cristales metaestables formados en suspensiones en el bulto [62].

# Capítulo 4

## Propiedades dinámicas

Las propiedades dinámicas de una suspensión coloidal bajo confinamiento han sido un tema de gran interés en el campo de los fluidos complejos. Este interés no solo se debe a la importancia práctica, también se debe a las muchas preguntas fundamentales que surgen de estos sistemas dentro del campo de la física de coloides. En el presente, existe un gran interés tanto experimental como teórico por entender la física de los sistemas cuasi-dos-dimensionales. Aquí, a diferencia de lo que sucede en el bulto, las interacciones directas e hidrodinámicas de las partículas con las paredes juegan un papel muy importante en los procesos dinámicos de las partículas. En este capítulo, se reportan resultados experimentales de propiedades dinámicas, de tiempos cortos así como de tiempos largos, de una suspensión coloidal confinada entre dos placas de vidrio. Se presentan mediciones de la dinámica colectiva y de autodifusión. Las propiedades de autodifusión se estudian a través del desplazamiento cuadrático medio, de las funciones de distribución de probabilidad de desplazamiento (sección 4.6) y de la parte auto de la función de van Hove. Las propiedades colectivas se estudian a través de la función de van Hove así como su transformada de Fourier. Estas cantidades permiten describir el efecto de las interacciones hidrodinámicas en el límite de tiempos cortos mediante la función hidrodinámica (subsección 4.7.5). Finalmente, se hace una comparación de resultados experimentales y teóricos para la función de van Hove.

## 4.1 Movimiento Browniano

Cuando una partícula de tamaño mesoscópico o coloidal (entre 10 nm y 10  $\mu\text{m}$ ), se encuentra inmersa en un líquido o gas en equilibrio térmico, sobre ella actúan colisiones ( $\sim 10^{21}$  por segundo), debidas a las moléculas y/o átomos del medio [16]. En ausencia de fuerzas externas, el movimiento incesante de las moléculas del fluido hacen que la macropartícula se mueva con un movimiento irregular y sin ninguna dirección preferencial. En cualquier instante de tiempo, la fuerza que actúa sobre la partícula, está dada por la integral de los gradientes de densidad instantáneos del solvente que se producen en la superficie de la partícula. Esta fuerza, debida a las fluctuaciones térmicas del solvente, tiene un caracter aleatorio tanto en dirección como en magnitud.

El movimiento browniano fue descrito por primera vez en el año 1828 por el botánico inglés Robert Brown. En sus investigaciones sobre el polen de diferentes plantas, observó que éste se dispersaba en una gran cantidad de partículas pequeñas, las cuales se percibían con un movimiento ininterumpido e irregular. Varios científicos trataron de dar una explicación a este fenómeno. Sin embargo, la explicación fue dada por A. Einstein utilizando la teoría cinético molecular del calor [41]. En su modelo consideró que el equilibrio dinámico de una partícula coloidal es causado por dos fuerzas de dirección opuesta. La primera es debida a la presión osmótica que actúa sobre la partícula y la segunda es originada por la agitación térmica del solvente. Con este modelo se encontró que para partículas esféricas el coeficiente de difusión libre de partículas brownianas está dado por la relación

$$D_0 = \frac{k_B T}{\xi_0}, \quad (4.1)$$

donde  $\xi_0$  es la fricción que siente la partícula en el medio en el que se encuentra. Para una esfera de diámetro  $\sigma$  en un fluido de viscosidad de corte  $\eta$ ,  $\xi_0$  está dado por  $\xi_0 = 3\pi\eta\sigma$ . Además encontró que el movimiento de una macropartícula como la observada por Brown está descrito por la siguiente ecuación de difusión

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_0 \nabla^2 n(\mathbf{r}, t). \quad (4.2)$$

donde  $n(\mathbf{r}, t)$  es la probabilidad de encontrar una partícula en la posición  $\mathbf{r}$  al tiempo  $t$  y  $D_0$  es el coeficiente de difusión libre de las partículas brownianas.

Si resolvemos la ecuación (4.2) para una partícula que al tiempo  $t = 0$  se encuentra en el origen ( $\mathbf{r} = 0$ ), es decir  $n(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$ , se obtiene que  $n(\mathbf{r}, t)$  esta dada por,

$$n(r, t) = \frac{\exp\left(-\frac{r^2}{4D_0t}\right)}{(4\pi D_0t)^{\frac{3}{2}}}. \quad (4.3)$$

Esta probabilidad es una distribución gaussiana centrada alrededor del origen. Esto indica que conforme transcurre el tiempo es menos probable encontrar a la partícula en el origen. Otro resultado importante que Einstein halló, fué que el desplazamiento cuadrático medio  $W(t)$  de una partícula browniana en el bulto está dado por la siguiente expresión,

$$W(t) = D_0t \quad (4.4)$$

la cual fué comprobada experimentalmente por Perrin en 1914.

Cabe señalar que estos resultados son válidos cuando la concentración de partículas brownianas es muy baja, de tal forma que las interacciones entre ellas es despreciable. Cuando se tiene un sistema de partículas a una concentración finita, surgen una variedad de fenómenos interesantes y complejos. Las interacciones inducen un orden local promedio en el sistema, y surge también lo que se conoce como movimiento colectivo, el cual se estudiará más adelante en este trabajo.

## 4.2 Escalas de tiempo

Es importante, para lo que resta de este trabajo, hacer una clasificación de las diferentes escalas de tiempo relevantes en la descripción de fenómenos dinámicos en una suspensión coloidal. Estos tiempos característicos están relacionados a las diferentes fuerzas que actúan sobre las partículas. En un sistema compuesto por partículas rígidas dentro de un solvente, existen tres

clases de fuerzas. La primera es la fuerza estocástica que surge de las colisiones de las moléculas térmicamente agitadas con las macropartículas. Esta fuerza da lugar a rápidas fluctuaciones en la velocidad de la macropartícula cuyo tiempo característico de fluctuación está dado por [1],

$$\tau_B = \frac{M}{\xi_0}, \quad (4.5)$$

donde  $M$  es la masa de la macropartícula y  $\xi_0$  el coeficiente de fricción de partícula libre.

Para una suspensión infinitamente diluida,  $\tau_B$  define la única escala de tiempo relevante para la descripción del sistema. Sin embargo, para concentraciones finitas las partículas sienten a sus vecinas a través de las interacciones directas y de las interacciones hidrodinámicas. La fuerza coulombica apantallada entre partículas cargadas o la interacción de esfera dura para partículas sin carga, son ejemplos de fuerzas directas. El tiempo característico de las interacciones directas  $\tau_I$ , es mucho más grande que  $\tau_B$  ya que  $\tau_I$  es una medida del tiempo requerido para un cambio cuantificable en la configuración de las partículas debido a su movimiento difusivo. Una estimación de este tiempo está dado como

$$\tau_I = \frac{l^2}{D_0}, \quad (4.6)$$

donde  $l$  es la distancia media entre partículas. En un sistema debilmente interactuante,  $\tau_I$  se puede definir como la duración de una colisión entre partículas. Podemos ahora definir un régimen o escala de tiempos cortos,  $\tau_c$ , mediante la relación,  $\tau_B \ll \tau_c \ll \tau_I$ . En esta escala de tiempos las partículas se mueven sólo una fracción de su tamaño pero ya experimentaron un número muy grande de cambios en sus momentos, con lo cual las fluctuaciones en los momentos ya se relajaron debido a la acción del solvente. En este régimen de tiempos el movimiento coloidal es difusivo. También se define una escala de tiempos largos, mediante la condición  $\tau_l \gg \tau_I$ . En esta escala de tiempos la partícula se difunde varias veces  $l$ . Una escala intermedia entre estos dos regimenes de tiempos se le conoce como régimen de tiempos intermedios y se define como  $\tau_c < \tau < \tau_l$ . En lo que resta del trabajo se hablará frecuentemente de tiempos cortos y largos.

La tercera clase de interacción, es la interacción hidrodinámica. Ésta surge por el acoplamiento entre los movimientos de las partículas mediado por el solvente, a través de los flujos que inducen ellas mismas. El tiempo asociado con estas interacciones, está dado de la siguiente manera [42],

$$\tau_H \approx \frac{\rho l^2}{\eta} \quad (1.7)$$

siendo  $\rho$  la densidad del solvente. Así,  $\tau_H$  es el tiempo requerido para que una onda transversal del solvente viaje una distancia típica ( $l$ ) entre partículas. Con el objeto de tener una noción de los ordenes de magnitud de las escalas de tiempo, consideremos el caso de una partícula de latex en agua, con las siguientes características: diámetro  $\sigma = 1 \mu m$ , temperatura  $T = 293K$  ( $20^\circ C$ ), viscosidad de corte del agua  $\eta = 1.002 \cdot 10^{-3} Kg/ms$ , y densidad de la partícula  $\rho = 1.05 \cdot 10^3 Kg/m^3$ . En este caso se tiene que,  $\tau_B = 5.5 \cdot 10^{-8} s$ ,  $\tau_I = 0.58 s$ ,  $\tau_H = 1.05 \cdot 10^{-6} s$  (tomando  $l = \sigma$ ). Para un sistema muy diluido en el bulto, las interacciones hidrodinámicas pueden ser despreciadas. Sin embargo, para sistemas confinados a concentraciones finitas, como es el caso de los sistemas que se estudian en este trabajo, las interacciones hidrodinámicas juegan un papel muy importante.

### 4.3 Ecuación de Ackerson

La descripción microscópica más completa en un sistema coloidal, se obtiene al resolver la ecuación de Liouville para la densidad de probabilidad  $f^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, \mathbf{t})$ . Donde  $\mathbf{r}^N$  y  $\mathbf{p}^N$  son las  $3N$  coordenadas y  $3N$  momentos de todas las partículas coloidales y moléculas del solvente. De esta forma,  $f^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, \mathbf{t}) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$  es la probabilidad de que al tiempo  $t$ , la  $i$ -ésima partícula se encuentre en el elemento de volumen  $(d\mathbf{r}_i, d\mathbf{p}_i)$  con coordenadas  $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ . Sin embargo, la diferencia en tamaño de las macropartículas y las moléculas del medio impone una separación en la escala temporal de los procesos dinámicos. Si estamos interesados únicamente en la descripción de las partículas coloidales, entonces se debe realizar una contracción en la ecuación de Liouville, integrando sobre todos los momentos y coordenadas de las moléculas del solvente. De esta forma, lo que se obtiene es la ecuación de Focker-Planck para la densidad de probabilidad reducida, que denotaremos

por  $P(R^M, P^M, t)$  ( $M$  es el número total de macropartículas). En la sección anterior, vimos que el cambio en los momentos de las partículas debido a las colisiones con las moléculas del solvente, tienen un tiempo característico igual a  $\tau_B$ . Así, si nos restringimos a una escala temporal  $\tau \gg \tau_B$ , esto nos permite hacer una contracción de la descripción y considerar únicamente la configuración de coordenadas espaciales para tiempos  $t$  y distancias  $\Delta R$  mucho más grandes que  $\tau_B$  y  $(D^0 \tau_B)^{1/2}$ , respectivamente. Bajo estas condiciones la dinámica está descrita por la ecuación generalizada de Smoluchowski.

Como se vió anteriormente, la ec. 4.3 es la solución de la ecuación de difusión para partículas brownianas no interactuantes. Una generalización a la ecuación de difusión libre para  $N$  partículas brownianas interactuantes se puede obtener por varios caminos. Dicha ecuación se ha derivado partiendo de la ecuación de Focker-Planck o bien siguiendo la derivación fenomenológica dada por Zwanzig [1], la cual está basada en la ecuación de continuidad para  $N$  partículas brownianas, con lo cual se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} P(R^N, t) = \Theta(R^N) P(R^N, t), \quad (4.8)$$

donde  $\Theta(R^N)$  es el operador diferencial de Smoluchowski dado por:

$$\Theta(R^N) = \sum_{i,j=1}^N \nabla_i \cdot D_{ij}(R^N) \cdot [\nabla_j + \frac{1}{k_B T} \nabla_j U(R^N)], \quad (4.9)$$

donde  $D_{ij}(R^N)$  son los tensores de difusión y representan las IH entre partículas, y  $U(R^N)$  es el potencial total de interacción entre partículas. Cuando dichas interacciones son ignoradas  $D_{ij} = \delta_{ij} D_0$ . La función  $P(R^N, t)$  es la probabilidad de encontrar  $N$  partículas Brownianas en la configuración  $R^N$  al tiempo  $t$  dadas las posiciones iniciales  $R_0^N$  al tiempo  $t = 0$ . La solución formal de la ecuación generalizada de Smoluchowski está dada por,

$$P(R^N, R_0^N, 0) = \exp(\Theta t) \delta(R^N - R_0^N). \quad (4.10)$$

Otra forma de describir la dinámica dada por la ecuación generalizada de Smoluchowski es a través de la ecuación de Ackerson [43]. Ackerson haciendo

uso de la técnica de operadores de proyección, derivó una ecuación de evolución temporal para el factor dinámico de estructura  $F(k, t)$ . Esta cantidad es la función de correlación temporal de las fluctuaciones de longitud de onda  $\lambda = 2\pi/k$ , de la concentración local de partículas dada por,

$$F(k, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_j(t))] \right\rangle, \quad (4.11)$$

la cual obedece la ecuación de evolución,

$$\frac{\partial F(k, t)}{\partial t} = -k^2 D_c(k) F(k, t) + \int_0^t du M(k, t-u) \frac{F(k, u)}{S(k)}, \quad (4.12)$$

donde  $t \gg \tau_B$ . Ahora la dificultad de aplicar el operador  $\Theta$  un número infinito de veces se incluye en el término  $M(k, t)$ . Veamos que significa cada cantidad. Cuando  $t = 0$ ,  $F(k, t = 0) = S(k)$ , donde  $S(k)$  es la transformada de Fourier de la función de correlación radial  $g(r)$  que ya se discutió anteriormente.

Si conocemos el potencial de interacción, entonces podemos obtener  $S(k)$ , ya sea mediante simulación por computadora o bien utilizando ecuaciones integrales. Entonces para conocer la evolución temporal de las correlaciones de acuerdo a la ec. 4.12, necesitamos conocer las cantidades  $D_c(k)$  y  $M(k, t)$ . A  $D_c(k)$  se le denomina coeficiente de difusión colectivo de tiempos cortos. Una propiedad muy importante de  $D_c(k)$  es que puede ser expresado como la razón de dos cantidades,  $H(k)$  y  $S(k)$ , es decir,  $D_c(k) = H(k)/S(k)$ . La primera describe los efectos de las interacciones hidrodinámicas y se conoce como función hidrodinámica. Para sistemas en el bulto  $H(k)$  está dada por,

$$H(k) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i,j}^N \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{D}_{ij}(R^N) \cdot \hat{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] \right\rangle. \quad (4.13)$$

Esta función contiene el efecto del promedio configuracional de las III en la dinámica de tiempos cortos. En esta expresión aparecen los tensores de difusión  $D_{ij}(R^N)$ , mismos que aparecen en el operador de Smoluchowski. Entonces, para conocer  $H(k)$  necesitamos conocer los tensores de difusión.

$F(k, t)$  obedece una ecuación no local en el tiempo, es decir, la dinámica que describe al tiempo  $t$  depende de la dinámica a tiempos anteriores. Esta dependencia está contenida en el núcleo  $M(k, t)$  llamado función de memoria. En la ec. 4.12  $k^2 D_c(k)$  da la razón de cambio para  $F(k, t)$  debido únicamente a la variable conservada del sistema  $n_k(t)$ . Donde  $n_k(t)$  es la transformada de Fourier de la concentración local de partículas  $n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(\mathbf{t})]$  (aquí la suma corre sobre todas las partículas). Por otra parte, la razón adicional de cambio de  $F(k, t)$  se debe a las variables rápidas de las partículas que están contenidas en  $M(k, t)$ , con lo cual se espera que esta función se relaje más rápido que  $F(k, t)$ . Una expresión similar a la ec. 4.12 se obtiene al considerar la dinámica de autodifusión, en la cual se miden propiedades promedio del movimiento browniano de partículas individuales, en este caso,

$$\frac{\partial F_s(k, t)}{\partial t} = -k^2 D_s^s F_s(k, t) + \int_0^t du M_s(k, t - u) F_s(k, u). \quad (4.14)$$

donde  $F_s(k, t)$  resulta de tomar  $i = j$  en la ecuación 4.11. Por otra parte, al tomar  $i \neq j$ , se obtiene  $F_d(k, t)$  que describe la dinámica de las correlaciones entre diferentes partículas. Así, se tiene que el factor dinámico de estructura se puede separar en sus partes auto y distinta, es decir,  $F(k, t) = F_s(k, t) + F_d(k, t)$ . En el caso de autodifusión,  $H(k)$  involucra únicamente un promedio en el ensamble con  $i = j$  (ec. 4.13) y se reduce a  $D_s^s$ , cantidad conocida como coeficiente de autodifusión de tiempos cortos. dado por la pendiente inicial del desplazamiento cuadrático medio  $W(t)$ , es decir,  $D_s^s = \lim_{t \rightarrow 0} W(t)/t$ .

Las suspensiones coloidales en el bulto se han estudiado por más de dos décadas. Las ecuaciones 4.8 a 4.14 han sido el punto de partida para llegar al entendimiento de muchos procesos dinámicos [1,7,22,44,45]. Una área de investigación muy activa es la de las interacciones hidrodinámicas [8,22,44] ya que están presentes en cualquier fluido complejo y determinan muchas propiedades de una suspensión coloidal. También los estudios se han enfocado a estudiar propiedades dinámicas a diferentes escalas de tiempo. En el régimen de tiempos cortos ( $\tau_B \ll t \ll \tau_I$ ) el término de la integral en las ecuaciones 4.12 y 4.14 se puede despreciar. Entonces  $F(k, t)$  y  $F_s(k, t)$  tienen un decaimiento exponencial en el tiempo, determinado por  $H(k)$  y  $D_s^s$  respectivamente. Para tiempos largos es necesario incluir el término de memoria, para el cual en muy pocos casos su solución es relativamente simple [45]. Por

otro lado existe menos información del comportamiento de estas propiedades dinámicas para suspensiones coloidales confinadas. Esto se debe a la complejidad adicional debido a la presencia de las fronteras. En este trabajo se investigan experimentalmente varias propiedades dinámicas que aparecen en la ecuación de Ackerson para el caso de suspensiones coloidales confinadas entre dos placas de vidrio.

#### 4.4 Interacciones hidrodinámicas

Partículas coloidales inmersas en un fluido generan flujos de largo alcance conforme se mueven, y similarmente su movimiento es afectado por los flujos que provocan las partículas vecinas. Así, generando y reaccionando a la velocidad local del fluido, las partículas coloidales experimentan IH con sus vecinas y las paredes del contenedor. A pesar de que este tipo de interacción está presente prácticamente en cualquier fluido complejo y que juega un papel relevante en los procesos dinámicos y de transporte, tales interacciones aún están lejos de entenderse completamente. Esto se debe a la complejidad que implica el describir el acoplamiento hidrodinámico entre muchas partículas, y entre éstas y las fronteras. Diferentes esquemas teóricos se han desarrollado para entender las interacciones hidrodinámicas entre partículas coloidales en el bulto o confinadas en distintas geometrías. Como se mencionó anteriormente, hasta ahora la teoría más exitosa que describe las IH para un sistema de esferas duras en el bulto es la teoría desarrollada por Beenakker y Mazur [22]. En un trabajo reciente, Riese *et al* [8], mostraron que al incluir un apantallamiento en las IH en la teoría de Beenakker y Mazur está puede describir correctamente las IH para coloides cargados.

La influencia de las IH se espera que sean más fuertes para el caso confinado que para el caso de una suspensión en el bulto, debido a que adicionalmente las partículas interactúan hidrodinámicamente entre ellas vía las paredes que las confinan. Así, una descripción completa de la dinámica de un sistema de muchos cuerpos necesita como ingrediente fundamental el efecto de las IH. Sin embargo, debido a lo complejo del problema, existe muy poco trabajo teórico en este campo. Por ejemplo, Lobry y Ostrowsky [26] usaron el método de reflexión para estudiar el caso de una partícula coloidal confinada entre dos

placas. El método de reflexión considera el número infinito de reflexiones de los flujos hidrodinámicos entre las dos paredes. Estos autores calcularon el promedio del coeficiente de difusión en la dirección perpendicular a las placas, y sus resultados concuerdan con los obtenidos por medio de Dispersión Dinámica de Luz. En otro ejemplo, Dufresne *et al* [27] estudiaron el acoplamiento hidrodinámico entre dos partículas cerca de una pared. Ellos usan el método de imágenes, el cual consiste en colocar las imágenes apropiadas para que la velocidad del fluido sea nula sobre la superficie de la pared. En este caso, cada partícula interactúa con su imagen, con la partícula vecina y con la imagen de la partícula vecina. Quizá el caso más completo es el estudiado por Peshe y Nägele [49], ellos usan la dinámica stokesiana para abordar el problema de un fluido coloidal bidimensional confinado entre dos paredes, haciendo una superposición lineal para tomar en cuenta las dos paredes.

El movimiento entre partículas distantes depende de las IH y como consecuencia la dinámica de cada partícula depende de la configuración de todas las demás. Esta dependencia se calcula aplicando la generalización de Batchelor al argumento clásico de Einstein: La probabilidad de encontrar  $N$  partículas en equilibrio en una configuración  $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  depende de la interacción  $\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  a través de la distribución de Boltzmann,  $P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \exp(-\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/(k_B T))$ . La fuerza correspondiente  $-\nabla\phi = k_B T \nabla P/P$  ocasiona una probabilidad de flujo  $\nabla\phi = k_B T \mathbf{b} \nabla P$ , donde  $\mathbf{b}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  es el tensor de movilidad. El sistema alcanza el equilibrio cuando el flujo causado por la interacción está balanceado por el flujo difusivo  $-\mathbf{D} \nabla P$ . Con esto se tiene que el tensor de difusión para  $N$  partículas está dado por  $\mathbf{D} = k_B T \mathbf{b}$ . Los elementos  $D_{i\alpha, j\beta}$  de  $\mathbf{D}$  para una separación inicial  $r_{ij}$  entre partículas están dados por,

$$\langle \Delta r_{i\alpha}(\tau) \Delta r_{j\beta}(\tau) \rangle = 2D_{i\alpha, j\beta} \tau, \quad (4.15)$$

donde  $i, j$  se refiere a las partículas y  $\alpha, \beta$  se refiere a las distintas componentes de los desplazamientos. Entonces,  $D_{i\alpha, j\beta}$  describe el acoplamiento hidrodinámico de la  $i$ -ésima partícula en la dirección  $\alpha$  con la  $j$ -ésima partícula en la dirección  $\beta$ . Los tensores de difusión son las cantidades más fundamentales que describen el acoplamiento hidrodinámico entre partículas. Aquí,  $\tau$  está restringido a tiempos cortos donde  $\langle \Delta r_{i\alpha}(\tau) \Delta r_{j\beta}(\tau) \rangle$  es una función lineal del tiempo. Estas cantidades, por lo general, están dadas como series

de potencias del inverso de la distancia de separación entre partículas, debido a que a distancias suficientemente grandes ( $r > 10\sigma$ ) el efecto de las IH es despreciable.

Las interacciones hidrodinámicas se pueden describir a través de las ecuaciones de Navier-Stokes [42], las cuales están basadas en la mecánica del continuo y se obtienen aplicando el principio de conservación de momento y de masa. Para un fluido incompresible con velocidad  $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ , presión  $p(\mathbf{r}, t)$ , densidad  $\rho$  y viscosidad de corte  $\eta$  se tiene que dichas ecuaciones están dadas por,

$$\eta\nabla^2\mathbf{V} - \nabla p = \rho\left[\frac{\partial\mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\cdot\nabla)\mathbf{V}\right]; \quad \nabla\cdot\mathbf{V} = 0. \quad (4.16)$$

La primera ecuación es la segunda ley de Newton para un fluido viscoso, mientras que la segunda es la condición de incompresibilidad del fluido. Estas ecuaciones se pueden simplificar en algunos casos, por ejemplo, consideremos un objeto de tamaño  $L$  que se mueve con una velocidad típica  $v$ . Ahora, rescalamos las variables de la siguiente manera,

$$x = x'L, \quad y = y'L, \quad z = z'L, \quad (4.17)$$

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}'v, \quad (4.18)$$

$$t = t'L/v. \quad (4.19)$$

Entonces, suprimiendo las primas, la ec. 4.16 se reduce a,

$$\nabla^2\mathbf{V} - \nabla p = Re\left[\frac{\partial\mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\cdot\nabla)\mathbf{V}\right]; \quad \nabla\cdot\mathbf{V} = 0, \quad (4.20)$$

donde la presión fue rescalada como  $p' = Lp/(\eta v)$  y  $Re = \frac{\rho v L}{\eta}$  es conocido como número de Reynolds. De la ec. 4.20 vemos que  $Re$  es el cociente entre las fuerzas viscosas e inerciales. Por ejemplo, para una esfera de  $1\mu\text{m}$  de diámetro ( $L = \sigma$ ) moviéndose en agua a una velocidad de  $1\mu\text{m}/\text{seg}$ ,  $Re \approx$

$10^{-3}$  [42]. Así, para sistemas coloidales en equilibrio las fuerzas viscosas predominan sobre las inerciales con lo cual el número de Reynolds es muy pequeño. En estas condiciones las ecuaciones de Navier-Stokes se reducen a las ecuaciones linealizadas independientes del tiempo,

$$-\nabla^2 \mathbf{V} + \nabla p = 0; \quad \nabla \cdot \mathbf{V} = 0. \quad (4.21)$$

Con estas ecuaciones se puede calcular la fuerza que actúa sobre una macroesfera de radio  $a$  en reposo, si el fluido circundante tiene una velocidad  $\mathbf{U}_0$  en infinito [50]. Si la velocidad del fluido es cero en la superficie de la esfera, se obtiene para la fuerza,

$$\mathbf{F} = 6\pi\eta a \mathbf{U}_0 \quad (4.22)$$

lo cual define un coeficiente de fricción para una partícula libre  $\zeta^0 = 6\pi\eta a$  de radio  $a$ . Consideremos ahora un sistema de  $N$  macropartículas esféricas que se mueven con velocidades  $\mathbf{V}_k$  en el fluido. Cada una induce un campo de velocidades en el fluido el cual actúa sobre las otras macropartículas. Como una generalización de la ecuación 4.22 se tiene que sobre la esfera  $i$  se ejerce una fuerza,

$$\mathbf{F}_i = \sum_{k=1}^N \zeta_{ik} \cdot \mathbf{V}_k. \quad (4.23)$$

Esta ecuación define  $N^2$  tensores de fricción  $\zeta_{ik}$  que dependen de las posiciones de todas las  $N$  partículas. Estos tensores de fricción están relacionados con  $N^2$  tensores de difusión por,

$$\sum_k \zeta_{ik} \cdot \mathbf{D}_{kj} = k_B T \delta_{ij} \quad (4.24)$$

o

$$\sum_{\gamma} \sum_k \zeta_{ik}^{\alpha\gamma} D_{kj}^{\gamma\beta} = k_B T \delta^{\alpha\beta} \delta_{ij}, \quad (4.25)$$

donde los superíndices denotan las componentes cartesianas. La determinación de  $\mathbf{D}_{ik}$  es un problema hidrodinámico de  $N$  cuerpos muy complicado. Por lo tanto, usualmente la gente se restringe al cálculo explícito de sistemas con bajas concentraciones, en los cuales  $\mathbf{D}_{ik}$  puede ser aproximado por las interacciones hidrodinámicas entre pares de partículas. Ahora se ilustrará el problema de 2 cuerpos en un sistema tridimensional [50]. Para esto, supongamos dos esferas A y B de radio  $a$  que pueden girar libremente en un fluido viscoso e incompresible. Sus velocidades están dadas por,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V}_A \\ \mathbf{V}_B \end{pmatrix} = \beta \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{AA} & \mathbf{D}_{AB} \\ \mathbf{D}_{BA} & \mathbf{D}_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{F}_A \\ \mathbf{F}_B \end{pmatrix},$$

Si la fuerza  $\mathbf{F}_A$  actúa sobre A y  $\mathbf{F}_B = 0$ , la velocidad, en la aproximación de orden cero, de la esfera A es

$$\mathbf{V}_{A0} = \beta D_0 \mathbf{F}_{A0}. \quad (4.26)$$

Ahora, la esfera A con velocidad  $\mathbf{V}_{A0}$  induce un campo de velocidades  $\mathbf{U}_{A0}$  sobre el fluido, el cual está dado por la solución de Stokes,

$$\mathbf{U}_{A0} = \left[ \frac{3}{4} \frac{a}{r'_A} \left( 1 + \frac{\mathbf{r}'_A : \mathbf{r}'_A}{r'^2_A} \right) + \frac{1}{4} \frac{a^3}{4r'^3_A} \left( 1 - 3 \frac{\mathbf{r}'_A : \mathbf{r}'_A}{r'^2_A} \right) \right] \frac{\mathbf{F}_{A0}}{6\pi\eta a} \quad (4.27)$$

donde  $\mathbf{r}'_A = \mathbf{r} - \mathbf{r}_A$ . Debido a que  $\mathbf{F}_B = 0$ , en la aproximación de orden cero la esfera B se encuentra en reposo. Pero en la de primer orden, siente el campo de velocidades del fluido  $\mathbf{U}_{A0}$  y se mueve de tal forma que no ejerce fuerza alguna sobre el fluido. Esta velocidad está dada por

$$\mathbf{U}_{B1} = \mathbf{U}_{A0}(\mathbf{r}_B) + \frac{1}{6} a^2 \nabla^2 \mathbf{U}_{A0}(\mathbf{r}_B). \quad (4.28)$$

A esta ecuación se le conoce como primera ley de Faxén, introducida en 1922, la cual relaciona la velocidad de la esfera  $\mathbf{U}_{B1}$  con las fuerzas y flujos que experimenta (en la ec. 4.28 le falta el término  $\mathbf{F}_{ext}/6\pi\eta a$ , que significa la contribución de una fuerza externa). Si no hay fuerzas externas sobre la esfera, y

si los gradientes de presión son pequeños alrededor de la partícula, entonces únicamente el primer término es importante y la partícula es arrastrada por el fluido. En el siguiente orden de aproximación, un campo adicional de velocidades  $\mathbf{U}_{B1}(\mathbf{r})$  se crea por la esfera B el cual a su vez actúa sobre la esfera A. Por otra parte, la esfera A se mueve con una velocidad adicional  $\mathbf{V}_{A2}$ , la cual es determinada con la condición de que no ejerce una fuerza sobre el fluido. Procediendo de esta manera, se suman los diferentes campos de velocidades en las diferentes aproximaciones con lo cual se obtiene

$$\mathbf{V}_A = \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{V}_{A,2j}; \quad \mathbf{V}_B = \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{V}_{B,2j+1}. \quad (4.29)$$

Una expresión similar se tiene para las fuerzas sobre las esferas y al sustituirse ambas expresiones en la ecuación matricial entre las velocidades y las fuerzas, se puede resolver para los tensores de difusión. Si consideramos dos esferas idénticas de radio  $a$ , con condiciones a la frontera “stick”, es decir, donde la velocidad del fluido es cero sobre la superficie de la esfera, los tensores de difusión son,

$$\mathbf{D}_{AA} = \mathbf{D}_{BB} = D_0[1 + h_1(x)\mathbf{P} + h_2(x)(1 - \mathbf{P})], \quad (4.30)$$

$$\mathbf{D}_{AB} = \mathbf{D}_{BA} = D_0[h_3(x)\mathbf{P} + h_4(x)(1 - \mathbf{P})], \quad (4.31)$$

donde las funciones  $h_i(x)$ , hasta orden  $O(x^7)$ , están dadas por,

$$h_1(x) = -\frac{15}{14}x^4 + \frac{11}{128}x^6, \quad (4.32)$$

$$h_2(x) = \frac{17}{1024}x^6, \quad (4.33)$$

$$h_3(x) = \frac{3}{4}x - \frac{1}{8}x^3 + \frac{75}{512}x^5, \quad (4.34)$$

$$h_4(x) = \frac{3}{8}x + \frac{1}{16}x^3, \quad (4.35)$$

donde  $x = \frac{2a}{r_{AB}}$ , con  $r_{AB} = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|$ . El tensor  $\mathbf{P}$  esta dado por

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{r}_{AB}\mathbf{r}_{AB}}{r_{AB}^2}. \quad (4.36)$$

Rescribiendo la ec. 4.31  $\mathbf{D}_{AB}$  en terminos de  $r_{AB}$ , se obtiene

$$\mathbf{D}_{AB} = D_0 \left\{ \frac{3a}{4r_{AB}}[\mathbf{1} + \mathbf{P}] + \frac{a^3}{2r_{AB}^3}[\mathbf{1} - \mathbf{P}] + \frac{75a^7}{2r_{AB}^7}\mathbf{P} \right\} \quad (4.37)$$

Como caso particular, consideremos el límite  $x \rightarrow 0$ , correspondiente a separaciones grandes entre partículas. En este límite,

$$\mathbf{D}_{AA} = D_0\mathbf{1}, \quad (4.38)$$

$$\mathbf{D}_{AB} = D_0 \frac{3}{4} \frac{a}{r_{AB}} (\mathbf{1} + \mathbf{P}). \quad (4.39)$$

En este caso, la difusión de A no se modifica por la presencia de B, es decir, el campo de velocidades del fluido creado por el movimiento de A no se refleja a la partícula A en esta aproximación. Esta expresión para los tensores de difusión es conocida como aproximación de Oseen. Así, la interacción hidrodinámica entre dos partículas aisladas es de largo alcance, ya que los tensores decaen con el inverso de la distancia de separación entre partículas.

El comportamiento de las IH en sistemas confinados puede cambiar drásticamente con respecto a lo que ocurre en el bulto. Esto ocurre para un sistema de partículas coloidales confinadas en un canal unidimensional [51]. En este caso, un estudio teórico y experimental muestra un decaimiento exponencial para los tensores de difusión a lo largo del canal como consecuencia de un fuerte apantallamiento en las interacciones hidrodinámicas. En este caso las interacciones de dos cuerpos son dominantes inclusive a grandes concentraciones.

En el caso cuasi-dos-dimensional se espera también que las paredes tengan un fuerte efecto en las IH entre partículas. Precisamente, el objetivo en lo que resta de esta sección es mostrar el comportamiento de los tensores de difusión para un sistema cuasi-dos-dimensional. Simplificaremos el problema midiendo el acoplamiento hidrodinámico efectivo entre cada par de partículas para un sistema coloidal cuasi-dos-dimensional. En estos sistemas las partículas tienen dos modos independientes de movimiento,  $\Delta x$  y  $\Delta y$ . Donde  $\Delta x = x(t) - x(0)$  y  $\Delta y = y(t) - y(0)$  y  $t$  se restringe al límite de tiempos cortos de tal manera que no ocurre un cambio significativo en la configuración del sistema. Así, el acoplamiento entre dos partículas está dado por 4 modos de acuerdo a la ec. 4.15. Si consideramos una partícula en el origen y otra a una distancia  $\vec{r}$  al tiempo  $t = 0$ , las cuales realizan los desplazamientos  $\Delta \mathbf{r}_1 = \Delta x_1 \hat{x} + \Delta y_1 \hat{y}$  y  $\Delta \mathbf{r}_2 = \Delta x_2 \hat{x} + \Delta y_2 \hat{y}$  (ver fig. 4.1). Promediando sobre todos los pares de partículas, los cuatro modos de acoplamiento son:  $\langle \Delta x_1 \Delta x_2 \rangle$ ,  $\langle \Delta x_1 \Delta y_2 \rangle$ ,  $\langle \Delta y_1 \Delta x_2 \rangle$  y  $\langle \Delta y_1 \Delta y_2 \rangle$ . En la fig. 4.1 se ilustra la descomposición de los desplazamientos en sus componentes  $x$  y  $y$  de dos partículas. Éste procedimiento se realiza para todos los pares de partículas sin importar que haya partículas en medio, lo cual lleva a una interacción efectiva de dos partículas. Otra forma equivalente para medir los tensores es descomponer las trayectorias de las dos partículas en la parte perpendicular y paralela del movimiento colectivo,  $\Delta \vec{\rho} = \Delta \vec{r}_1 + \Delta \vec{r}_2 = \Delta \vec{\rho}_\perp + \Delta \vec{r}_\parallel$  y movimiento relativo  $\Delta \vec{r} = \Delta \vec{r}_1 - \Delta \vec{r}_2 = \Delta \vec{r}_\perp + \Delta \vec{r}_\parallel$ , respecto al vector de separación inicial entre las dos partículas. Con esto se obtienen cuatro modos de movimiento para cada separación  $r$  entre partículas, los cuales están dados por  $\langle \Delta \vec{\rho}_\perp^2 \rangle$ ,  $\langle \Delta \vec{\rho}_\parallel^2 \rangle$ ,  $\langle \Delta \vec{r}_\perp^2 \rangle$  y  $\langle \Delta \vec{r}_\parallel^2 \rangle$ . En este caso lo que se mide son los coeficientes de difusión efectivos del centro de masa en las direcciones paralela y perpendicular y los coeficientes de difusión relativos también en las direcciones paralela y perpendicular respecto al vector de separación inicial entre las dos partículas. En este caso los coeficientes de difusión  $D_c(r)$  asociados con cada modo de movimiento  $\psi^i$  se obtienen entonces de,

$$\langle \Delta \psi^i{}^2 \rangle = 2D_c(r)t, \quad (4.10)$$

donde el paréntesis angular significa un promedio en un ensamble de equilibrio. A distancias lo suficientemente grandes, donde las partículas ya no interactúan  $D_c(r)$  se reduce a  $2D_s^S$ , donde  $D_s^S$  es el coeficiente de autodi-

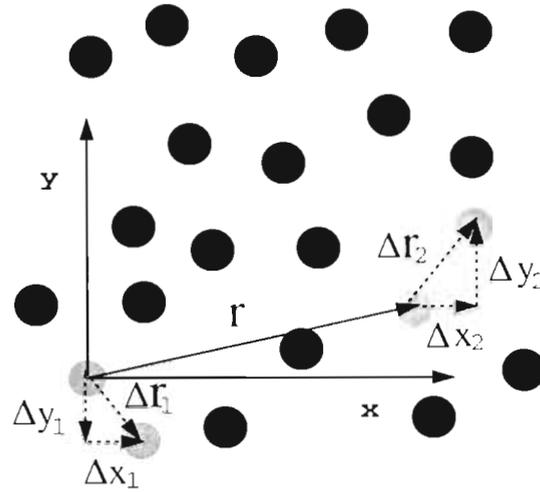


Figura 4.1: Descomposición de los desplazamientos de dos partículas separadas una distancia inicial  $r$ , con los cuales se construyen los cuatro modos de movimiento efectivo entre dos partículas.

fusión de tiempos cortos. Con el objeto de tener un punto de referencia regresamos a la ecuación 4.39. Al diagonalizar esta ecuación se obtienen los siguientes modos de difusión,

$$\frac{D_{\parallel}^{C,R}}{2D_0}(r) = 1 \pm \frac{3a}{2r} \mp \frac{a^3}{r^3} \pm \frac{15a^4}{4r^4} + O(r^{-6}) \quad (4.11)$$

y

$$\frac{D_{\perp}^{C,R}}{2D_0}(r) = 1 \pm \frac{3a}{4r} \pm \frac{a^3}{2r^3} + O(r^{-6}) \quad (4.12)$$

donde el signo superior se aplica a los modos colectivos y el inferior a los relativos. Entonces los coeficientes de difusión colectivos se incrementan por interacciones hidrodinámicas debido a que el fluido desplazado por una partícula empuja a la otra. Por otra parte, los coeficientes de difusión relativos se suprimen por la necesidad de transportar fluido hacia adentro y hacia afuera del espacio entre las dos partículas. Estas expresiones son válidas para dos partículas aisladas que se encuentran separadas una distancia  $r > 2.5a$  [52]. Como ya se había mencionado anteriormente, el considerar la presencia de una pared cerca de dos partículas aisladas complica significativamente el problema, en este caso los coeficientes de difusión están dados por [27].

$$D_{\perp}^{C.R}/2D_0 = 1 - 9/32(\sigma/h) \pm 3/8(\sigma/r)[1 - \frac{1 + (3/2)\eta}{(1 + \eta)^{3/2}}] \quad (4.43)$$

y

$$D_{\parallel}^{C.R}/2D_0 = 1 - 9/32(\sigma/h) \pm 3/4(\sigma/r)[1 - \frac{1 + \eta + (3/2)\eta^2}{(1 + \eta)^{5/2}}] \quad (4.44)$$

donde  $\eta = 4h^2/r^2$  y  $h$  la distancia de separación de las dos partículas a la pared. Debe notarse que esta expresión es considerablemente más compleja que la expresión para dos partículas en el bulto. La derivación de una expresión para los tensores de difusión en el caso de  $N$  partículas y dos paredes requiere tomar en cuenta las IH entre las  $N$  partículas y entre éstas y las paredes, lo cual es una tarea mucho más compleja que el caso de dos partículas. En el presente trabajo, se aborda este problema experimentalmente.

En la fig. 4.2 se presentan los resultados experimentales para los coeficientes de difusión medidos de acuerdo con la ec. 4.40. En la práctica, los coeficientes de difusión se extraen de un ajuste lineal usando los primeros puntos experimentales de los correspondientes desplazamientos cuadráticos medios (0.2 seg.). El sistema tiene las siguientes características:  $\phi_a = 0.23$ ,  $\sigma = 2.04 \mu m$ ,  $h = 2.92 \mu m$  (la fig. 3.1 muestra  $g(r)$  para este sistema). Podemos apreciar varias cosas de la fig. 4.2. En primer lugar, el acoplamiento hidrodinámico entre dos partículas es de largo alcance. Las IH acoplan los movimientos de las partículas alejadas distancias hasta 8 veces su diámetro. Para los coeficientes de difusión paralelos ocurre lo mismo que para el caso del bulto, es decir, la difusión colectiva se incrementa mientras la relativa se suprime. Sin embargo, para el caso de los coeficientes de difusión perpendiculares ocurre lo contrario, la difusión colectiva se suprime y la relativa se incrementa. Esto último claramente es diferente con lo que ocurre en el bulto para dos partículas. Esta diferencia en la difusión perpendicular posiblemente se deba a algún tipo de torque causado por la presencia de las paredes. Cabe aclarar que para el caso de dos partículas cerca de una pared, de acuerdo a las mediciones de la ref. [27] no queda muy claro cual de las dos componentes perpendiculares (colectiva o relativa) es la que se incrementa y cual se suprime. Una explicación a esta fenomenología posiblemente quede más clara al barrer un amplio rango de concentraciones, desde sistemas

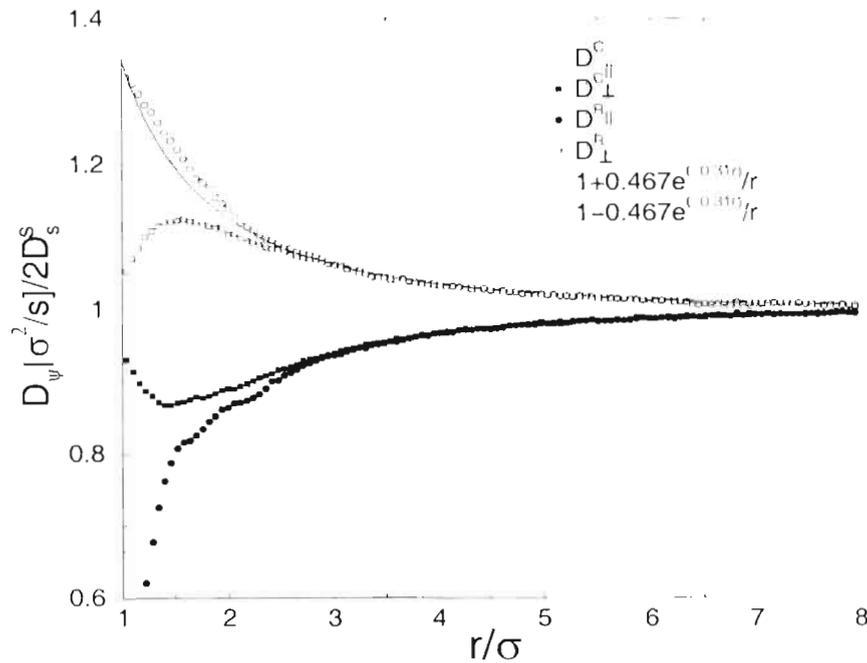


Figura 4.2: Coeficientes de difusión de dos partículas, para las componentes paralela y perpendicular del movimiento colectivo y relativo. Las líneas continua y a trazos proviene de un ajuste a  $D_{||}^C$ .

concentrados como el de la figura 4.2 hasta considerar un sistema bastante diluido donde las interacciones sean efectivamente de dos cuerpos. A distancias pequeñas los coeficientes de difusión dependen de la estructura de la suspensión. Nos restringiremos a ver la forma funcional de estas cantidades para distancias  $r > 2.5\sigma$ , es decir, buscaremos el comportamiento asintótico en el cual ya no hay correlación estática entre partículas. El análisis de nuestros datos experimentales es consistente con un comportamiento asintótico como  $D_c/2D_s^S = 1 \pm ae^{-br}/r$  cuando  $r > 2.5$ . Para mostrar que  $D_c$  tiene este comportamiento, definiremos la función

$$\Delta(r) \equiv r \left| \frac{D_c - 2D_s^S}{2D_s^S} \right|. \quad (4.15)$$

La figura 4.3 muestra al ajuste lineal a la función  $\ln \Delta$ . Esto da los parámetros  $a$  y  $b$  los cuales se usan para contruir  $D_c/2D_s^S$  (líneas en la fig. 4.2). Hay una buena coincidencia para  $r > 2.5\sigma$ . Sin embargo para poder ajustar a valores más pequeños de  $r$  se tendrían que incluir más términos que dependan del inverso de la distancia. Estos resultados nos indican que las III

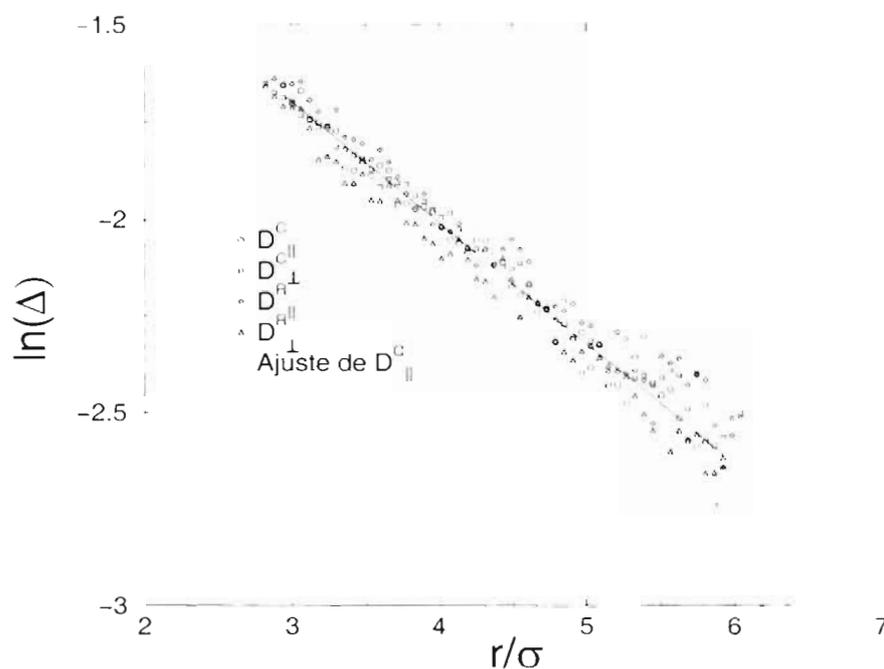


Figura 4.3: Se muestra el comportamiento exponencial de la función  $\Delta(r)$ , definida en el texto.

para sistemas cuasi-dos-dimensionales son del tipo Oseen pero apantallados. Es interesante que el parámetro de apantallamiento tenga el valor  $b = 0.31$ . Posiblemente este término está relacionado a los parámetros del sistema como  $\sigma/h$  o bien a  $\frac{\sigma/h}{2} = 0.35$  y con alguna dependencia en la concentración de partículas.

## 4.5 Trayectorias de partículas

Para medir experimentalmente propiedades dinámicas, tales como la distribución de saltos, el desplazamiento cuadrático medio y la función de van Hove en un sistema coloidal, es necesario conocer de manera precisa y sin ambigüedad las trayectorias de las esferas. Esto requiere conocer la posición de las partículas en un cuadro dado y encontrar las correspondientes en los siguientes cuadros (separados temporalmente por 1/30 seg.). Esto algunas veces es una tarea difícil debido a que las esferas se pueden salir de la región de observación, o bien no son detectadas en algún cuadro. A diferencia del caso experimental, cuando se hace simulación las partículas están etiquetadas y las trayectorias son determinadas sin ambigüedad.

En los sistemas de partículas de diámetro  $\sigma = 2.04 \mu\text{m}$  que se estudian aquí, las esferas son lo suficientemente lentas de tal forma que su desplazamiento entre cuadro y cuadro es solo una pequeña fracción de su tamaño. Esto permite su reconocimiento de un cuadro a otro y así construir las trayectorias. Las trayectorias que se pierden son sólo las de aquellas partículas que salen o entran de la región observada. Para el caso de las partículas de diámetro  $\sigma = 0.97 \mu\text{m}$ , también se puede seguir su trayectoria, pero solamente para tiempos cortos, ya que son más rápidas y su desplazamiento en la dirección perpendicular a las placas es considerablemente mayor que para el caso de  $\sigma = 2.04 \mu\text{m}$ .

## 4.6 Autodifusión

El movimiento browniano de partículas individuales, también referido como autodifusión, es usualmente descrito mediante su desplazamiento cuadrático medio  $W(t)$ . Esta cantidad resulta de generalizar la eq. 4.15 para todo tiempo tomando  $i = j$  y  $\alpha = \beta$ , con lo cual se obtiene

$$W(t) = \frac{1}{2dim} \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle \quad (4.46)$$

donde  $dim$ , se refiere a la dimensión del sistema, la cual tomaremos como  $dim = 2$ . Sin embargo, la cantidad más general que describe el movimiento browniano es la función de distribución de probabilidad normalizada  $P(\Delta \mathbf{r}, t)$  del desplazamiento individual al tiempo  $t$ . Conociendo  $P(\Delta \mathbf{r}, t)$ , se puede calcular el promedio en el ensamble de cualquier función  $f(\Delta \mathbf{r})$  como,

$$\langle f(\Delta \mathbf{r}(t)) \rangle = \int f(\Delta \mathbf{r}(t)) P(\Delta \mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.47)$$

En particular,  $W(t)$  es su segundo momento, i.e,  $W(t) = \frac{1}{2} \int (\Delta \mathbf{r}(t))^2 P(\Delta \mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ . En nuestro caso, estas cantidades,  $P(\Delta \mathbf{r}, t)$  y  $W(t)$ , se determinan directamente de las trayectorias de las partículas. Para sistemas homogéneos e isotrópicos en equilibrio térmico se debe de cumplir la condición  $P(\Delta x, t) = P(\Delta y, t)$ , donde  $P(\Delta x, t)$  y  $P(\Delta y, t)$  son las funciones de distribución de probabilidad normalizadas de los desplazamientos en las direcciones  $x$  y  $y$ .

al tiempo  $t$ , respectivamente, y  $P(\Delta \mathbf{r}, t) = P(\Delta x, t)P(\Delta y, t)$ , con  $|\Delta \mathbf{r}|^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2$ . Estas propiedades las cumplen todos los sistemas que se estudian en este trabajo. En la figura 4.4 comparamos resultados para  $P(\Delta x, t)$  (símbolos vacíos) y  $P(\Delta y, t)$  (símbolos llenos) a diferentes tiempos. Aquí se muestra que en los sistemas cuasi-dos-dimensionales estudiados se cumple la igualdad, i.e, el movimiento en la dirección  $x$  es en verdad independiente y equivalente al movimiento en la dirección  $y$ . Esto indica que los sistemas estudiados aquí son homogéneos e isotrópicos a lo largo del plano  $(x, y)$ . En esta figura se muestra que estas funciones son inicialmente muy angostas, y conforme el tiempo transcurre se dispersan debido a la autodifusión de las partículas. Se sabe que en sistemas isotrópicos en el bulto a concentraciones finitas, las correcciones a la forma gaussiana son despreciables y las funciones  $P(\Delta x, t)$  se aproximan muy bien por funciones gaussianas [53]. En el caso de sistemas confinados, uno se puede preguntar si los desplazamientos en el plano también son variables aleatorias con distribuciones gaussianas, o bien si el efecto de las paredes cambia el comportamiento cualitativo del movimiento individual de las partículas. La figura 4.4 tiene la finalidad de responder a esta pregunta, ahí se compara  $P(\Delta x, t)$  con funciones gaussianas normalizadas  $P_g(\Delta x, t)$  construidas tales que tengan media cero y dispersión  $\sigma(t) = [2W(t)]^{\frac{1}{2}}$ , con  $W(t)$  el desplazamiento cuadrático medio, i.e,

$$P_g(\Delta x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi W(t)}} \cdot \exp\left[-\frac{(\Delta x)^2}{4W(t)}\right], \quad (4.48)$$

Como se puede observar, las funciones  $P(\Delta x, t)$  medidas coinciden con las funciones de distribución gaussianas en un amplio rango de tiempos (resultados similares se obtuvieron para otras concentraciones). Por lo tanto, el movimiento lateral de las partículas es esencialmente un proceso aleatorio, gaussiano, caracterizado sólo por los dos primeros momentos  $\langle \Delta x(t) \rangle = 0$  y  $\langle [\Delta x(t)]^2 \rangle = 2W(t)$ . Resultados similares se obtuvieron en la referencia [54].

En el bulto de sistemas 3D homogéneos, el desplazamiento cuadrático medio se incrementa linealmente con el tiempo a tiempos cortos [i.e.,  $W(t) = D_s^* t$ ], posteriormente pasa a un régimen sublineal con una pendiente  $D_s(t) < D_s^*$  debido al efecto de las interacciones directas e hidrodinámicas entre partículas. La cantidad  $D_s^* = \lim_{t \rightarrow 0} W(t)/t$  es referida como el coeficiente

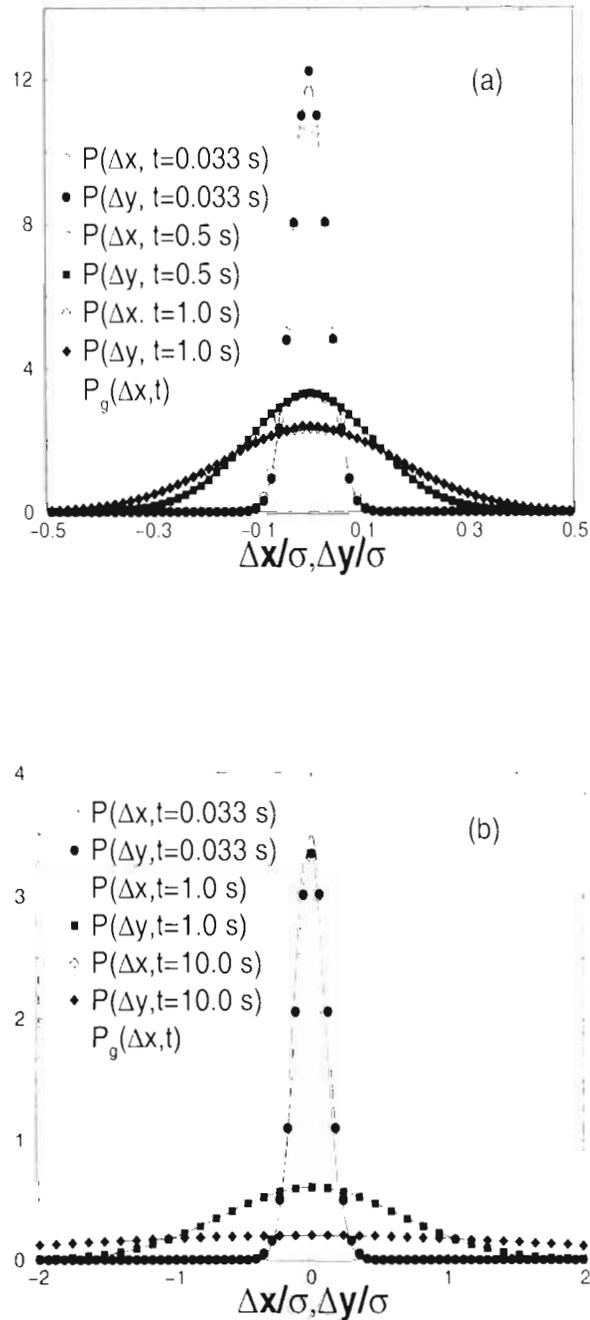


Figura 1.4: Funciones de distribución de probabilidad del desplazamiento individual en las direcciones  $x$  e  $y$  para diferentes tiempos (símbolos). Aquí se puede apreciar que el movimiento de las partículas a lo largo de direcciones perpendiculares es simétrico, independiente, y equivalente. Por comparación, también se muestra las funciones gaussianas con media cero y dispersión  $(\langle \Delta r^2(t) \rangle)^{1/2}$  (líneas sólidas). (a)  $\phi_n = 0.38$ ,  $h/\sigma = 1.13$ . (b)  $\phi_n = 0.067$ ,  $h/\sigma = 2.3$ .

de autodifusión de tiempos cortos y su valor decrece (de  $D_s^s = D_0$  a dilución infinita) conforme la concentración de partículas se incrementa debido a las interacciones hidrodinámicas entre las partículas. Entonces, en el régimen de tiempos cortos  $W(t)$  no se ve afectado por las fuerzas de interacción directas debido a que cada partícula no aprecia cambios significativos en la configuración de sus vecinas. Para tiempos largos  $t \gg \tau_I$ , las partículas experimentan muchas colisiones entre ellas y entonces cada partícula experimenta un camino aleatorio de grandes desplazamientos que da lugar nuevamente a un régimen lineal tal que,  $W(t) = D_s^l t$ , donde  $D_s^l$  se conoce como coeficiente de autodifusión de tiempos largos. Por otra parte, el confinamiento de una partícula tiene como consecuencia la restricción geométrica que limita el movimiento errático de la partícula una vez que alcanza a una pared, y que la difusión es atenuada por IH con las paredes. Una partícula coloidal experimenta un incremento en el coeficiente de fricción conforme se acerca a una pared debido a que el transporte de fluido alrededor de la partícula se ve restringido por la presencia de dicha pared. En un sistema muy diluido las interacciones directas e hidrodinámicas entre partículas son despreciables, entonces la difusión de una partícula es influenciada únicamente por la interacción directa e IH con las paredes. La figura 4.5 muestra el desplazamiento cuadrático medio  $W(t)$  para el caso  $h/\sigma = 1.43$ . La línea continua en la figura 4.5 es  $W(t) = D_0 t$ , que corresponde a la difusión libre en 3D, donde  $D_0 = k_B T / 3\pi\eta\sigma$  es el coeficiente de autodifusión de partícula libre. Debido a que la estadística es limitada para medir  $W(t)$  en un sistema muy diluido ( $\phi_a = 0.0023$ ) hasta tiempos del orden de minutos, entonces construimos el desplazamiento cuadrático medio con  $W(t) = D_s t$  (línea a trazos).  $D_s$  es la pendiente de  $W(t)$  experimental usando únicamente los primeros 0.25 segundos. Lo anterior se hace para comparar la dinámica de autodifusión de un sistema diluido respecto a los sistemas concentrados. Comparando la pendiente inicial de  $W(t)$  en el sistema diluido  $D_s = 8.28 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ , con  $D_0 = 2.59 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , resulta que  $D_s$  es alrededor de 32 % de  $D_0$ . Esto significa que el acoplamiento hidrodinámico de una partícula con las paredes tiene un efecto muy fuerte en el movimiento de la misma. Para los sistemas concentrados, además del efecto de las paredes, el movimiento individual de las partículas también es afectado por las interacciones entre ellas, lo cual provoca una reducción adicional en la movilidad de las partículas, i.e., valores más pequeños de  $W(t)$ . El recuadro de la figura 4.5 muestra  $W(t)$  para un

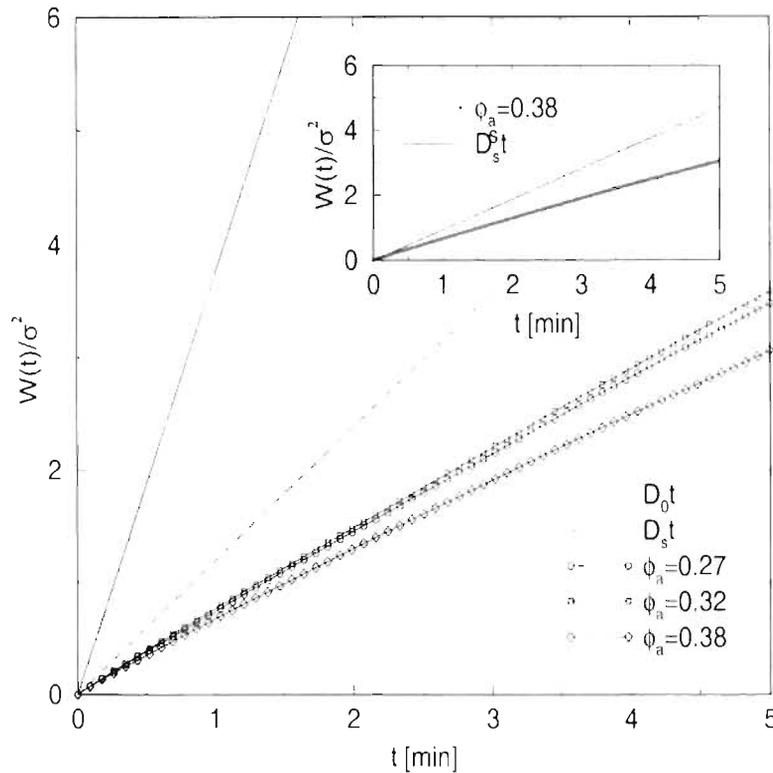


Figura 4.5: Desplazamiento cuadrático medio  $W(t)$  para partículas de diámetro  $\sigma = 2.01 \mu\text{m}$ . Las líneas con símbolos son datos experimentales a diferentes fracciones de área. La línea a trazos representa  $W(t)$  medido con la pendiente inicial de un sistemas muy diluido ( $\phi_a = 0.0023$ ). La línea continua corresponde a la difusión de partícula libre en el bulto. El recuadro muestra a  $W(t)$  experimental y  $W(t) = D_s^s t$ , con  $D_s^s$  obtenido como la pendiente inicial para el caso  $\phi_a = 0.38$ .

sistema concentrado con  $\phi_a = 0.38$  junto con  $W(t) = D_s^s t$ , con  $D_s^s$  obtenido usando únicamente los datos iniciales (0.166 s) de  $W(t)$ . Así, a concentraciones finitas, la pendiente inicial  $D_s^s$  contiene los efectos de las interacciones hidrodinámicas entre partículas y entre éstas y las paredes. Como se puede ver aquí, el efecto más fuerte viene de las interacciones hidrodinámicas con las paredes. La razón entre  $D_s$  del sistema diluido y  $D_s^s$  del sistema más concentrado (1.27 veces) es menor a la razón entre  $D_0$  de partícula libre y  $D_s$ , del sistema diluido (3.12 veces).

La fuerte dependencia de  $W(t)$  en la separación entre paredes se muestra en la figura 4.5. En esta figura se puede observar  $W(t)$  para concentraciones cercanas donde  $W(t)$  del caso más concentrado crece más rápido que  $W(t)$  del menos concentrado. Esto se debe a que la separación entre vidrios es ligeramente mayor para el primer caso que para el segundo. Lo anterior se

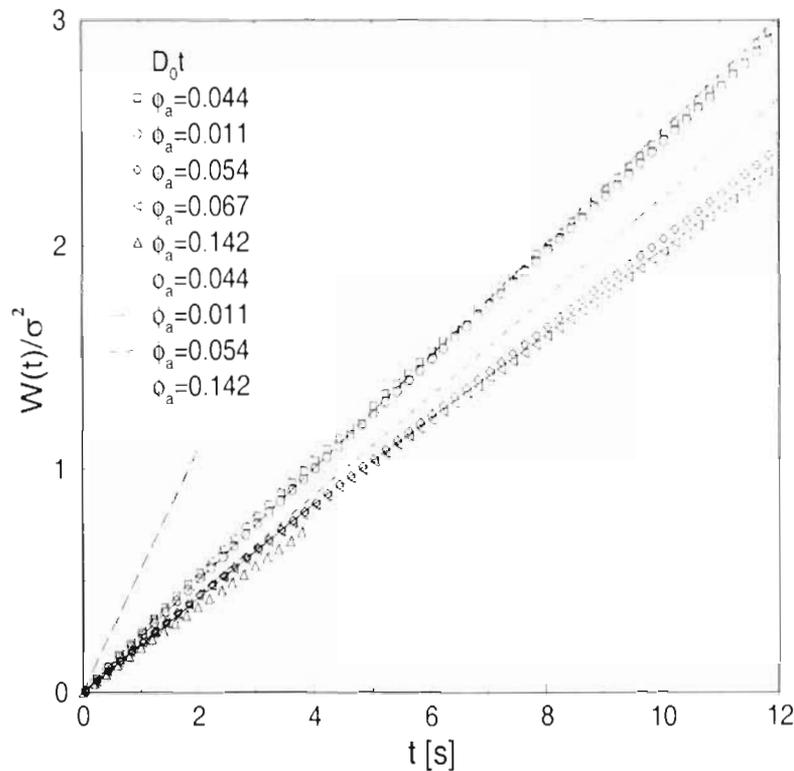


Figura 4.6: Desplazamiento cuadrático medio  $W(t)$  para partículas de diámetro  $\sigma = 0.97 \mu\text{m}$  y separación entre placas  $h = 2.26 \mu\text{m}$  y  $h = 1.96 \mu\text{m}$  ( $\phi_a = 0.142$  y  $\phi_a = 0.054$ ). Los símbolos son datos experimentales a diferentes fracciones de área. La línea a trazos grandes corresponde a la difusión de partícula libre en 3D.

observa para la fracción de área de 0.32 y 0.27 en la fig. 4.5 y para 0.044 y 0.011 en la fig. 4.6.

En la Fig. 4.6 se presentan los resultados correspondientes a  $W(t)$  para partículas de diámetro  $\sigma = 0.97 \mu\text{m}$ ,  $h = 2.26 \mu\text{m}$  y  $1.96 \mu\text{m}$ . En esta figura también se muestra el papel que tienen las paredes en la dinámica de autodifusión de las partículas. Igualmente, la razón entre  $D_s^*$  del sistema más diluido y  $D_s^*$  del sistema más concentrado (1.18 veces) es menor a la razón entre  $D_0$  de partícula libre y  $D_s^*$ , del sistema más diluido (2.17). Las fracciones de área presentadas son considerablemente más bajas que en el caso de las partículas de  $\sigma = 2.04 \mu\text{m}$ . Esto se refleja en que el tiempo en el que  $W(t)$  crece linealmente con el tiempo va de  $\sim 0.2$  seg. para el sistema más concentrado a  $\sim 1$  seg. para el más diluido. En cambio, el caso anterior de partículas de diámetro  $\sigma = 2.04 \mu\text{m}$ ,  $W(t)$  es lineal solo hasta 0.2 seg. Las líneas en la fig. 4.6 corresponden a un ajuste lineal de los datos experimenta-

les (símbolos) usando los primeros datos experimentales (0.2 seg.). Como se puede ver de la figura,  $W(t)$  del sistema más diluido se desvía ligeramente del ajuste a los primeros datos, lo que significa que el efecto de las interacciones directas e hidrodinámicas entre partículas es pequeña. Para los otros casos más concentrados la desviación de  $W(t)$  del comportamiento lineal es mayor lo que significa que para estas concentraciones las interacciones directas e hidrodinámica son más importantes.

## 4.7 Difusión colectiva

### 4.7.1 Función de Van Hove (tiempos cortos)

La cantidad más general que describe el movimiento colectivo de partículas coloidales en suspensión, es la función de correlación temporal  $G(r, t)$  de la concentración local de partículas  $n(\mathbf{r}, t)$  en la posición  $\mathbf{r}$  al tiempo  $t$ , i.e.,  $G(r, t) = (1/N) \langle n(\mathbf{r}', t)n(\mathbf{r}'', 0) \rangle$ . Donde  $N$  es el número total de partículas,  $r = |\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|$  y los paréntesis angulares representan un promedio en un ensamble de equilibrio. Por su parte, la concentración local está dada por  $n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(\mathbf{t})]$ , donde  $\mathbf{r}_j(t)$  es la posición de la  $j$ -ésima partícula al tiempo  $t$ . Así,

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j,l=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{r}_l(0)) \right\rangle. \quad (4.49)$$

$G(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$  es la probabilidad de encontrar una partícula ( $j$ ) en una región  $d\mathbf{r}$  alrededor del punto  $\mathbf{r}$  al tiempo  $t$ , dado que había una partícula ( $l$ ) en el origen al tiempo  $t = 0$ . La función de correlación  $G(r, t)$  puede ser dividida en dos términos, la parte auto y la distinta,  $G_s(r, t)$  y  $G_d(r, t)$ , respectivamente. La primera se obtiene con los términos  $l = j$ , y la segunda con  $l \neq j$ , así,

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t) \quad (4.50)$$

con

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1(t) + \mathbf{r}_1(0)) \rangle \quad (4.51)$$

y

$$G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l \neq j}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{r}_l(0)) \right\rangle, \quad (4.52)$$

La cantidad  $G_s(r, t)$  describe el proceso de autodifusión, i.e., la correlación temporal del movimiento de partículas individuales consigo mismas, y  $G_d(r, t)$  describe la correlación temporal entre diferentes partículas.

Similarmente al caso de las estática, se tiene que  $G_s(r, t)$  y  $G_d(r, t)$  están dadas por,

$$G_s(r, t) = \frac{\langle N_s(r - \Delta r/2; r + \Delta r/2, t) \rangle}{2\pi r \Delta r} \quad (4.53)$$

y

$$G_d(r, t) = \frac{\langle N_d(r - \Delta r/2; r + \Delta r/2, t) \rangle}{2\pi r \Delta r}, \quad (4.54)$$

donde  $\langle N_s(r - \Delta r/2; r + \Delta r/2, t) \rangle$ , es el número promedio de veces que una partícula se encuentre dentro del anillo de radio  $r$  y ancho  $\Delta r$  dado que la misma partícula se encontraba en el origen al tiempo  $t = 0$ . Igualmente  $\langle N_d(r - \Delta r/2; r + \Delta r/2, t) \rangle$ , es el número promedio de partículas diferentes que se encontraron dentro del anillo de radio  $r$  y ancho  $\Delta r$  dado que una partícula se encontraba en el origen al tiempo  $t = 0$ .

Algunos límites importantes de las parte auto y distinta son

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_s(r, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} G_s(r, t) = 0, \quad (4.55)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_d(r, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} G_d(r, t) = n^*, \quad (4.56)$$

donde  $n^*$  es la densidad reducida.

En lo que resta de esta sección se presentan las mediciones de la dinámica colectiva de tiempos cortos medida en el espacio real a través de  $G(r, t)$ . Estos resultados (incluyendo la parte auto y la distinta de  $G(r, t)$ ) se van a usar posteriormente para desacoplar los efectos de las interacciones hidrodinámicas y directas en la dinámica colectiva.

La figura 4.7 muestra la parte auto de la función de van Hove medida directamente del experimento (símbolos) y construida con  $W(t)$  para diferentes tiempos usando la versión unidimensional para la aproximación gaussiana, ecuación 4.48 (líneas a trazos). En el presente caso de sistemas cuasi-dos-dimensionales,  $G_s(r, t)2\pi r dr$  es la probabilidad de encontrar una partícula entre  $r$  y  $r + dr$  dado que la misma partícula se encontraba en  $r = 0$  al tiempo  $t = 0$ . De igual forma  $G_d(r, t)2\pi r dr$  es la probabilidad de encontrar una partícula entre  $r$  y  $r + dr$  dado que una partícula distinta se encontraba en  $r = 0$  al tiempo  $t = 0$ . Se puede observar de esta figura que  $G_s(r, t)$  se describe correctamente por una distribución gaussiana como consecuencia de un movimiento browniano regular de las partículas. Una forma cuantitativa de medir la corrección gaussiana de la dinámica de autodifusión es a través de la transformada de Fourier de  $G_s(r, t)$ ,

$$F_s(k, t) = \int d^3r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} G_s(r, t). \quad (4.57)$$

Al expandir  $F_s(k, t)$  en potencias de  $k$ , resulta que los coeficientes de expansión son los momentos espaciales de  $G_s(r, t)$ , es decir,  $\langle \Delta \mathbf{r}^n \rangle$ . Tomando en cuenta que los momentos impares son cero, se tiene que [7]

$$F_s(k, t) = e^{-k^2 W(t)} \left\{ 1 + \frac{1}{2!} \alpha_2(t) [k^2 W(t)] - \dots \right\}, \quad (4.58)$$

donde.

$$\alpha_n(t) = \frac{3^n}{(2n+1)!!} \frac{\langle \Delta \mathbf{r}^{2n} \rangle}{\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle^n} - 1. \quad (4.59)$$

En el recuadro de la fig. 4.7 se muestra que para un caso típico del presente trabajo  $\alpha_2(t)$  resulto ser pequeña, lo cual confirma que los efectos no gaussianos son despreciables para estas escalas de tiempo. Para los otros casos que

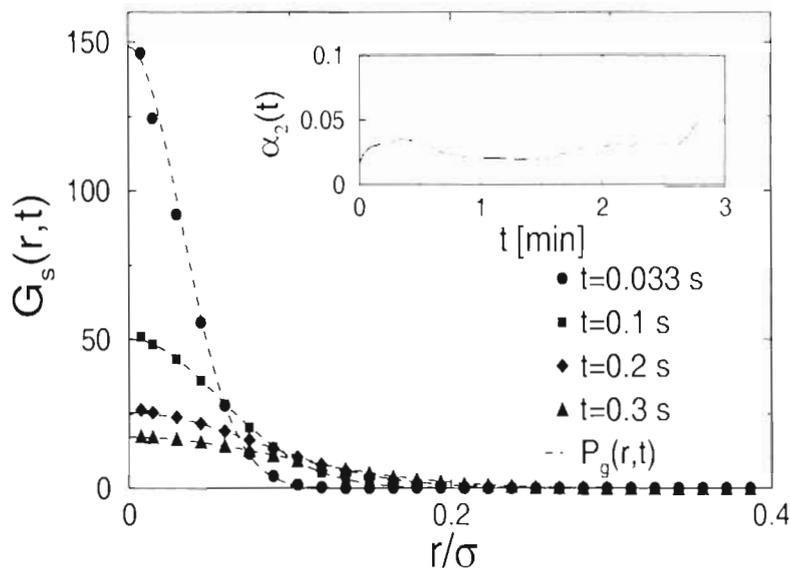


Figura 4.7: Parte auto de la función de van Hove (símbolos), comparada con funciones gaussianas normalizadas  $P_g(r,t)$  (líneas a trazos) de dispersión  $(2W(t))^{1/2}$ . En este sistema  $\sigma = 2.04 \mu\text{m}$ ,  $h = 2.92 \mu\text{m}$  y  $\phi_a = 0.38$ . Recuadro: factor que contiene las correcciones a la aproximación gaussiana para  $F_s(k,t)$ .

se estudiaron igualmente se tiene que  $\alpha_2(t) < 0.05$ . Como se menciono anteriormente, a tiempos cortos las partículas efectúan un movimiento browniano independiente de las interacciones directas con otras partículas y se mueven con un coeficiente de difusión  $D_s^*$ . A tiempos intermedios las partículas empiezan a experimentar colisiones binarias con sus vecinas más cercanas. Durante este régimen de tiempo se espera que la difusión deje de ser gaussiana debido a las fuertes interacciones directas e hidrodinámicas. Los efectos no gaussianos [65] se han asociado a lo que se conoce como heterogeneidades dinámicas. En este caso se tiene una segregación de partículas, donde el primer grupo realiza un movimiento browniano en regiones temporalmente densas mientras que el segundo grupo de partículas se transporta en las regiones menos densas con un movimiento cooperativo en forma de 'cadenas'. Estos efectos resultan ser más importantes al incrementarse la concentración de partículas y posiblemente también se tenga un efecto al disminuir  $h/\sigma$ .

La contribución de  $G_s(r,t)$  a  $G(r,t)$  se muestra en la fig. 4.8. En este caso se presenta  $G(r,t)$  para un caso con  $h/\sigma = 1.43$  y fracciones de área: (a)  $\phi_a = 0.23$  y (b)  $\phi_a = 0.38$ . Podemos ver claramente de esta figura las contribuciones de la parte auto y la distinta a la función de correlación

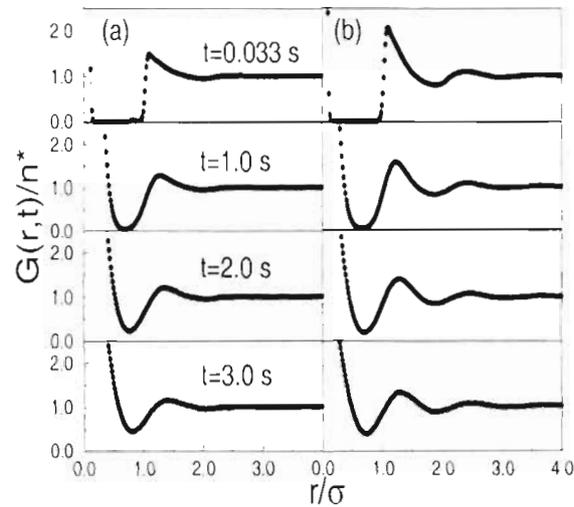


Figura 4.8: Función de van Hove a diferentes tiempos, para una suspensión coloidal cuasi-dimensionally con (a)  $\phi_a = 0.23$  y (b)  $\phi_a = 0.38$ .

total  $G(r, t)$ . Para tiempos  $t < 1$  seg, ambas componentes se distinguen claramente una de otra, y para tiempos posteriores evolucionan de tal forma que combinan sus contribuciones relativas a  $G(r, t)$ . Al tiempo  $t = 0$ , la parte auto es una delta en  $r = 0$  (dato no mostrado), i.e.,  $G_s(r, 0) = \delta(r)$  la cual representa una partícula de referencia en  $r = 0$ , y  $G_d(r, 0) = n^*g(r)$ , donde  $g(r)$  es la función de correlación radial efectiva. A tiempos posteriores  $t > 0$ ,  $G_s(r, t)$  se ensancha debido a la autodifusión, siguiendo una función gaussiana con ancho  $(2W(t))^{1/2}$ , como se muestra en la figura 4.7. Por su parte, la estructura inicial de la parte distinta se desvanece debido a la pérdida de correlación entre partículas distintas conforme el tiempo transcurre. De particular interés es el tiempo al cual ambas contribuciones  $G_s(r, t)$  y  $G_d(r, t)$  empiezan a mezclarse. Este tiempo provee una forma cuantitativa para definir el regimen de tiempos cortos. Para los casos mostrados en la fig. 4.8, el regimen de tiempos cortos está entre 0.5 y 1 seg, durante el cual las partículas se desplazan en promedio una distancia del orden de  $0.25\sigma$ .

#### 4.7.2 Función de Van Hove (tiempos largos)

Los procesos dinámicos que ocurren en el bulto han sido estudiados por un largo tiempo, desde el punto de vista teórico [1,22,50] y experimental [7].

Estos estudios se han restringido al régimen de tiempos cortos. Sin embargo, existen muchas interrogantes sobre los efectos hidrodinámicos que ocurren en el bulto en el régimen de tiempos largos [23,66,67], así como también los efectos de memoria en las distintas funciones de correlación [45,50,68]. En el régimen de tiempos largos ( $t \gg \tau_I$ ) las macropartículas han colisionado muchas veces con las otras partículas, esto provoca efectos de fricción adicional, que dan lugar a una reducción del coeficiente de auto difusión en el régimen difusivo de  $D_s^s$  a  $D_s^l$ . En el caso de geometrías restringidas, como es el caso de sistemas bidimensionales, se tienen expresiones para los coeficientes de autodifusión ( $D_s(t) = W(t)/t$ ) el cual presenta un comportamiento como,

$$D_s(t) = D_s^l + (D_s^s - D_s^l)\tau_I \left[ \frac{\ln(t/\tau_M)}{t} \right]. \quad (4.60)$$

Este es el comportamiento asintótico del coeficiente de difusión de tiempos largos para partículas brownianas en un sistema bidimensional.  $\tau_M$  y  $\tau_I$  son escalas de tiempo que dependen de la naturaleza de la interacción entre partículas coloidales y de la fracción de área de la suspensión.

Medir propiedades de autodifusión en el régimen de tiempos largos es, en general, difícil de realizar debido a que es complicado seguir las trayectorias de las partículas por intervalos de tiempos en los que éstas se muevan varias veces la distancia característica del sistema, como es la distancia media. Esta dificultad se incrementa en los sistemas cuasi-dos-dimensionales debido a que las partículas en algunas ocasiones se pueden translapar unas con otras y entonces se pierde su identidad. Sin embargo, la dinámica colectiva descrita por  $G(r, t)$  no tiene esa dificultad, así que en lo que resta de esta sección se mostrara la dinámica de tiempos largos de la función de van Hove. La interrogante aquí es qué distancia tienen que recorrer las partículas para que  $G(r, t)$  se relaje completamente y si esta distancia recorrida está relacionada con algún parámetro importante del sistema. Primeramente, recordemos que  $G(r, t = 0) = \delta(r) + n^*g(r)$ . Esto nos dice que al tiempo  $t = 0$  hay una partícula arbitraria en el origen como esfera de referencia y que en promedio hay un número de 'capas' de vecinos rodeando a la partícula de referencia. En la fase líquida que es la que nos interesa, y en particular para los sistemas que se abordan en este trabajo generalmente hay 1 o 2 capas dependiendo de la concentración. Esto significa que una distancia característica del sistema es

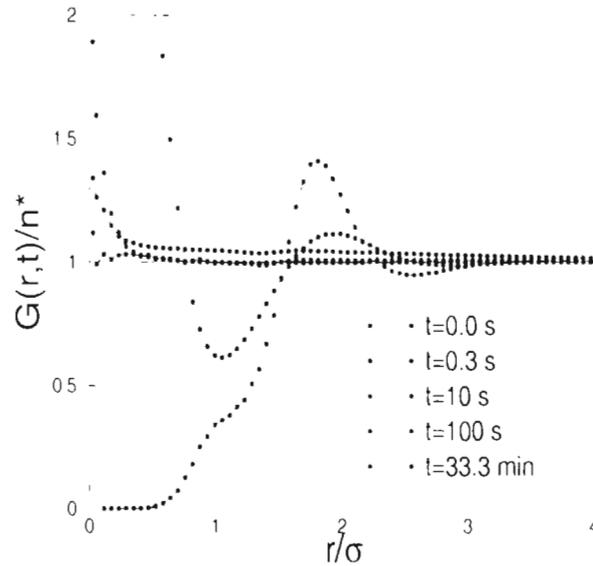


Figura 4.9: Función de van Hove a diferentes tiempos, para una suspensión coloidal con  $\sigma = 0.97\mu\text{m}$ ,  $\phi_a = 0.142$  y  $h = 1.96\mu\text{m}$ .

la distancia a la que se encuentra la primera capa de vecinos. Otra distancia característica del sistema es la distancia media entre partículas. Para estudiar la etapa final de relajación graficaremos  $G(r_{max}, t)$  vs  $t$ , donde  $r_{max}$  es la posición del máximo principal de  $g(r)$ .

En la figura 4.9, se presenta  $G(r, t)/n^*$  para un sistema con:  $h/\sigma = 2.02$  y  $\phi_a = 0.142$ . En esta figura se aprecia el comportamiento de  $G(r, t)/n^*$  para distintos tiempos. A diferencia de la figura 4.8, aquí las partes auto y distinta son indistinguibles y sólo se observa como  $G(r, t)/n^*$  se suaviza para todo valor de  $r$  y finalmente tomar el valor de  $G(r, t)/n^* = 1$  para todo valor  $r$ . En la figura 4.10 se grafica  $G(r_{max}, t)/n^* - 1$  vs  $t$  para el mismo sistema de la fig. 4.9. La fig. 4.10 muestra que para  $t > 12$  seg, la función tiene un comportamiento algebraico como  $1/t^{0.87}$ . Este comportamiento sugiere que un decaimiento algebraico de tiempos largos podría ser el comportamiento típico de las funciones de correlación en sistemas coloidales en 2D. De la fig. 4.9 se observa que para  $t > 100$  seg,  $G(r, t)/n^*$  prácticamente tiene estructura solo para distancias pequeñas y hasta  $t = 33.3$  min, es cuando se relaja completamente. Esto sugiere que en la etapa de relajación final  $G(r, t)/n^* = 1 + \alpha(r)t^{-\beta}$ . En la figura 4.11 se muestran resultados de  $\ln(G(r_{max}, t) - 1)$  vs  $\ln(t)$  para diferentes fracciones de área (líneas con símbolos) junto con un ajuste lineal en el rango en el que la pendiente es constante. También de

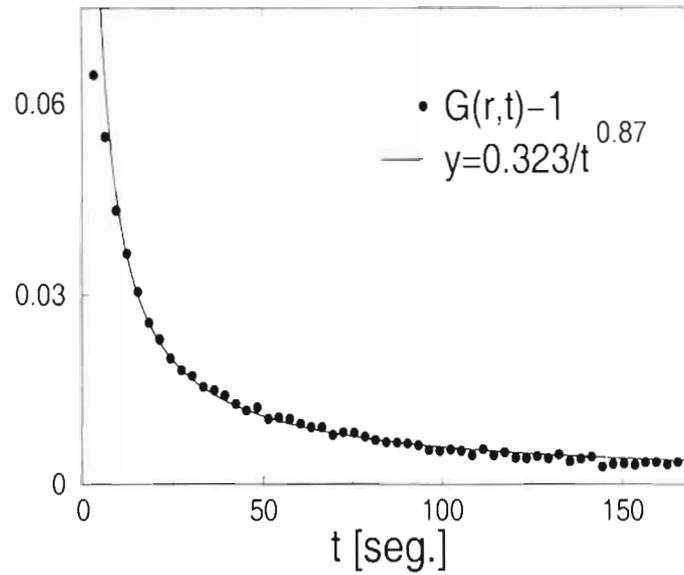


Figura 4.10: Función de van Hove evaluada en la posición del máximo principal de  $g(r)$ , como función del tiempo. Estos datos corresponden a los de la fig. 4.9.

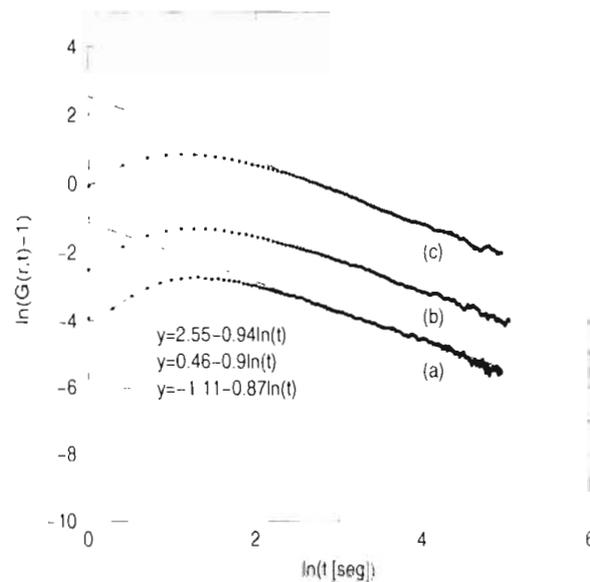


Figura 4.11: Función de van Hove como función del tiempo (círculos llenos con líneas), para suspensiones de partículas coloidales de diámetro  $\sigma = 0.97 \mu m$  con las siguientes características: (a)  $\phi_a = 0.142$ ,  $h = 1.96 \mu m$ ; (b)  $\phi_a = 0.067$ ,  $h = 2.26 \mu m$ ; (c)  $\phi_a = 0.011$ ,  $h = 2.26 \mu m$ . Las líneas rectas, representan un ajuste lineal a cada una de las funciones de van Hove.

muestras	A	B	C	D	E
$h/\sigma$	2.02	2.33	2.02	2.33	2.33
$\phi$	0.142	0.067	0.054	0.044	0.011
$\alpha$	0.33	1.59	3.31	2.92	12.86
$\beta$	0.87	0.9	1.08	0.98	0.91

Tabla 4.1: Coeficientes del ajuste a la función de van Hove  $G(r, t) = 1 + \alpha t^{-\beta}$ , para partículas de diámetro  $\sigma = 0.97 \mu\text{m}$ , separación entre placas  $h$  y diferentes fracciones de área.

la fig. 11 se observa que el régimen asintótico para las diferentes muestras comienza aproximadamente al mismo tiempo (entre 12 y 16 seg.). Debido a que la distribución de desplazamientos es gaussiana con dispersión  $[2W(t)]^{1/2}$ , entonces la distancia promedio que recorren las partículas en el plano a un tiempo dado esta dado por esta cantidad, es decir  $\bar{d}(t) = [2W(t)]^{1/2}$ . Ahora de la grafica (fig. 4.6) de  $W(t)$  para estas muestras, resulta que para 11.96 seg. las partículas se han movido una distancia promedio entre  $2.17\sigma$  y  $2.42\sigma$  (obtenido de las fracciones de área  $\phi_a = 0.067$  y  $0.011$  respectivamente). Esto significa que para ver el régimen asintótico de  $G(r, t)$  se necesita que las partículas recorran en promedio una distancia mayor a la longitud de correlación que presenta  $g(r)$ , que en este caso es alrededor de  $3.5\sigma$  (fig. 3.2). En la tabla 4.1 se muestra un resumen de los parametros de ajuste ( $\alpha$  y  $\beta$ ) para las distintas fracciones de área que se analizaron. Las fracciones de área varían más de un orden de magnitud y la distancia media entre partículas varía entre  $2.35\sigma$  para la muestra concentrada hasta  $8.45\sigma$  para la muestra más diluida. Esto implica que el parámetro importante para ver la etapa final de relajación es la distancia a la que se encuentra el primer máximo de  $g(r)$  y no la distancia media entre partículas. Estos resultados sugieren que en la etapa final de relajación  $G(r, t)/n^* = 1 + \alpha(r)/t^\beta$  con  $\beta \approx 1$  para un amplio rango de concentraciones.

### 4.7.3 Factor Dinámico de Estructura

En las secciones anteriores se describió la dinámica colectiva y de autodifusión en el espacio real, debido a que éstas cantidades son las que se miden directamente con la técnica de VMD. Sin embargo, como se mostró en la sección 4.3, muchos de los desarrollos teóricos que describen la dinámica coloidal

están escritos por conveniencia en el espacio de Fourier. Estos desarrollos teóricos se han retroalimentado con los resultados experimentales obtenidos con la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). Con esta técnica, se han estudiado muchas de las propiedades dinámicas de suspensiones coloidales en el bulto por más de 20 años [7]. En la secc. 4.3 se mencionó que el factor dinámico de estructura  $F(k, t)$ , es la función de correlación temporal de las fluctuaciones de la concentración local de partículas, de longitud de onda  $\lambda = 2\pi/k$ . Esta función está relacionada con la función de van Hove  $G(\mathbf{r}, t)$  a través de una transformada de Fourier. Si tomamos la transformada de Fourier de  $G(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|, t) = (1/N) \langle n(\mathbf{r}', t)n(\mathbf{r}'', 0) \rangle$ , donde  $n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)]$  es la concentración de partículas en la posición  $\mathbf{r}$  al tiempo  $t$ , se obtiene  $F(k, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t))] \rangle$ . Así, la función de van Hove y el factor dinámico de estructura describen las propiedades estructurales de suspensiones coloidales en el espacio real y recíproco, respectivamente.

Cuando se estudian tiempos cortos, es conveniente analizar el factor dinámico de estructura en términos de cumulantes, es decir

$$\ln\left[\frac{F(k, t)}{S(k)}\right] = \sum_{l=1}^{\infty} K_n \frac{(-t)^n}{n!}, \quad (4.61)$$

donde  $K_n$  está dado por,

$$K_n = \lim_{t \rightarrow 0} \left[ \frac{d^n}{dt^n} \ln F(k, t) \right]. \quad (4.62)$$

donde  $t \rightarrow 0$ , significa  $\tau_B \ll t \ll \tau_I$ . Un decaimiento exponencial simple, para todo tiempo ( $t \gg \tau_B$ ) y para todos los vectores de onda  $k$ , solo sucede para el caso de partículas sin interacción, lo cual se consigue en el régimen diluido, donde

$$F(k, t) = \exp[-k^2 D_0 t]. \quad (4.63)$$

Por otra parte, para partículas interactuantes, sólo en dos casos límites se observa un decaimiento exponencial de  $F(k, t)$ : en primer lugar, a tiempos

cortos, y en segundo lugar en el régimen hidrodinámico (a vectores de onda pequeños y tiempos de correlación grandes  $t \gg \tau_I$ ). Por ahora sólo abordaremos el límite de tiempos cortos, para el cual se tiene,

$$F(k, t) = S(k) \exp[-k^2 D_c(k) t] \quad (4.64)$$

con  $\tau_B \ll t \ll \tau_I$ ,  $S(k) = F(k, 0)$  y donde  $D_c(k)$  está relacionado con el primer cumulante como,  $K_1 = k^2 D_c(k)$ . A  $D_c(k)$  se le denomina el coeficiente de difusión colectivo de tiempos cortos, mismo que se introdujo en la secc. 4.3. Así, la relajación inicial de las fluctuaciones térmicas en la concentración local de partículas es exponencial, con una constante de decaimiento dependiente de la longitud de onda. Ya habíamos mencionado que  $D_c(k)$  se podía escribir como la razón entre la función hidrodinámica y el factor de estructura,  $D_c(k) = H(k)/S(k)$ . Por lo tanto, el decaimiento inicial de  $F(k, t)$  mide los efectos de las IH ya que  $H(k)$  se expresa como el promedio en el ensamble de los tensores de difusión  $D_{ij}(\mathbf{r}^N)$ . De esto se desprende, que la ventaja de describir las propiedades dinámicas de sistemas en 3D en el espacio recíproco es que, a tiempos cortos, los efectos de las IH e ID pueden ser desacoplados, donde la primera cantidad es medida por la pendiente inicial del factor dinámico de estructura.

#### 4.7.4 Sistemas 2D

En nuestro caso, la descripción de las propiedades dinámicas en el espacio recíproco es provisto en terminos del factor dinámico de estructura  $F(k, t)$ , definido como la transformada de Fourier de  $G(r, t)$ . Habíamos visto que,  $F(k, t)$  se puede expresar como la suma de dos términos,

$$F(k, t) = F_s(k, t) + F_d(k, t) \quad (4.65)$$

donde  $F_s(k, t)$  y  $F_d(k, t)$  son las transformadas de Fourier de  $G_s(r, t)$  y  $G_d(r, t)$ , respectivamente. Debido a que ambas componentes de  $G(r, t)$  pueden ser determinadas independientemente, entonces ambas componentes de  $F(k, t)$  también pueden ser determinadas independientemente a través de las trayectorias de las partículas. Para el caso de la parte auto, como se puede ver de la figura 4.7, la determinación de  $F_s(k, t)$  puede ser imprecisa debido a que

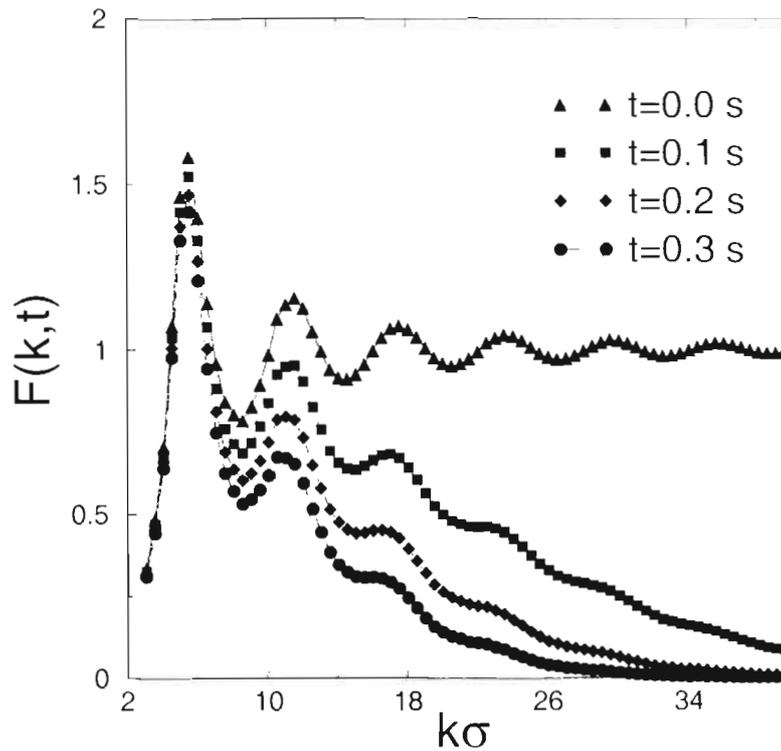


Figura 4.12: Factor dinámico de estructura, a diferentes tiempos.  $F(k, t)$  es una función que decae con el tiempo, y la razón de decaimiento se incrementa para valores más grandes del vector de onda.

$G_s(r, t)$ , es una función muy angosta de  $r$  y por lo tanto se tienen pocos puntos que definen a esta función. Sin embargo, como se puede ver de esa misma figura, las funciones gaussianas  $P_g(r, t)$  construidas con  $W(t)$  representan bastante bien los datos experimentales. Por lo tanto para evitar imprecisiones en la determinación de  $F(k, t)$ , se procede de la siguiente forma para tiempos cortos ( $t < 0.5$  s). La parte distinta  $F_d(k, t)$  es obtenida con la transformada de Fourier de los datos medidos de  $G_d(k, t)$ , y para la parte auto  $F_s(k, t)$  usamos la transformada de Fourier de  $P_g(r, t)$ , i.e,  $F_s(k, t) = \exp[-k^2 W(t)]$ . En la fig. 4.12 se muestran resultados para  $F(k, t)$  de un sistema de fracción de área  $\phi_a = 0.38$ . Para esta concentración de partículas,  $S(k)$  es una función altamente estructurada del vector de onda, la cual exhibe varios máximos y mínimos bien definidos. Para  $t > 0$ , la curva de  $F(k, t)$  vs  $k$  decae con el tiempo y la razón de decaimiento es más rápida para vectores de onda más grandes. Así, el comportamiento general de  $F(k, t)$ , que se muestra en la figura 4.12, es cualitativamente similar al comportamiento encontrado en 3D.

Como se mencionó anteriormente, con DLS se mide el factor dinámico de estructura  $F(k, t)$  de suspensiones coloidales en el bulto, i.e., la dinámica colectiva de partículas en 3D. Para medir propiedades de autodifusión en estos sistemas es necesario realizar las mediciones a vectores de onda  $k$  suficientemente grandes comparados con la posición  $k_m$  del máximo principal de  $S(k)$ . En estas condiciones  $F(k, t) = F_s(k, t)$  ya que  $F_d(k, t) \approx 0$ . La parte distinta de  $F(k, t)$  se anula en este límite, debido a que es el promedio en el ensamble de un factor de fase que oscila muy rápidamente con  $k$ . Por otra parte, a vectores de onda grandes la función de correlación  $F(k, t)$  decae rápidamente, y solo el régimen de tiempos cortos para  $F_s(k, t)$  es obtenido por DLS. Así, para tener acceso a la dinámica de autodifusión a tiempos grandes [i.e., a  $F_s(k, t)$  a vectores de onda más pequeños], se asume que  $F(k, t) = F_s(k, t)$  para valores de  $k = k_i$  donde  $S(k_i) = 1$  [7]. Esta consideración es igual a suponer que  $F_d(k_i, t) = 0$ . Como se discutió anteriormente, una ventaja importante de estos experimentos en el espacio real es que podemos determinar la parte auto y la distinta independientemente. Entonces, podemos determinar las funciones de correlación auto y distinta en el espacio recíproco para un amplio rango de vectores de onda. Así, podemos cuantificar las contribuciones relativas de  $F_s(k, t)$  y  $F_d(k, t)$  a la función de correlación total  $F(k, t)$  para cualquier valor de  $k$ , particularmente para  $k = k_i$ . Como discutimos anteriormente, la parte auto es  $F_s(k, t) = \exp[-k^2 W(t)]$ . Ahora se mostrarán los resultados para la parte distinta. La figura 4.13 muestra la función  $F_d(k, t)$  vs  $k$ , a diferentes tiempos, medida en el sistema con  $\phi_a = 0.38$ . Podemos apreciar aquí la dependencia en la longitud de onda de la correlación entre diferentes partículas a diferentes tiempos (puntos con líneas). Podemos ver en esta figura que la parte distinta de  $F(k, t)$  decae más rápido para vectores de onda grandes y se anula en el límite  $k \rightarrow \infty$ . Los círculos abiertos representan los valores de  $k_i$  donde  $S(k_i) = 1$ . Esta figura muestra que  $F_d(k_i, t)$  se anula en la vecindad de  $k_i$ . Así, en el sistema cuasidimensional estudiado aquí podemos concluir que  $F(k_i, t) = F_s(k_i, t)$ . Este es un resultado importante que puede ser útil para la medición de  $F_s(k, t)$  por técnicas de dispersión de luz, i.e., provee un soporte experimental para la suposición de que se puede medir autodifusión a vectores de onda donde el factor de estructura es igual a 1.

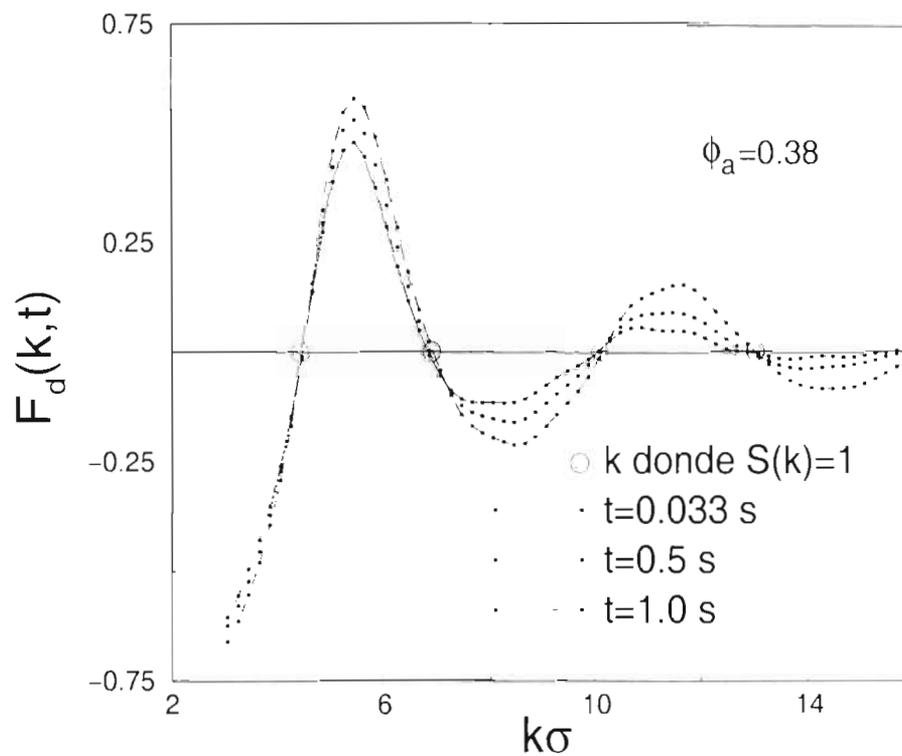


Figura 4.13: Función de correlación temporal entre diferentes partículas a tiempos diferentes vs  $k$  (círculos llenos con líneas). Los círculos abiertos son los valores  $k_i$  del vector de onda donde  $S(k) = 1$ . Aquí se observa que  $F_d(k_i, t) = 0$  para  $t > 0$ .

### 4.7.5 Función hidrodinámica

Como se mencionó anteriormente, el efecto de las interacciones hidrodinámicas sobre la dinámica coloidal en el límite de tiempos cortos está determinada por la función hidrodinámica  $H(k)$ , ecuación 4.13. Esta función es definida positiva debido a la definición positiva de la supermatriz de los tensores de difusión  $D_{ij}(R^N)$ .  $H(k)$  contiene el efecto de la configuración promedio de las IH en el régimen de tiempos cortos. Esta cantidad tiene propiedades generales interesantes. La parte self,  $H_s = \langle \mathbf{k} \cdot D_{11} \cdot \mathbf{k} \rangle$ , es independiente de  $k$  y cuantifica el efecto de las IH en la dinámica individual de partículas. De hecho  $H_s$  es el coeficiente de difusión dado por la pendiente inicial del desplazamiento cuadrático medio  $W(t) = \langle [\Delta \mathbf{r}(t)]^2 \rangle / 4$ , i.e.,  $H_s = D_S^S$ . Aquí,  $t > 0$  significa el límite de tiempos cortos dentro del régimen difusivo. La parte distinta,  $H_d$  de  $H(k)$  (términos  $l \neq j$ ), describe el acoplamiento hidrodinámico entre diferentes partículas. Esta cantidad es un promedio en el ensamble de un factor de fase que oscila muy rápidamente a vectores de onda grandes. Así,  $H_d \rightarrow 0$  y  $H(k) \rightarrow D_S^S$  en el límite de vectores grandes.

Las ecuaciones 4.12 y 4.64 muestran que en el límite de tiempos cortos  $F(k, t)$  tiene un decaimiento exponencial en el tiempo, donde  $k^2 D_c(k)$  es la constante de decaimiento para un vector de onda  $k$ . En la ec. 4.12 tomar el límite de tiempos cortos significa despreciar el término de la integral. Esto significa que si en los sistemas cuasidimensionales medimos  $F(k, t)$  para tiempos suficientemente pequeños ( $\tau_B \ll t < \tau_l$ ), entonces  $F(k, t)$  presentaría un decaimiento exponencial en el tiempo. De acuerdo a esto definimos la función hidrodinámica como la pendiente de la función  $f(k, t) = -k^{-2} S(k) \ln[F(k, t)/S(k)]$ . La figura 4.14 muestra a  $f(k, t)$  vs  $t$  para varios valores de  $k$ . Como se puede ver en la figura, la evolución temporal es en verdad lineal (i.e, el decaimiento inicial de  $F(k, t)$  es exponencial), para un amplio rango de  $k$ . Por lo tanto usamos la pendiente inicial (dependiente de  $k$ ) de  $f(k, t)$  para definir  $H(k)$  [55]. La figura 4.15, muestra  $H(k)/D_S^S$ , i.e, la función hidrodinámica normalizada con la pendiente inicial de  $W(t)$ , para cuatro valores de  $\phi_u$ . La estructura de  $H(k)$  muestra que las IH contribuyen distintamente para diferentes vectores de onda y que el efecto es más grande para valores mayores de  $\phi_u$ . También podemos ver aquí que el movimiento

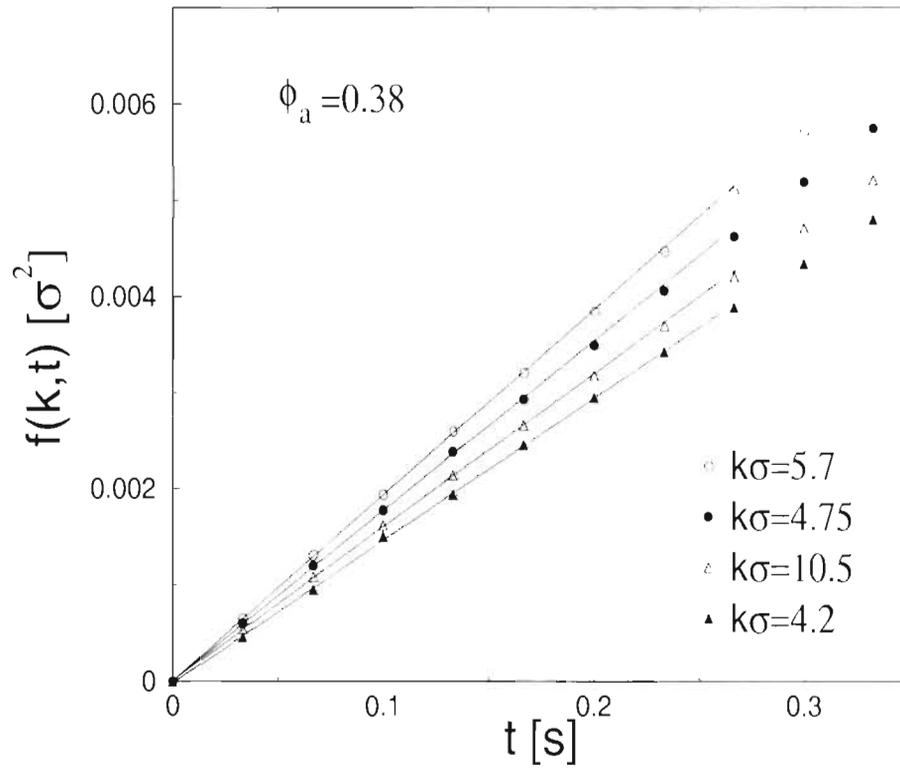


Figura 4.14:  $f(k,t)$  vs  $t$  (símbolos) para varios valores de  $k$ . La pendiente inicial (líneas) define la función hidrodinámica efectiva  $H(k)$ .

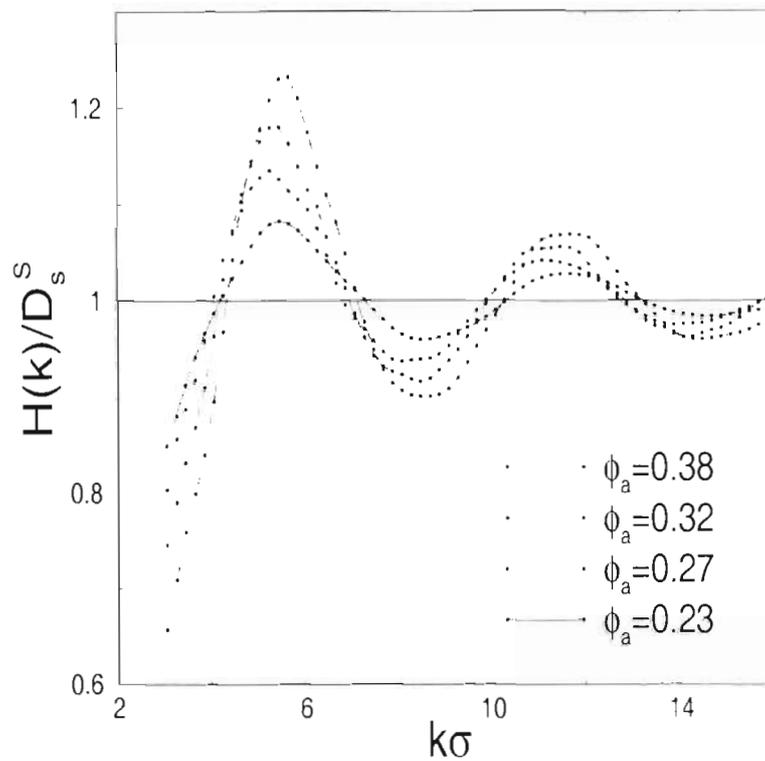


Figura 4.15: Función hidrodinámica, normalizada con el coeficiente de autodifusión de tiempos cortos, para varios sistemas concentrados.

individual, caracterizado por  $D_s^S$  (el cual depende de  $\phi_a$  y no de  $k$ ), sirve como referencia para el movimiento colectivo descrito por  $H(k)$ , y que en el límite de  $k$  grande  $H(k) \rightarrow D_s^S$ . Las desviaciones de  $H(k)$  de  $D_s^S$  son debidas al hecho de que el movimiento colectivo no es únicamente la superposición del movimiento individual de las partículas, excepto a valores de  $k$  donde  $H(k) = D_s^S$ . Aunque en nuestro caso las IH entre partículas están combinadas con los efectos hidrodinámicos de las paredes, es interesante ver que la función hidrodinámica efectiva  $H(k)$  medida en nuestros sistemas tiene características similares a la  $H(k)$  medida en suspensiones de 3D de esferas duras [44].

Para ver el efecto de las IH en la dinámica coloidal generalmente se comparan resultados experimentales que contienen dichas interacciones con algún otro enfoque ya sea teórico o de simulación por computadora [14,56]. En algunos casos el efecto de las IH sólo es incluido a través del coeficiente de autodifusión de tiempos cortos  $D_s^S$  [14]. En este trabajo comparamos los resultados de la dinámica colectiva descritos por  $G(r, t)$  con la teoría desarrolla-

da por Laura Yeomans-Reyna et al [57,58]. Las interacciones hidrodinámicas en la teoría se incluyen de dos formas. La primera consiste en usar  $H(k)$  experimental y la segunda es usando únicamente su valor asintótico  $D_s^S$ . La Teoría Autoconsistente (TA) es construida con resultados exactos de  $F(k, t)$  y  $F_s(k, t)$  en términos de una jerarquía de funciones de memoria, derivadas de la aplicación del formalismo de la ecuación generalizada de Langevin, más la propuesta de la conexión tipo Vineyard entre  $F(k, t)$  y  $F_s(k, t)$  a través de sus respectivas funciones de memoria, y una relación de cerradura entre estas funciones de memoria y la función de fricción dependiente del tiempo. En la ref. [57] se utiliza un potencial  $u(r) = 6/r^{50}$  ( $r > \sigma$ ) para reproducir la función de correlación radial, lo cual significa que se toma un potencial tipo esfera dura. La fig. 4.16 muestra la comparación entre teoría y experimento para un sistema coloidal con las siguientes características:  $\phi_u = 0.38$ ,  $\sigma = 2.04 \mu m$  y  $h = 2.92 \mu m$ . La columna de la izquierda de esta figura muestra que el incluir IH en TA a través de  $H(k)$  es una muy buena aproximación para describir la dinámica colectiva de sistemas coloidales para un amplio rango de tiempos. Por otro lado el incluir IH únicamente a través de  $D_s^S$  muestra que la dinámica descrita por la teoría concuerda con el experimento sólo a tiempos cortos. Usar  $D_s^S$ , significa que la dinámica de la teoría es sincronizada con la dinámica del experimento, sin embargo, esto funciona bien únicamente para tiempos cortos. Esta discrepancia es de esperarse ya que al incluir IH con  $D_s^S$  únicamente se hace la corrección sin importar el vector de onda, y como se discutió anteriormente las IH contribuyen de diferente manera para varios vectores de onda  $k$ .

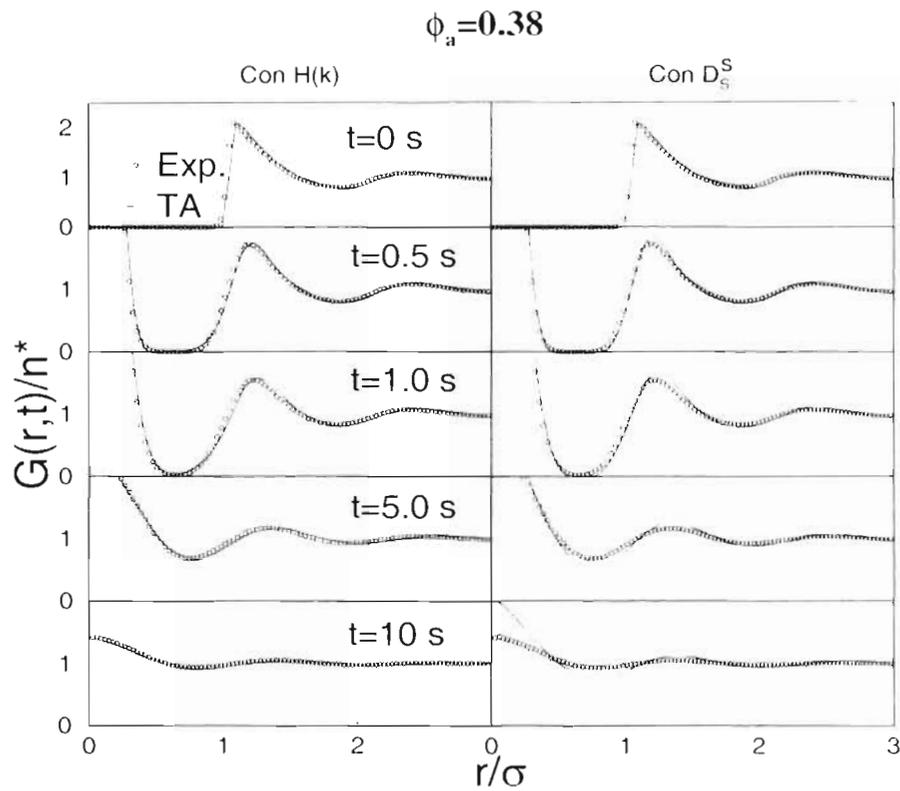


Figura 1.16: Función de van Hove para diferentes tiempos. Se comparan resultados experimentales (círculos) con resultados de TA (con  $H(k)$  experimental), columna izquierda, y TA (con  $D_s^S$  experimental), columna derecha.

## Capítulo 5

### Conclusiones y Perspectivas

En este trabajo se hizo un estudio experimental de propiedades estáticas y dinámicas de suspensiones coloidales confinadas. En la primera parte se estudiaron las propiedades estructurales estáticas a través de la función de correlación radial y el potencial de interacción entre partículas. Cabe señalar que el estudio de estas propiedades no fue el objetivo principal de este trabajo, su determinación fue con el objeto de entender el efecto que estas tienen en las propiedades dinámicas. Los resultados obtenidos en esta parte son los siguientes. Para las muestras de partículas de  $0.97 \mu m$  de diámetro y una separación entre placas de  $h = 1.96 \mu m$  y  $h = 2.26 \mu m$  se encontró un mínimo en el potencial de interacción alrededor de  $r = 1.8\sigma$ . Estos resultados concuerdan con los reportados en la ref. [14] para los cuales la razón  $h/\sigma$  es del mismo orden. Al confinar más la suspensión ( $h/\sigma = 2.92/2.04 = 1.43$ ), las funciones de correlación radial presentan una estructura muy semejante a la de esfera dura, esta semejanza se comparó con simulaciones usando el método de Monte Carlo para una suspensión de discos duros, lo cual muestra que la componente principal del potencial es de esfera dura. Al aumentar ligeramente la razón  $h/\sigma$  se encontraron funciones de correlación que presentaron dos máximos, uno cerca del contacto y otro alrededor de  $r = 1.4\sigma$ . En este trabajo no se profundizó en una investigación más sistemática de estos sistemas y únicamente se comparó con los resultados obtenidos con Monte Carlo en la ref. [36]. El corrimiento del máximo principal hacia distancias más pequeñas conforme la razón  $h/\sigma$  disminuye sugiere que la interacción entre partículas es apantallada debido a que se aumenta el número de iones por volumen debido a que las placas de vidrio disocian iones al estar en contacto con agua.

En la segunda parte se estudiaron las propiedades dinámicas. Esto representa la parte central del presente trabajo. Las propiedades dinámicas se dividen en propiedades de autodifusión y colectivas. Respecto a la dinámica de autodifusión se encontró que los desplazamientos de las partículas en el plano tienen distribución gaussiana. Como consecuencia de ésto, se encontró que la función de autocorrelación de Van Hove  $G_s(r, t)$  tiene una distribución gaussiana determinada únicamente por el desplazamiento cuadrático medio. Esto permitió usar la función  $F_s(k, t) = \exp(-k^2 W(t))$  como la parte auto del factor dinámico de estructura. Las mediciones del desplazamiento cuadrático medio  $W(t)$  mostraron el fuerte efecto que tienen las paredes en la dinámica coloidal. Se encontró, que para una razón  $h/\sigma = 2.92/2.04 = 1.43$ , el coeficiente de autodifusión  $D_s$  de un sistema muy diluido es 32% del correspondiente de partícula libre en 3D. Esta reducción tan significativa en la difusión de las partículas se debe a las interacciones directas e hidrodinámicas con las paredes. En un sistema concentrado, la difusión es disminuida aún más por las interacciones entre partículas. En el presente trabajo se presentó la propuesta de medir las interacciones hidrodinámicas para un sistema de  $N$  cuerpos considerando únicamente la interacción a pares. Esto arrojó como resultado que las interacciones hidrodinámicas para el caso cuasidimensional decaen a grandes distancias como  $\exp(-br)/r$ , donde  $b$  se puede interpretar como una constante de apantallamiento, la cual al parecer está relacionada al parámetro  $\frac{\sigma}{2h}$ . Respecto a las propiedades colectivas primeramente se midió la función de Van Hove  $G(r, t)$  junto con sus componentes de autodifusión y distinta en el régimen de tiempos cortos. El comienzo del traslape entre la parte de autodifusión y correlación entre distintas partículas provee una forma cuantitativa de definir el régimen de tiempos cortos en la dinámica coloidal. También se estudio la etapa final de relajación de la función de Van Hove. Los resultados para varias concentraciones mostraron que dicha función tiene un decaimiento algebraico de tiempos largos que va como  $\alpha(r)/t^\beta$ , donde  $\beta \approx 1$ . Para que el decaimiento asintótico en el tiempo se establezca, es necesario que las partículas se hayan movido en promedio una distancia mayor a la longitud de correlación de  $g(r)$ . La medición de la dinámica coloidal en el regimen de tiempos cortos permitió desacoplar el efecto de las IH y las ID. Para ésto, se calculó la transformada de Fourier de la función de Van Hove al cual se le conoce como factor dinámico de estructura  $F(k, t)$ .  $F(k, t)$  tiene la propiedad de decaer exponencialmente en el regimen

de tiempos cortos, con lo cual se pudo extraer la función hidrodinámica  $H(k)$ . Esta función contiene los efectos de las IH en el promedio configuracional en el régimen de tiempos cortos. La estructura de  $H(k)$  mostró que las IH contribuyen de manera distinta a la relajación de las fluctuaciones a diferentes longitudes de onda, además de que el efecto aumenta conforme crece la concentración de partículas. La determinación de la parte distinta de  $F(k, t)$  mostró que se puede medir autodifusión para vectores de onda para los cuales el factor estático de estructura tenga el valor de 1. Finalmente, comparamos resultados experimentales para la función de Van Hove con los determinados con la Teoría Autoconsistente, la cual incorpora el efecto de las IH ya sea a través de  $H(k)$  o del coeficiente de autodifusión de tiempos cortos medidos experimentalmente. Para el primer caso, se encontró una buena concordancia entre teoría y experimento. Para el segundo caso, sólo se encontró una buena concordancia para tiempos cortos lo que implica que  $D_s$  solo describe las IH en el régimen de tiempos cortos.

En el presente trabajo se exploró la posibilidad de entender la influencia de las interacciones hidrodinámicas en la dinámica coloidal de un sistema confinado. Esto abre perspectivas de investigación, por ejemplo medir la función hidrodinámica usando los coeficientes de difusión de dos partículas y comparar los resultados con  $H(k)$  medida a través del factor dinámico de estructura. La determinación de los coeficientes de difusión para una amplio rango de concentraciones hasta lograr que la interacción hidrodinámica sean efectivamente de dos cuerpos. Los coeficientes de difusión y el potencial de interacción son los ingredientes necesarios para realizar una simulación computacional sobre propiedades dinámicas con IH. Por otra parte, sería interesante calcular la etapa final de relajación de la función de Van Hove por métodos de simulación para determinar si las IH juegan algún papel importante.

# Bibliografía

- [1] G. Nägele, Phys. Rep. **272**, 215 (1996).
- [2] Keng-hui Lin, John C. Crocker, Vikram Prasad, Andrew Schofield, D. A. Weitz, T.C. Lubensky, and A. G. Yodh, Phys. Rev. Lett. **85**, 1770 (2000).
- [3] P. Mach, P. Wiltzius, M. Megens, D. A. Weitz, Keng-hui Lin, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh, Phys. Rev. E. **65**, 031720 (2002).
- [4] E. M. Furst and A. P. Gast, Phys. Rev. Lett. **88**, 4130 (1999).
- [5] Martin Heni and Hartmut Löwen, Phys. Rev. Lett. **85**, 3668 (2000).
- [6] K. Zahn and G. Maret, Phys. Rev. Lett. **85**, 3656 (2000).
- [7] P. N. Pusey, in *Liquids, Freezing and Glass Transitions*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1991), p. 763.
- [8] Dirk O. Riese, Gerard H. Wegdam, Willem L. Vos, Rudolf Sprik, Denis Fenistein, Jeroen H. H. Bongarts, and Gerhard Gubel, Phys. Rev. Lett. **85**, 5460 (2000).
- [9] David G. Grier, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2**, 264-270 (2000).
- [10] The colloidal domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet, D. Fennell Evans and Hakan Wemmerstrom. John Wiley & Sons; 2nd edition (February 1999).
- [11] M. Bostrom, D. R. M. Williams, and B.W. Ninham. Phys. Rev. Lett. **87**. 168103 (2001).
- [12] Alex Terray, John Oakey, David W. M. Marr, Science, **296**, 1841 (2002).

- [13] K. Zahn and G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3656 (2000).
- [14] H. Acuña-Campa, M. D. Carbajal-Tinoco, J. L. Arauz-Lara, and M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5802 (1998).
- [15] Sven H. Behrens and David G. Grier, *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*, edited by C. Holm, P. Kekicheff, and R. Podgornik (Kluwer, Dordrecht, 2001).
- [16] T. G. M. van de Ven, *Colloidal Hydrodynamics* (Academic Press, San Diego, 1989).
- [17] John C. Crocker and David G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 352 (1994).
- [18] G. M. Kepler and S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.* **73** 356 (1994).
- [19] M. D. Carbajal-Tinoco, F. Castro-Román, and J. L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. E* **53** 3745 (1996).
- [20] J. C. Crocker and D. G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **77** 1897 (1996).
- [21] B. Honing and A. Nicholls, *Science* **268**, 1144 (1995).
- [22] C. W. J. Beenakker and P. Mazur, *Physica (Amsterdam)* **120A**, 388 (1983); C. W. J. Beenakker and P. Mazur, *Physica A* **126**, 349 (1984).
- [23] M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2705 (1988).
- [24] A. J. C. Ladd, H. Gang, J. X. Zhu, and D.A. Witz, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 318 (1995).
- [25] G. S. Perkins and R. B. Jones, *Physica*, **189** A, 447 (1992).
- [26] L. Lobry and N. Ostrowsky, *Phys. Rev. B* **53** 12050 (1996).
- [27] Eric R. Dufresne, Todd M. Squires, Michael P. Brenner, and David G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3317 (2000).
- [28] M. D. Carbajal-Tinoco, tesis de doctorado, UASLP (1997).
- [29] Gildardo Cruz de León, tesis de doctorado, UASLP (1998).
- [30] S. Inoué, *Video Microscopy* ( Plenum Press, New York, 1986).

- [31] J. C. Crocker and D. G. Grier, *J. Colloid Interface Sci.* **179** 298 (1996).
- [32] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper and Row, New York, 1976).
- [33] B. V. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochimica (USSR)* **14**, 633 (1941); E. J. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- [34] Yilong Han and David G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 038302 (2003).
- [35] Angeles Ramirez-Saito, tesis de doctorado, UASLP (2004).
- [36] Angeles Ramirez-Saito, Martin Chavez-Paez, J. Santana-Solano and J.L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. E.* **67**, 050403(R) (2003).
- [37] J. C. Neu, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1072 (1998).
- [38] J. E. Sader and D. Y. C. Chan, *J. Colloid Int. Sci.* **213**, 268 (1999).
- [39] E. Trizac, *Phys. Rev. E* **62**, 1 (2000).
- [40] E. Trizac and J.-L. Raimbault, *Phys. Rev. E* **60**, 6530 (1999).
- [41] A. Einstein, *Investigations on the theory of the Brownian Movement*, (Dover, New York, 1981).
- [42] L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Fluid Mechanics* (Pergamon Press, New York, 1959).
- [43] B. J. Ackerson, *J. Chem. Phys.* **69** 684 (1978).
- [44] P. N. Segre, O.P. Behrend, and P. N. Pusey, *Phys. Rev. E* **52**, 5070 (1995).
- [45] Bruce J. Ackerson and L. Fleishman, *J. Chem. Phys.* **76**, 2675 (1982).
- [46] U. Genz and R. Klein, *Physica (Amsterdam)* **171A**, 26 (1991).
- [47] W. Härtl, Ch. Beck, and R. Helpmann, *J. Chem. Phys.* **110**, 7070 (1999).
- [48] Binhua Lin, Jonathan Yu and Stuart A. Rice, *Phys. Rev. E.* **62**, 3909 (2000).

- [49] R. Peshe and G. Nägele, *Phys. Rev. E* **62**, 5432 (2000).
- [50] Hess and R. Klein *Adv. Phys.* **32**, 173 (1983).
- [51] Bianxiao Cui, Haim Diamant, and Binhua Lin, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 188302 (2002).
- [52] John C. Croker, *J. Chem. Phys.* **106**, 2837 (1997).
- [53] W. van Meegen and S. M. Underwood, *J. Chem. Phys.* **88**, 7841 (1988).
- [54] M. D. Carbajal-Tinoco, G. Cruz de León, and J. L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. E* **56**, 6962 (1997).
- [55] J. Santana-Solano and J.L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 038302 (2001); J. Santana-Solano and J.L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. E.* **65**, 021406 (2002).
- [56] K. Zahn, J. M. Méndez-Alcaraz, and G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 175 (1997).
- [57] Laura Yeomans-Reyna, Heriberto Acuña-Campa, and Magdalena Medina-Noyola, Resultados no publicados.
- [58] L. Yeomans-Reyna and Magdalena Medina-Noyola, *Phys. Rev. E.* **64**, 066114 (2001); L. Yeomans-Reyna, H. Acuña Campa and Magdalena Medina-Noyola, *Phys. Rev. E.* **62**, 3395 (2000); L. Yeomans-Reyna and Magdalena Medina-Noyola, *Phys. Rev. E.* **62**, 3382 (2000).
- [59] R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science* (Oxford University Press, New York, 1993).
- [60] M. D. Carbajal-Tinoco and P. Gonzales-Mozuelos, *J. Chem. Phys.* **117**, 2344 (2002).
- [61] G. Zerah and J. P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **84**, 2336 (1986).
- [62] A. E. Larsen and D. G. Grier, *Nature (London)* **384**, 230 (1997).
- [63] Andrew H. Marcus and Stuart A. Rice, *Phys. Rev. E.* **55**, 637 (1997).
- [64] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 1987).

- [65] Andrew H. Marcus, Jeremy Shofield and Stuart A. Rice, *Phys. Rev. E.* **60**, 5725 (1999).
- [66] Joachim Wagner, Wolfam Härtl and Harald Walderhaug, *J. Chem. Phys.* **114**, 975 (2001).
- [67] G. Nägele and P. Baur, *Europhysics letters*, **38**, 557 (1997).
- [68] Bogdan Cichocki and Walter Hess, *Physica* **141A**, 475 (1987).
- [69] L. P. Faucheux and A. J. Libchaber, *Phys. Rev. E.* **49**, 5158 (1994).