

EVIDENCIA DE INTERACCIONES ATRACTIVAS  
ENTRE PARTÍCULAS COLOIDALES EN LA  
INTERFASE AIRE/AGUA

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

Presenta:

**Oscar Gómez Guzmán**

Instituto de Física

“Manuel Sandoval Vallarta”

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Mayo 8, 2000

# Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento al Dr. Jaime Ruiz García por la dirección de esta tesis, por su constante interés en la conclusión de la misma y por el apoyo que me ha brindado.

Al Dr. José Luis Arauz Lara por su valiosa colaboración en las discusiones científicas.

Al Dr. Miguel A. Valdéz por sus valiosas ideas aportadas para la realización de este trabajo.

Al M. en C. Ma. de los Angeles Ramírez Saito y M. en C. Jesús Manuel Santana Solano, por su valiosa ayuda en el tratamiento de las imágenes y por sus opiniones en los cálculos de la  $g(r)$  y el potencial  $U(r)$ .

Al M. en C. Sergio J. Mejía R. por su valiosa ayuda con las simulaciones en M. C.

A mis profesores y compañeros del Instituto de Física, el apoyo que de una u otra manera me brindaron.

A mis amigos Conchis, El ratón(Leandro), La potranca(Julian) y El perro(Dario), por su grandiosa amistad y por los perros juegos de dominó que nos echábamos. Por cierto siempre fuí el mejor.

A las instalaciones del Centro de Cómputo del Instituto de Física.

Al maestro Enrique, quien construyó el trough donde realicé los experimentos.

Al Dr. Boris Ivlev por su ayuda económica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Fondo de apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (FAI) por haberme brindado el apoyo económico.

# Dedicatoria

A mis padres Isabel Guzmán de Gómez y Pedro Gómez Zumaya (Q.E.P.D). Por el amor incondicional que siempre me han brindado.

A mis hermanos Lourdes, Pedro, Rocío, Alma, Adriana y especialmente a Ana, por su amor y el apoyo que siempre me han dado. Los quiero mucho.

A mi novia Lluvia por su amor y comprensión en todo este tiempo que llevamos juntos. Te quiero.

# Resumen

En el presente trabajo se estudió la estructura estática de un sistema coloidal cuasibidimensional compuesto de partículas esféricas de látex fluorescentes, de diámetro  $\sigma=0.499\mu\text{m}$ , en la interfase aire/agua.

El sistema cuasibidimensional se preparó en un primer experimento utilizando un plato petri (diámetro=4.7 cm), al cual se le depositó agua de alta pureza y después las partículas coloidales se depositaron sobre la superficie del agua con una microjeringa de  $25\mu\text{l}$ . Este sistema se cubre con un vidrio para evitar que se contamine y para disminuir las perturbaciones en la superficie del agua provocadas por corrientes de aire. En un segundo experimento se construyó un mejor contenedor de teflón con una cavidad cilíndrica (diámetro=2 cm) la cual tiene en el fondo una ventana de safiro y al igual que en el plato petri, se trabajó con agua de alta pureza y se depositaron las partículas con una microjeringa de  $25\mu\text{l}$ . Además, la cubierta de vidrio forma un mejor sello con el contenedor reduciendo aún más las perturbaciones en la superficie del agua.

En seguida se procede al análisis del sistema utilizando la técnica de videomicroscopía, la cual consiste en filmar imágenes del sistema y después digitalizarlas, luego se utiliza un programa hecho en Fortran para calcular la función de distribución radial  $g(r)$ . Una vez obtenida la función de distribución radial se puede encontrar el potencial de interacción mediante una deconvolución apropiada que involucra a la ecuación de *Ornstein-Zernike* y algunas relaciones de cerradura. Además, con ayuda de simulación en Monte Carlo, se pudo aproximar la  $g(r)$  experimental para el sistema de más baja densidad estudiado aquí.

Nuestros resultados muestran que el potencial de interacción a pares tiene una componente atractiva, similar a la encontrada en suspensiones de partículas coloidales de similar tamaño confinadas entre placas de vidrio.



# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>2</b>
1.1	Coloides . . . . .	3
1.2	Sistema de estudio . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Teoría</b>	<b>9</b>
2.1	Fuerzas de van der Waals . . . . .	9
2.1.1	Interacción dipolo-dipolo inducido . . . . .	9
2.1.2	Interacción dipolo-dipolo . . . . .	11
2.1.3	Interacción entre moléculas no polares . . . . .	11
2.2	Doble capa eléctrica . . . . .	12
2.3	Teoría DLVO . . . . .	12
2.4	Función de distribución radial $g(r)$ . . . . .	15
2.5	Ecuación de Ornstein-Zernike . . . . .	18
2.6	Potencial de fuerza media . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Procedimiento experimental</b>	<b>20</b>
3.1	Preparación y limpieza del material utilizado . . . . .	20
3.2	Limpieza y depósito de la muestra . . . . .	21
3.3	Técnica de videomicroscopía . . . . .	22
3.3.1	Representación digital de imágenes . . . . .	22
3.3.2	Procesamiento de imagen digital . . . . .	23
3.3.3	Análisis y realce de la imagen . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>26</b>
4.1	Cálculo de $g(r)$ . . . . .	26
4.2	$g(r)$ para diferentes concentraciones . . . . .	27
4.3	Análisis del potencial de interacción . . . . .	28
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>37</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>40</b>

# Capítulo 1

## Introducción

En este capítulo se hace una reseña histórica acerca de las investigaciones pioneras en el campo de los coloides, se da una clasificación de éstos y se definen las propiedades relevantes y los parámetros que caracterizan a una suspensión coloidal.

La evidencia del uso de coloides por el hombre data de las más tempranas civilizaciones. Pinturas de la edad de piedra en las cuevas de Lascaux en Francia y escrituras grabadas de Faraones y Egipcios fueron hechas con pigmentos coloidales. Muchos de nuestros más tempranos procesos tecnológicos, tales como la fabricación de papel, fabricación de cerámica y la fabricación de jabones y cosméticos, envuelven la manipulación de sistemas coloidales.

La ciencia de coloides como disciplina científica se estableció a mediados del siglo XIX. En 1845 Francesco Selmi[1] describió los primeros ejemplos de partículas coloidales, tales como el cloruro de plata, sulfuros en agua y otra clase que también incluía alúmina y almidón, y los clasificó por sus propiedades comunes nombrando a estas sustancias, ligeramente turbias, como "pseudosoluciones".

En 1850, Michael Faraday[1] hizo estudios extensivos de soluciones coloidales de oro, suspendiendo estas partículas coloidales en agua. Él encontró que estas soluciones son termodinámicamente inestables y una vez que han coagulado, el proceso no puede ser revertido. Las observaciones de Faraday muestran que tales dispersiones deben estar estabilizadas cinéticamente; sin embargo, si están propiamente preparadas pueden durar por muchos años. De hecho, algunos de los sistemas coloidales preparados por Faraday están aún en el museo Británico de Londres.

En 1861 Thomas Graham[1] acuñó el término coloide (palabra griega que significa pegamento) para describir las pseudosoluciones de Francesco Selmi. El término enfatiza su bajo coeficiente de difusión y carencia de cristalinidad. Graham dedujo que el bajo coeficiente de difusión de las partículas coloidales implicaba que las partículas fueran grandes, al menos de 1nm en diámetro en términos modernos. Por otro lado, el fallo de las partículas de ser sedimentadas bajo la influencia de la gravedad implica que tengan límite superior en tamaño, de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ . La definición de Graham acerca del rango de tamaño de las partículas que caracterizan el dominio coloidal es ampliamente usado hoy en día.

Los fenómenos coloidales juegan un papel importante en la Fisicoquímica, estableciendo una conexión entre la química descriptiva y la física teórica. Por ejemplo, el descubrimiento del movimiento Browniano es resultado de la observación de partículas de polen de tamaño coloidal por microscopía de luz. Einstein desarrolló la relación entre el movimiento Browniano y los coeficientes de difusión. En 1909 Jean Baptiste Perrin usó esta relación para determinar

un valor definitivo del número de Avogadro.

En 1945 se lograron avances significativos para explicar la estabilidad de las soluciones coloidales. Teorías desarrolladas, por un lado de Derjaguin y Landau y de manera independiente de Verwey y Overbeek (conocida como teoría DLVO) probaron una relación cuantitativa entre las fuerzas de van der Waals, mediante las cuales se lleva a cabo la coagulación, y las fuerzas electrostáticas repulsivas, las cuales estabilizan la dispersión coloidal. La teoría del DLVO ha sido estudiada y verificada extensivamente, y constituye ahora uno de los pilares en la ciencia de coloides[1].

## 1.1 Coloides

Una dispersión coloidal ha sido definida tradicionalmente como una suspensión de pequeñas partículas en un medio continuo. Debido a su capacidad de dispersión de la luz y a la aparente ausencia de presión osmótica, éstas partículas se pensaron como moléculas mucho más grandes que las moléculas pequeñas y sencillas como las del agua, alcohol o benceno y sales simples como NaCl. Se supuso que eran agregados de muchas moléculas pequeñas, unidas en una especie de estado amorfo diferente de los estados cristalinos comunes de estas sustancias. Hoy reconocemos que muchos de estos agregados son, de hecho, moléculas únicas con una masa molar muy grande. Los límites de tamaños son difíciles de especificar, pero si las partículas dispersadas se encuentran entre  $5\mu\text{m}$  y  $1\text{nm}$ , podemos decir que el sistema es una dispersión coloidal[2].

El término coloide se puede usar para describir mezclas (de un material con otro) que no se separan con el tiempo[3]. Existen dos casos extremos de mezclas, soluciones y suspensiones, y los coloides caen en el segundo caso con algunas particularidades de estos sistemas, las cuales se describen a continuación. La *solución* es una mezcla homogénea en la que las moléculas de soluto se encuentran todas en estado iónico de subdivisión molecular y no se precipitan al mezclarse con la fase disolvente (generalmente involucra componentes de tamaño molecular). Una *suspensión* es una mezcla heterogénea en la cual las partículas de soluto pueden llegar a precipitarse tras mezclarse con la fase disolvente. Los *coloides*, *suspensiones coloidales* o *dispersiones coloidales* representan un tipo intermedio de mezcla en la cual las partículas de soluto, o fase dispersa, están suspendidas en un disolvente o medio dispersante. Las partículas de la fase dispersa son bastante pequeñas por lo que la precipitación es despreciable, sin embargo, son bastante grandes para que la mezcla adquiera una apariencia nebulosa (y en muchos casos opaca) debido a que el tamaño de las partículas es del orden de la longitud de onda de la luz, lo cual hace que ésta se disperse al atravesar la suspensión coloidal. En la tabla 1.1 se indican que combinaciones de líquidos, sólidos y gases pueden formar coloides[4].

Hay dos subdivisiones clásicas de los sistemas coloidales: *Liofílicos* (que tienen afinidad con el solvente) y *Liofóbicos* (no son afines con las moléculas del solvente)[5]. Si el medio es acuoso entonces se usan los términos *Hidrofílico* e *Hidrofóbico*. Los coloides liofílicos pueden ser dispersados aunque no muy fácilmente, agregando un solvente adecuado al coloide seco. Por otro lado, un coloide liofóbico solo puede ser dispersado por un aporte externo de energía, como la agitación mecánica. Existen varios ejemplos de suspensiones coloidales biológicas con carácter liofílico, especialmente las constituidas por macromoléculas como las proteínas. Algunas estructuras de mayor tamaño, como los cloroplastos, tienen características liofóbicas.



Tabla 1.1: Tipos de coloides y ejemplos.

Fase Dispersa	Medio Dispersante	Nombre Común	Ejemplos
Sólido	Sólido	Solución sólida	Muchas aleaciones (como el acero y el duraluminio), algunas gemas de colores, hule reforzado, porcelana, plásticos pigmentados.
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Queso, mantequilla, jaleas.
Gas	Sólido	Espuma sólida	Esponja, hule, piedra pómez.
Sólido	Líquido	Soluciones y geles	Leche de magnesio, pinturas, lodo.
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, crema para la cara, aderezo para ensalada, mayonesa.
Gas	Líquido	Espuma	Espuma de rasurar, crema batida, espuma en la cerveza.
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo, partículas de materia que se transportan por los escapes de automóviles.
Líquido	Gas	Aerosol Líquido	Niebla, humedad, spray de aerosol, nubes.

Los primeros sistemas coloidales estudiados fueron soluciones de proteínas y polisacáridos en agua. Y en la actualidad son de gran importancia desde el punto de vista biológico e industrial el entendimiento de las propiedades de los materiales coloidales. Por ejemplo, la leche es un ejemplo típico de sistema coloidal, la cual está compuesta por gotas de grasa y micelas de proteínas, suspendidas en agua. De hecho, la cremosidad de la leche, depende de la cantidad de grasa que se encuentra en la suspensión. También en la elaboración de papel, son de naturaleza coloidal tanto las fibras de celulosa que sirven como matriz, así como las arcillas que se emplean de relleno para mejorar la opacidad y la textura del papel. Otro ejemplo de interés es la sangre, que es una suspensión de cuerpos deformables (ejemplo los glóbulos rojos), dispersos en un líquido. En los últimos años se han buscado sustitutos para la sangre, que cumplan con la función de llevar oxígeno a los diversos órganos, pero aún se tienen serios problemas con el entendimiento de las propiedades reológicas de sistemas altamente confinados como es el caso de los glóbulos rojos que deben circular a través de conductos estrechos, sin adherirse o precipitarse[6].

Hay fenómenos que existen a escalas atómicas o moleculares que son difíciles de estudiar a esas escalas. Sin embargo los sistemas coloidales han servido como sistemas modelos de átomos y moléculas para tratar de entender los fenómenos que ocurren a esas escalas; En muchos aspectos los coloides pueden imitar el comportamiento de átomos, formando arreglos que difieren del arreglo atómico solo por la escala. Por ejemplo, estudios cuasi-bidimensionales y bidimensionales han sido hechos y han dado más información de la transición de fundido cristalino en dos dimensiones, en donde la teoría KTHNY (Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young)[7] predice la aparición de una fase hexática, donde el parámetro de orden traslacional es de corto alcance y el orientacional de enlace es de quasi-largo alcance. Ordenamientos cristalinos han sido observados por Pieranski[8] con partículas coloidales de  $0.2\mu\text{m}$  estabilizadas por carga atrapadas en la interfase aire/agua. Él atribuye la estabilización del arreglo cristalino debido a interacciones repulsivas tipo dipolo-dipolo. Después, Armstrong y sus colaboradores[9], hicieron experimentos de expansión-compresión en una palangana de Langmuir con partículas de látex de  $1.01$  y  $2.88\mu\text{m}$  en diámetro, para estudiar la fusión en dos dimensiones: encontraron evidencia de la aparición de una fase hexática. Onoda[10] usó partículas coloidales de  $1-15\mu\text{m}$  de diámetro estabilizadas estéricamente en la interfase aire/agua. Dependiendo del tamaño de la partícula, él observó la formación de clusters reversibles e irreversibles, esto se atribuyó a la formación de un mínimo secundario en el potencial, debido a una combinación de interacciones electrostáticas repulsivas de corto alcance y a interacciones atractivas de van der Waals de largo alcance[11].

Para el estudio de suspensiones coloidales, se han formulado teorías dentro del marco de la mecánica estadística, se han usado técnicas experimentales tales como dispersión de neutrones y recientemente técnicas de videomicroscopía, así como técnicas de simulación por computadora, tales como Monte Carlo y Dinámica Browniana. Con esto se ha logrado profundizar en un mayor grado en el conocimiento de las propiedades estáticas y dinámicas de las suspensiones coloidales homogéneas en dos y tres dimensiones[12].

En los últimos años el estudio de sistemas coloidales en geometrías restringidas ha adquirido gran interés, por la posibilidad de tener sistemas modelos de, e.g. flujo de líquido en canales o poros. Generalmente, estos sistemas en geometrías restringidas se han estudiado atrapando la suspensión coloidal entre placas de vidrio, donde la separación de las placas es del orden del tamaño de la partícula. Inesperadamente, se ha encontrado en estos sistemas interacciones atractivas de largo alcance, donde la distancia de equilibrio es del orden

del diámetro de la partícula, en el rango de 1 a 2 micras. Los primeros en observar estas atracciones fueron Kepler y Fraden[13], ver Fig.(1.1). Ellos estudiaron esferas de poliestire-

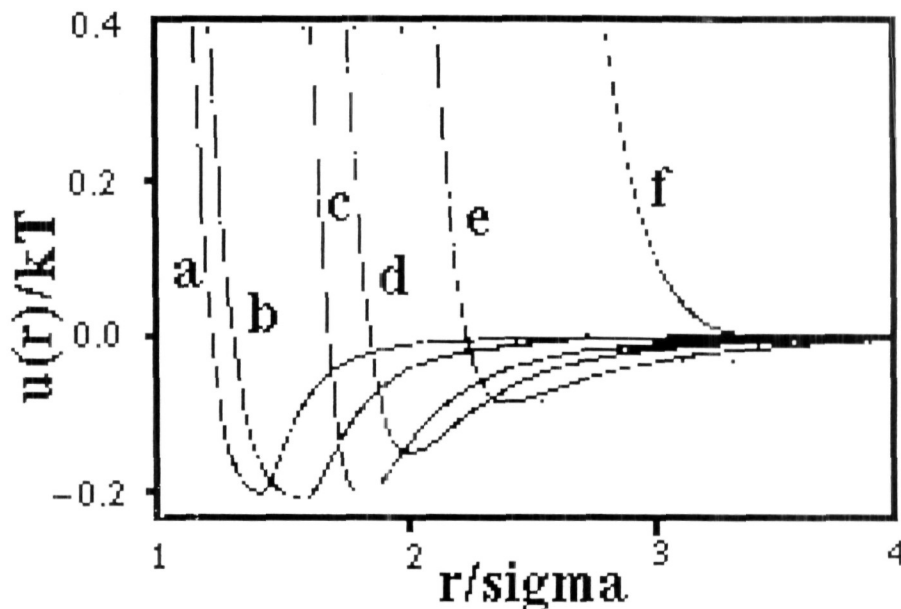


Fig. 1.1: El potencial a pares mostrado en a y b fueron obtenidos con la  $g(r)$  experimental y con la aproximación para bajas concentraciones  $g(r) = \exp(-U(r)/K_B T)$ . El potencial a pares en las curvas c-f fueron obtenidas usando simulación interactiva partiendo del potencial obtenido con la fórmula anterior[13].

no de  $1.27\mu\text{m}$  de diámetro y utilizaron la técnica de Video Microscopía Digital(VMD) para su estudio. Utilizando dinámica browniana para quitar el efecto de muchos cuerpos, ellos encontraron un potencial de interacción por pares atractivo a distancias del orden de micras diferente al predicho por la teoría del DLVO de coloides no confinados. Ellos sugieren que el confinamiento del sistema coloidal entre las placas es el responsable de la desviación observada en la teoría. Más tarde Carbajal-Tinoco et al.[14] utilizando también la técnica de VMD y partículas de  $0.5\mu\text{m}$  de diámetro confinadas entre dos placas de vidrio, obtuvieron el potencial a pares entre partículas utilizando la ecuación de Ornstein-Zernike en dos dimensiones, ver Fig.(1.2). Deconvolucionando la función de correlación con varias cerraduras para quitar el efecto de muchos cuerpos, encontraron que dicho potencial era de largo alcance con una componente atractiva bien definida la cual producía un mínimo secundario en el potencial, característica cualitativamente reproducida en todo el rango de concentraciones estudiadas. Por último, utilizando pinzas ópticas y la técnica de VMD, Crocker y Grier[15] confirmaron que el potencial efectivo tiene una componente atractiva en el caso de un sistema confinado, ver Fig.(1.3). Su técnica consiste en atrapar un par de partículas mediante trampas ópticas, soltarlas durante un tiempo determinado y grabar su evolución y después las vuelven atrapar.

La presencia de las paredes de vidrio, en los sistemas descritos arriba, tiene con seguridad contribuciones a las interacciones de las partículas que no son fáciles de entender. Aunado a esto, el control en la separación de las paredes de vidrio o la separación de las partículas con respecto a una pared, hace que los sistemas sean cuasi-bidimensionales. Las partículas coloidales atrapadas en la interfase aire/agua, ofrece la posibilidad de estudiar un sistema más bidimensional (pero aun cuasi-bidimensional, debido al tamaño finito de las partículas),

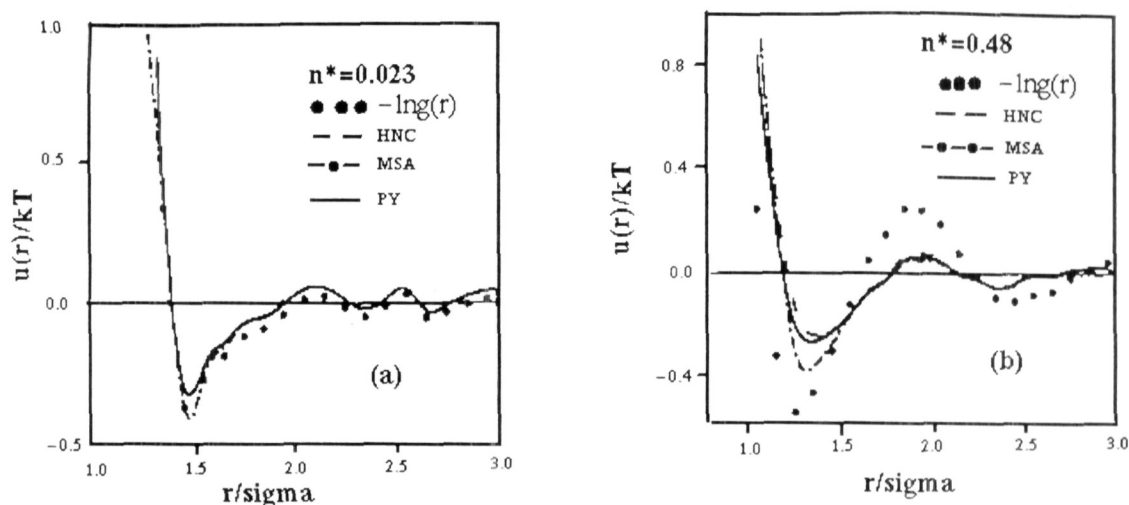


Fig. 1.2: Potencial efectivo entre partículas coloidales confinadas. (a) Resultados obtenidos de la ecuación de Ornstein-Zernike y las tres relaciones de cerradura HNC, MSA, y PY, comparados con los resultados para bajas concentraciones utilizando la aproximación  $U(r) = -\ln g(r)$ . (b) La misma comparación como en (a) sólo que para altas concentraciones[14].

sin el problema de tener el efecto producido por la cercanía de las placas de vidrio. En este respecto, Ruiz-García et al.[11], han reportado la formación de patrones coloidales en la interfase aire/agua, formados por partículas coloidales de látex estabilizadas por carga. Los patrones que reportan son la formación de espumas, clusters y pequeños agregados. Ellos interpretan la formación de estas estructuras, debido a la presencia de dos mínimos atractivos separados por un máximo repulsivo en el potencial de interacción. Al igual que los experimentos de partículas coloidales atrapadas entre placas de vidrio, Ruiz-García et al., propusieron que la formación de estos patrones coloidales se debe a la formación de un mínimo secundario, a una distancia de equilibrio del orden del tamaño de las partículas. Sin embargo, el potencial de interacción en este caso no se ha medido experimentalmente, de aquí que la motivación de este trabajo es la medición del potencial de interacción de partículas atrapadas en la interfase aire/agua. En el capítulo II se describen las herramientas teóricas a utilizar para la determinación de las propiedades estáticas de interés, como son la función de correlación a pares y su relación con el potencial de interacción. En el capítulo III, se describe el procedimiento experimental del trabajo. En el capítulo IV se presentaran los resultados obtenidos. Finalmente en el capítulo V se dan las conclusiones.

## 1.2 Sistema de estudio

En el presente trabajo se hace el estudio experimental de una suspensión coloidal compuesta por partículas esféricas de poliestireno depositadas en la interfase aire/agua. El estudio de este sistema se enfoca en la determinación de algunas propiedades estáticas de interés como son correlaciones espaciales y potencial de interacción.

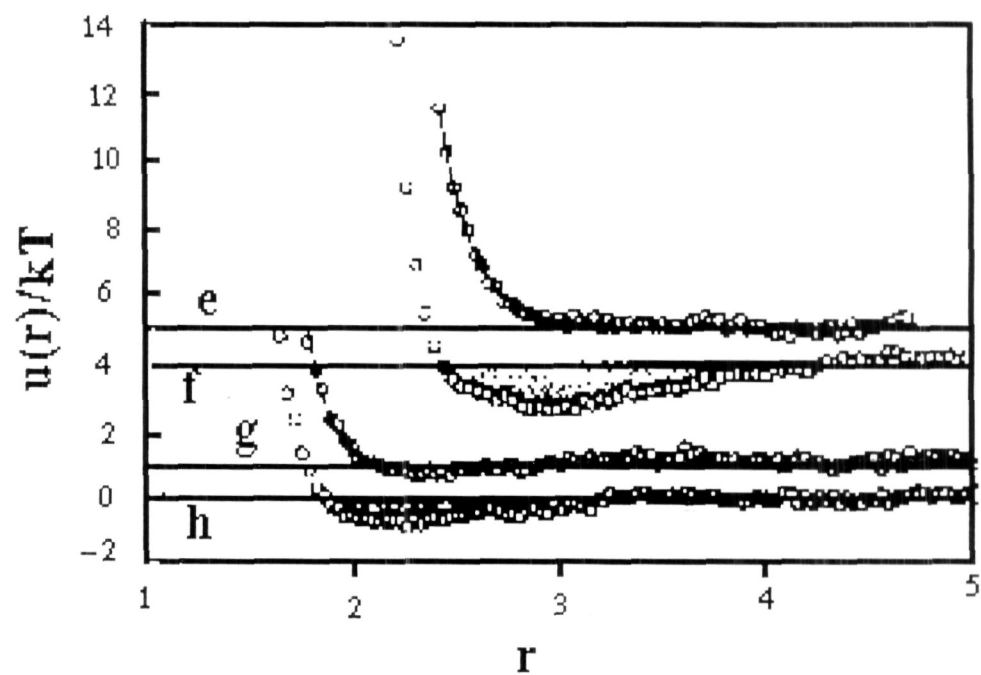


Fig. 1.3: Potencial de interacción para dos diferentes tamaños de partículas.  $2a = 1.53\mu\text{m}$ :(e) No confinadas, (f) Confinadas  $d = 3\mu\text{m}$ ;  $2a = 0.97\mu\text{m}$ :(g) No confinadas, (h) Confinadas  $d = 3.5\mu\text{m}$ [15].

# Capítulo 2

## Teoría

En este capítulo se presentan los aspectos teóricos que caracterizan a nuestro sistema. Se hace una breve descripción de las funciones de distribución en el marco de la mecánica estadística y en especial del ensamble canónico.

### 2.1 Fuerzas de van der Waals

Las fuerzas entre moléculas pueden clasificarse en tres categorías. Las primeras son puramente electrostáticas, que se originan de las fuerzas de Coulomb entre cargas. Las interacciones entre cargas, dipolos permanentes, cuadrupolos, etc., caen en esta categoría. Las segundas son fuerzas de polarización que se originan de momentos dipolares inducidos en átomos y moléculas por campos eléctricos de cargas cercanas y dipolos permanentes. Todas las interacciones en un medio solvente envuelven efectos de polarización. La tercer categoría son las fuerzas mecánico-cuánticas. Tales fuerzas dan origen a los enlaces covalentes y químicos. La Figura(2.1) muestra los tipos de interacciones entre átomos, iones y moléculas en el vacío[16].

Uno de los problemas básicos en el estudio de los coloides es encontrar la fuerza neta que actúa entre dos partículas coloidales. La fuerza neta determina la estabilidad del sistema coloidal. Si esta fuerza es atractiva, las partículas se juntan y forman cúmulos o agregados. Si la fuerza neta es repulsiva, el sistema es estable y todas las partículas se mueven como entidades individuales. Hay muchos tipos de fuerzas que determinan la estabilidad de dispersiones coloidales. Las más importantes son las fuerzas de van der Waals y las fuerzas electrostáticas.

#### 2.1.1 Interacción dipolo-dipolo inducido

Muchas moléculas como  $HCl$ ,  $H_2O$ , etc, poseen una distribución de carga tal que forman un momento dipolar eléctrico permanente. A este tipo de moléculas se les conoce como *moléculas polares*[16].

Si consideramos un sistema en el que existen tanto moléculas eléctricamente neutras como moléculas polares, éstas últimas con un momento dipolar permanente orientado con un ángulo  $\theta$  respecto a la línea que une a los centros de ambas moléculas, el campo eléctrico producido por el dipolo permanente de la molécula polar, inducirá una redistribución en la carga eléctrica de la molécula neutra, creando un dipolo inducido en esta última, de tal

TIPO DE INTERACCION		ENERGIA DE INTERACCION $W(r)$
Covalente, metalico		Corto alcance
Carga-carga		Energia de Coulomb $Q_1 Q_2 / 4\pi\epsilon_0 r$
Carga-dipolo		$-Q\mu \cos\theta / 4\pi\epsilon_0 r^2$
Carga-dipolo		$-Q^2 \mu^2 / 6 (4\pi\epsilon_0)^2 kT r^4$
Dipolo-dipolo		$-\mu_1 \mu_2 [2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi] / 4\pi\epsilon_0 r^3$
Dipolo-dipolo		$-\mu_1^2 \mu_2^2 / 3 (4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6$ Energia de Keesom
Carga-no polar		$-Q^2 \alpha / 2 (4\pi\epsilon_0)^2 r^4$
Dipolo-no dipolar		$-\mu^2 [\alpha(1+3\cos^2\theta)] / 2 (4\pi\epsilon_0)^2 r^6$
Dipolo-no dipolar		$-\mu^2 \alpha / (4\pi\epsilon_0)^2 r^6$ Energia de Debye
Das moleculas no polares		$-3h\nu\alpha^2 / 4 (4\pi\epsilon_0)^2 r^6$ Energia de dispersion de London

Fig. 2.1 Tipos comunes de interacciones entre átomos, iones y moléculas en el vacío[16].

manera que la magnitud del campo eléctrico del dipolo que actúa sobre la molécula neutra es,

$$E = \frac{\mu(1 + 3\cos^2\theta)^{\frac{1}{2}}}{4\pi\epsilon r^3}, \quad (2.1)$$

donde  $\epsilon$  es la permitividad del medio, y  $\mu$  el momento dipolar. Por lo tanto la energía de interacción está dada por,

$$u(r, \theta) = -\frac{1}{2}\alpha E^2 = -\frac{\mu^2\alpha(1 + 3\cos^2\theta)}{2(4\pi\epsilon)^2 r^6}, \quad (2.2)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de la molécula no polar.

De tal manera que la interacción efectiva es el promedio de la parte angular de la ec.(2.1),

resultando,

$$U(r) = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon)^2 r^6}, \quad (2.3)$$

a este tipo de interacción se le conoce como interacción de Debye o interacción inducida.

### 2.1.2 Interacción dipolo-dipolo

El segundo tipo de interacción resulta al considerar al sistema únicamente compuesto por dipolos permanentes. Si hay dos especies distintas  $(\mu_1, \mu_2)$  y reemplazando en la ec.(2.3)  $\alpha = \frac{\mu^2}{3K_B T}$ , la interacción resultante es[16],

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon)^2 K_B T r^6}, \quad (2.4)$$

y si hablamos de la misma especie obtenemos,

$$U(r) = -\frac{\mu^4}{3(4\pi\epsilon)^2 K_B T r^6}, \quad (2.5)$$

a este tipo de interacción se le conoce como interacción de Keesom.

### 2.1.3 Interacción entre moléculas no polares

El tercer tipo de fuerza de van der Waals se da entre dos átomos o moléculas no polares y se conoce como fuerza de dispersión o de London. Ésta es tal vez la contribución más importante a la fuerza total de van der Waals, ya que está siempre presente en contraste con los otros tipos de fuerzas que pueden o no estar presentes dependiendo de las propiedades de las moléculas. Estas fuerzas son de origen cuántico. Se pueden entender de la siguiente manera[16]: para un átomo no polar, el promedio en el tiempo de su momento dipolar es cero, sin embargo, en cualquier instante existe un momento dipolar finito dado por las posiciones instantáneas de los electrones alrededor del núcleo. Este dipolo instantáneo genera un campo eléctrico que polariza cualquier átomo vecino, induciendo un momento dipolar en él. La interacción resultante entre los dos dipolos da lugar a una fuerza instantánea atractiva entre los dos átomos y el promedio temporal de esta fuerza es finito. Este cálculo lo hizo London en 1930, encontrando que,

$$U(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}, \quad (2.6)$$

donde  $\frac{1}{2}h\nu_0$  es la energía del estado base del átomo o molécula,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de vibración. Por lo tanto para los tres tipos de interacciones de van der Waals podemos escribir,

$$U(r) = -\frac{\lambda}{r^6}. \quad (2.7)$$

Para dos partículas coloidales, las cuales consisten de un gran número de moléculas, la energía total de van der Waals se puede obtener sumando las contribuciones de todos los posibles



pares de átomos. Esto se puede hacer integrando sobre los volúmenes de ambas partículas. Esto es,

$$U(r) = -\lambda n^2 \int_{v_1} \int_{v_2} \frac{dv_1 dv_2}{r^6}, \quad (2.8)$$

donde  $n$  es el número de moléculas por unidad de volumen. Para dos esferas iguales tenemos que:

$$U = -\frac{A}{6} \left[ \frac{1}{x^2 - 1} + \frac{1}{x^2} + \ln\left(\frac{x^2 - 1}{x^2}\right) \right], \quad (2.9)$$

donde  $x = \frac{r}{\sigma}$ , siendo  $r$  la separación entre las esferas y  $A$  es una constante, conocida como la constante de Hamaker.

## 2.2 Doble capa eléctrica

Como acabamos de ver, las fuerzas de van der Waals entre partículas similares en un medio es siempre atractiva, de modo que si solamente operan estas fuerzas, podríamos esperar que todas las partículas suspendidas se juntaran inmediatamente y se precipitaran para formar una masa sólida[16]. Afortunadamente esto no sucede siempre porque las partículas suspendidas en agua, o cualquier líquido de alta constante dieléctrica, están por lo regular cargadas, experimentando con esto fuerzas repulsivas que previenen la coagulación. La acumulación de cargas sobre una partícula coloidal puede ser por dos causas:

- Por ionización o disociación de grupos en la superficie de la partícula.
- Por la adsorción de iones provenientes de la solución.

Sea cual fuere el mecanismo por el cual se cargan las partículas, la carga superficial final está balanceada por una cantidad de contraiones de carga opuesta a la carga de la partícula coloidal, algunos de los cuales están ligados, transitoriamente a la superficie de la partícula dentro de la llamada capa de Stern, mientras que otros forman una atmósfera de iones en rápido movimiento térmico, cerca de la superficie conocida como la doble capa eléctrica difusa.

## 2.3 Teoría DLVO

Derjaguin y Landau, y de manera independiente Verwey y Overbeck, combinaron las fuerzas de van der Waals con las fuerzas electrostáticas de la doble capa para explicar la estabilidad de partículas coloidales liofóbicas. Esta teoría se conoce como la teoría DLVO y se expresa matemáticamente como la adición del potencial atractivo ec.(2.9) y el potencial repulsivo electrostático. Para partículas inmersas en un líquido, el potencial repulsivo toma la forma,

$$U(r) = \frac{Q^2}{\epsilon(1 + \frac{\kappa\sigma}{2})^2} \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{r}, \quad (2.10)$$

donde  $Q$  es la carga sobre la superficie de la partícula,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del medio,  $\kappa^{-1}$  es la longitud inversa de Debye, y  $\sigma$  es el diámetro de la partícula coloidal. Resultando el potencial total de interacción (DLVO) entre las partículas de la forma,

$$U_T(r) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{\sigma^2}{r^2 - \sigma^2} + \frac{\sigma^2}{r^2} + \ln\left(\frac{r^2 - \sigma^2}{r^2}\right) \right] + \frac{Q^2}{\epsilon(1 + \frac{\kappa\sigma}{2})^2} \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{r}. \quad (2.11)$$

A diferencia de la interacción de la doble capa, el potencial de interacción de van der Waals es muy poco sensible a variaciones en la concentración del electrolito, de modo que puede considerarse como fijo en primera aproximación. Además la atracción de van der Waals debe siempre sobrepasar la repulsión de la doble capa a distancias muy pequeñas pues es una interacción que va como  $U(r) \sim -\frac{1}{r^6}$ , mientras que la energía de interacción de la doble capa permanece finita o crece mucho más lentamente cuando  $r \rightarrow 0$ . La Figura(2.2) muestra los diversos tipos de potenciales de interacción que pueden ocurrir entre dos partículas coloidales bajo la acción de esas dos fuerzas[16]. Dependiendo de la concentración del electrolito y la densidad de carga superficial se pueden dar los siguientes casos:

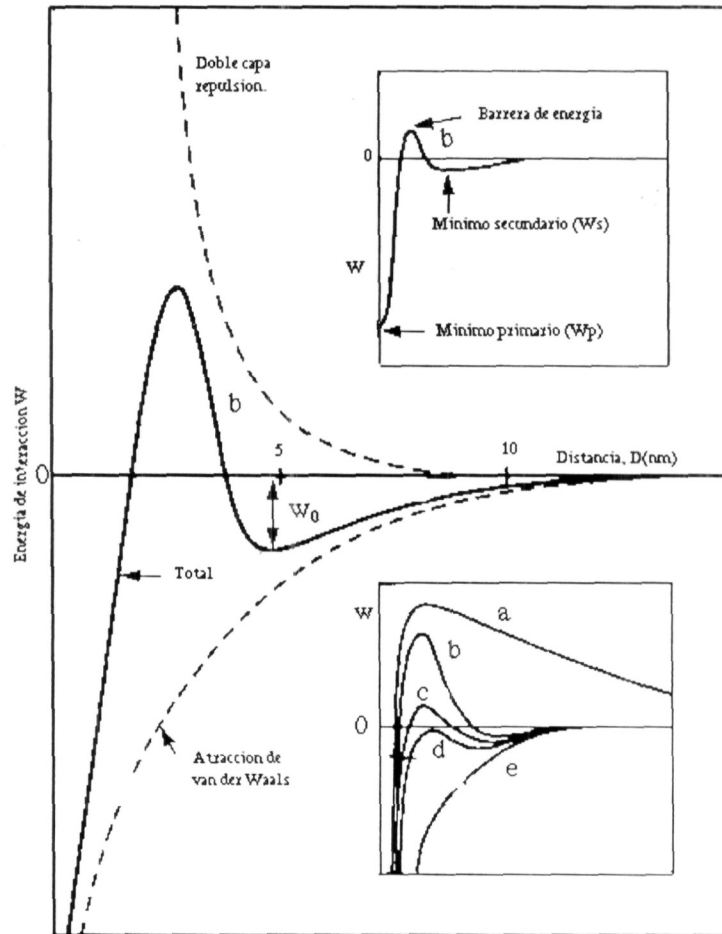


Fig. 2.2: Gráfica esquemática de la interacción DLVO. a) Repulsión fuerte entre partículas, b) Equilibrio estable en un mínimo secundario, c) Coagulación lenta, d) Coagulación Rápida[16].

- Para partículas cargadas en electrolito diluido, es decir longitud de Debye grande, la interacción repulsiva es dominante. En este caso es suficiente considerar la parte repulsiva del potencial para la descripción de las propiedades del sistema. Curva (a) del recuadro inferior en la Fig.(2.2)
- En soluciones con electrolito más concentrado, hay un segundo mínimo significativo, (recuadro superior de la Figura(2.2)). El mínimo de la energía potencial en contacto se conoce como mínimo primario.
- Para partículas de baja densidad en la carga superficial, la barrera de energía está mucho más baja que en el caso anterior (curva c). Esto lleva a una agregación lenta, conocida como coagulación o floculación. Por encima de un cierto valor en la concentración del electrolito, la cual es conocida como concentración crítica de coagulación la barrera cae por debajo del eje  $W = 0$  (curva d) y entonces las partículas coagulan rápidamente, se dice entonces que el coloide es inestable.
- Cuando la carga superficial tiende a cero, la curva de interacción se aproxima a la curva de interacción puramente de van der Waals y las partículas se atraen fuertemente cuando se acercan dándose una fuerte agregación.

En base a las consideraciones anteriores se tiene que el factor principal que hace que 2 o más partículas alcancen el contacto en un mínimo primario es la disminución de su carga superficial al ser mayor el amarre de los iones y/o el aumento del apantallamiento de la repulsión por el incremento de la concentración de sal.

El primer término de la ecu.(2.11) que corresponde a la parte atractiva, juega un papel importante cuando la separación entre partículas es del orden de nanómetros, pero cuando la separación es del orden de micras la parte atractiva es casi nula.

Como se sabe, la teoría DLVO ha sido muy exitosa para explicar sistemas de partículas coloidales en tres dimensiones, pero como se vera más adelante esta teoría no nos ayuda a explicar las interacciones entre partículas en sistemas cuasibidimensionales, como el estudiado en este trabajo.

Para un sistema cuasibidimensional donde las partículas se encuentran en la interfase aire/agua, se tiene un potencial del tipo:

$$U_T = V_A(r) + \frac{2q^2\lambda_0^2}{r^3} \left[ 1 - \left[ 1 + \frac{r}{\lambda_0} \right] e^{-\frac{r}{\lambda_0}} \right], \quad (2.12)$$

$$\lambda_0 = \kappa^{-1}. \quad (2.13)$$

Donde  $V_A$  es la parte atractiva, el segundo término corresponde a la parte repulsiva y  $\lambda_0$  es la longitud de Debye. Se ha especulado mucho sobre la parte atractiva en estos sistemas, donde la separación entre partículas es del orden de micras.

Sogami e Ise[21], Bowen y Sharif[22] usando aproximaciones de campo medio encontraron que la atracción entre las partículas era debida a efectos puramente electrostáticos. Pero el trabajo de J. Neu[23] muestra que una atracción entre partículas de igual carga debido a aproximaciones de campo medio parece improbable[24]. Por otro lado, las atracciones de van

der Waals mediadas por fluctuaciones electromagnéticas de alta frecuencia (espectro visible) y baja frecuencia (frecuencia de plasma), son de muy corto alcance y no actúan a distancias del orden de micras.

Podemos decir entonces que, ni las interacciones electrostáticas de campo medio ni las interacciones de van der Waals mediadas por fluctuaciones electromagnéticas de alta y baja frecuencia, pueden explicar la atracción observada entre dos partículas coloidales separadas por una distancia del orden de micras.

Por otra parte una idea para la explicación de las atracciones entre partículas coloidales fue propuesta por B. Ivlev[25] con una teoría acerca de fluctuaciones hidrodinámicas. Algunos cálculos de estos efectos fueron echos de manera aproximada por T. Squires y M. Brenner[26]. De acuerdo con esta idea, un potencial atractivo es del orden de  $K_B T$  a distancias del orden de micras.

Sin embargo, como se observa en la ecu.(2.12), el potencial repulsivo ya se conoce, segundo término de la ecu.(2.12), para el caso particular de partículas coloidales que se encuentran en la interfase aire/agua[27]. Bajo ciertas aproximaciones este potencial puede escribirse como:

$$\frac{q^2}{r} \quad r \ll \lambda_0, \quad (2.14)$$

$$\frac{2q^2\lambda_0^2}{r^3} \quad \lambda_0 \ll r. \quad (2.15)$$

Donde se observa que para  $r$  grandes el potencial de interacción decrece como  $\frac{1}{r^3}$ , más rápido que en el caso del vacío  $\frac{1}{r}$ , pero más lentamente que cuando las partículas se encuentran en electrolito  $(\frac{1}{r})e^{-\frac{r}{\lambda_0}}$ .

## 2.4 Función de distribución radial $g(r)$

Una de las propiedades estructurales estáticas más importantes es la función de distribución radial  $g(r)$ , la cual nos da información sobre las correlaciones espaciales entre las posiciones de las partículas.

Consideremos un líquido de  $N$  moléculas monoatómicas en un contenedor de volumen  $V$  y a una temperatura  $T$ [17]. La probabilidad de encontrar una molécula particular en un elemento de volumen  $\Delta V$  es justamente  $(\Delta V/V)$ . El número de moléculas que uno espera encontrar en  $\Delta V$  es por lo tanto,

$$N\left(\frac{\Delta V}{V}\right) = \rho\Delta V, \quad (2.16)$$

donde  $N$  se origina debido a que podemos seleccionar una de las cualesquiera  $N$  moléculas. La ec.(2.16) es válida cuando tratamos con un sistema uniforme. La cantidad,

$$\rho^{(1)}(r_1)dV_1, \quad (2.17)$$

es la probabilidad de que cualquier molécula se encuentre en  $dV_1$ ,  $\rho^{(1)}(r_1)$  es la función de distribución más simple y cumple con,

$$\rho^{(1)}(r_1) = \frac{N}{V} \equiv \rho. \quad (2.18)$$

Para caracterizar la estructura de un líquido hay que hablar de las probabilidades de encontrar dos o más moléculas en diferentes puntos en el líquido. En ausencia de fuerzas intermoleculares, cada molécula se mueve independientemente de las demás moléculas del sistema. Entonces la probabilidad de encontrar una molécula particular en el elemento de volumen  $\Delta V_1$  localizada en  $r_1$  y otra molécula particular en el elemento de volumen  $\Delta V_2$  en  $r_2$  es,

$$\left(\frac{\Delta V_1}{V}\right)\left(\frac{\Delta V_2}{V}\right), \quad (2.19)$$

así el número de moléculas en estos elementos de volumen son,

$$N(N-1)\left(\frac{\Delta V_1}{V}\right)\left(\frac{\Delta V_2}{V}\right), \quad (2.20)$$

el término  $N(N-1)$  es debido a que hay  $N$  maneras para escoger la primera molécula y luego solo quedan  $(N-1)$  maneras para escoger la segunda. En el límite termodinámico ( $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ ) y con  $(N/V) = \rho$  (una constante), la ec.(2.20) se reduce a,

$$\rho^2 \Delta V_1 \Delta V_2. \quad (2.21)$$

Cuando se toman en cuenta las interacciones moleculares, la presencia de una molécula en un punto puede influenciar la probabilidad de encontrar otra molécula en alguna región cercana. Cuantificamos este efecto como sigue: la probabilidad de observar una molécula en  $dV_1$  a  $r_1$  y otra en  $dV_2$  a  $r_2$  es

$$= \rho^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 dV_2, \quad (2.22)$$

$$= (\rho dV_1) \rho g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_2, \quad (2.23)$$

donde  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  se denomina *función de correlación de pares*. De la ec.(2.23) y de la discusión en los párrafos previos, podemos ver que  $(\rho dV_1)$  es la probabilidad de observar una molécula en el elemento de volumen  $dV_1$  localizada en  $r_1$ . Por lo tanto,  $(\rho g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_2)$  es la probabilidad condicional de observar una molécula en el elemento de volumen  $dV_2$  localizada en  $r_2$ , dado que una molécula está ya en  $dV_1$  a  $r_1$ . Para un sistema homogéneo e isotrópico  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es solo función de la distancia entre los puntos  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  por lo que podemos escribir

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(r), \quad r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad (2.24)$$

por lo tanto,  $\rho g(r)$  debe ser considerada como la densidad local de moléculas dado que una molécula está localizada en el origen. En otras palabras,

$$4\pi r^2 \rho g(r) dr, \quad (2.25)$$

es el número de moléculas localizadas dentro de un cascarón esférico de radio interior  $r$  y radio exterior  $r + dr$  centrado alrededor de una molécula que se encuentra en el origen. Como consecuencia  $g(r)$  también se conoce como función de distribución radial. En la Fig.(2.3) se

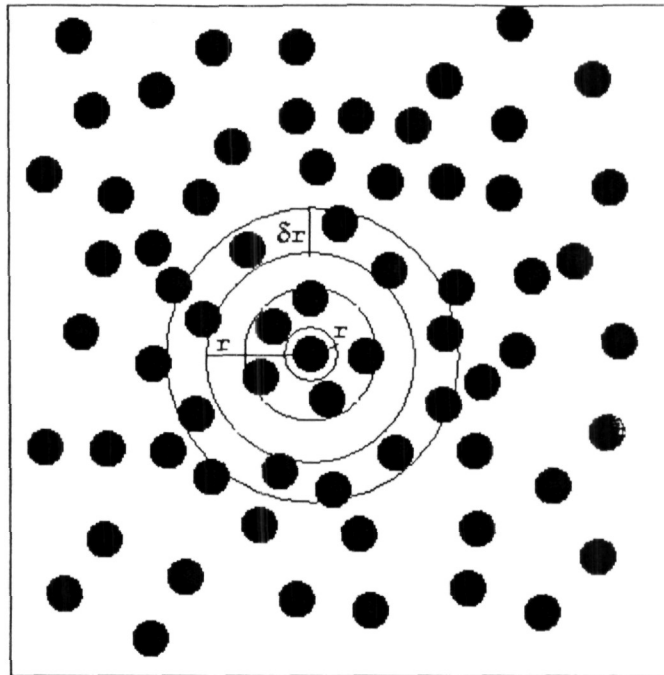


Fig. 2.3: La función de distribución  $g(r)$  puede ser obtenida escogiendo una partícula arbitraria como origen y contando el número de partículas cuyos centros están situados dentro del anillo de radios  $r$  y  $r + \delta r$ .

describe cualitativamente el significado de la función  $g(r)$ , y en la Fig.(2.4) se muestra una gráfica característica de dicha función.

Puesto que  $\rho g(r)$  es la densidad local de moléculas, ésta se debe aproximar a la densidad de bulto,  $\rho$ , conforme  $r$  se hace grande, ya que los efectos de la molécula en el origen serán despreciables para las moléculas que se encuentran a  $r$  grandes. Así tenemos que[17],

$$g(r) \rightarrow 1 \quad r \rightarrow \infty. \quad (2.26)$$

Además como resultado de la repulsión entre dos moléculas a pequeñas separaciones, tenemos que

$$g(r) \rightarrow 0 \quad r \rightarrow 0. \quad (2.27)$$

Integrando la ec.(2.25) obtenemos[18]

$$\int_0^{\infty} 4\pi\rho g(r)r^2 dr = N - 1 \approx N. \quad (2.28)$$

Todos los argumentos anteriores son igualmente aplicables a un sistema bidimensional[19], donde  $dV$  en lugar de ser un diferencial de volumen, sería un diferencial de superficie,  $\rho$  sería el número de partículas por unidad de superficie,  $\rho = N/S$ , y en lugar de la ec.(2.28) tendríamos

$$\int_0^{\infty} 2\pi\rho g(r)r dr = N - 1 \approx N, \quad (2.29)$$

donde  $2\pi\rho g(r)r dr$  sería el número de partículas entre las circunferencias de radios  $r$  y  $r + dr$ .

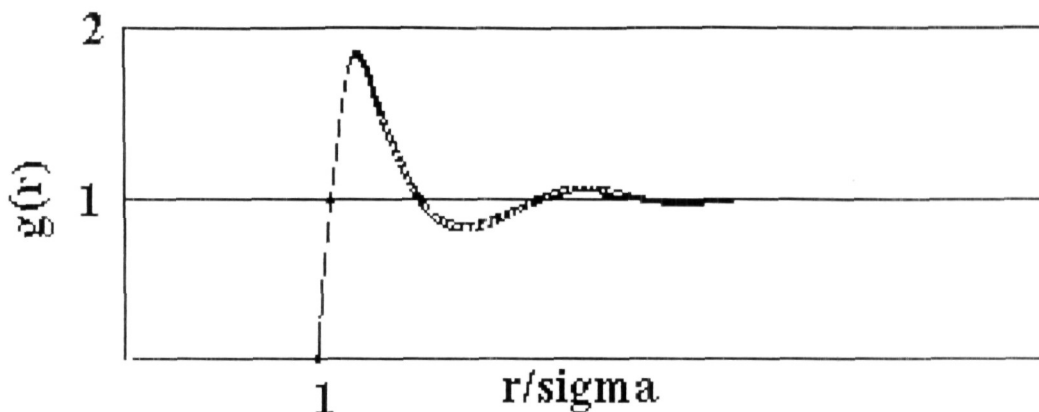


Fig. 2.4: Esta gráfica se puede interpretar como la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $r$  de otra partícula que se encuentra en el origen.

## 2.5 Ecuación de Ornstein-Zernike

Comenzamos esta sección introduciendo una nueva función, la llamada *función de correlación total*. La función

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1, \quad (2.30)$$

mide la correlación total entre dos moléculas. Esta correlación se aproxima a cero para separaciones muy grandes puesto que  $g(r) \rightarrow 1$  conforme  $r \rightarrow \infty$ . Definimos la correlación total que consiste de la suma de dos contribuciones: una correlación *directa* entre dos moléculas y caracterizada por  $c(r)$ , llamada función de correlación directa mas una contribución *indirecta* de la molécula uno a la dos, via una tercer molécula. La parte indirecta contiene la correlación directa entre las moléculas 1 y 3 multiplicada por la función de correlación total  $h(r) = g(r) - 1$ , entre las moléculas 2 y 3. El resultado final tiene que ser integrado sobre todas las posibles posiciones de la tercer molécula. Sumando estas dos contribuciones, obtenemos la ecuación conocida como ecuación de Ornstein-Zernike[17],

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho \int_V c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_3. \quad (2.31)$$

Para el caso de un fluido bidimensional homogéneo la integral de volumen se transforma en una integral de superficie[19]. Además, las funciones de correlación  $h(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  y  $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  dependen solamente de la distancia entre partículas  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ ; esto es,  $h(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = h(r)$  y  $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(r)$ . Por lo tanto la ecuación de Ornstein-Zernike para un fluido bidimensional queda como,

$$h(r) = c(r) + \rho^* \int_S c(r_{12}) h(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}'_2, \quad (2.32)$$

donde  $\rho^* = \rho\sigma^2$  y el diferencial  $d\mathbf{r}'_2 = d\mathbf{r}_2/\sigma^2$ .

Generalmente se utiliza la ecuación de Ornstein-Zernike para calcular  $g(r)$  con ayuda de aproximaciones conocidas como *relaciones de cerradura* para  $c(r)$ , las cuales involucran el potencial entre pares de partículas  $U(r)$ , que se supone conocido.

Las relaciones de cerradura que se utilizan comúnmente son las siguientes:

- La aproximación esférica media (MSA)

$$h(r) = -1 \quad r < \sigma; \quad (2.33)$$

$$c(r) = -\beta U(r) \quad r > \sigma. \quad (2.34)$$

- La aproximación de Perkus-Yevick (PY)

$$c(r) = (1 - e^{-\beta U(r)})(1 + h(r)). \quad (2.35)$$

- La aproximación de la cadena hipertejida (HNC)

$$c(r) = -\beta U(r) + h(r) - \ln g(r). \quad (2.36)$$

## 2.6 Potencial de fuerza media

Hemos visto que la función de distribución radial  $g(r)$  puede ser interpretada como la probabilidad de encontrar una molécula a una distancia  $r$  de otra molécula dada. Si bien, no existe una expresión general que relacione de manera exacta al potencial de interacción entre un par de partículas con la función de distribución radial (para una densidad arbitraria), en el límite de bajas concentraciones se tiene la siguiente relación para ambas cantidades[17]

$$g(r) = e^{\frac{-U(r)}{K_B T}}, \quad (2.37)$$

donde  $U(r)$  es el potencial de interacción entre dos moléculas. Puesto que  $U(r)$  llega a ser grande y positivo (interacción repulsiva) conforme  $r \rightarrow 0$ , la ec.(2.37) satisface la condición ec.(2.27). En general podemos escribir,

$$g(r) = e^{\frac{-W(r)}{K_B T}}, \quad (2.38)$$

donde  $W(r)$  es el trabajo reversible necesario para mover dos moléculas a través de un líquido desde una separación inicial grande( $\infty$ ) hasta una separación  $r$ . En un gas diluído este es justamente el trabajo hecho contra el potencial de interacción entre dos moléculas, puesto que el efecto de una tercera es despreciable a bajas densidades[17]. En un líquido denso la situación es diferente. Un desplazamiento relativo de dos moléculas afecta a las moléculas de los alrededores. Si el desplazamiento de una molécula relativo a otra es hecho muy suavemente y el equilibrio se mantiene todo el tiempo, cualquier arreglo de todas las otras moléculas puede ser reversible. Entonces si  $\mathbf{F}_{\mathbf{AV}}(\mathbf{r})$  es la fuerza promedio entre dos moléculas separadas por una distancia  $r$  (promediada sobre todas las configuraciones del resto de las moléculas en el sistema), el trabajo reversible  $W(r)$  necesario para mover las dos moléculas desde una separación grande a una separación  $r$  es

$$W(r) = - \int_{\infty}^r \mathbf{F}_{\mathbf{AV}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (2.39)$$

donde la integral es hecha por cualquier camino entre algún punto en  $r' = \infty$  y  $r' = r$ . Puesto que el proceso es reversible la integral es independiente del camino tomado.  $W(r)$  es por lo tanto conocido como el potencial de fuerza media[17].



## Capítulo 3

# Procedimiento experimental

En este capítulo se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la preparación de la suspensión coloidal, se describe también la forma en que se llevó a cabo la limpieza del material y la utilización de la técnica de videomicroscopía.

### 3.1 Preparación y limpieza del material utilizado

Una parte de gran importancia para el buen desarrollo de un experimento, es sin duda alguna la limpieza de los materiales utilizados.

Estos materiales fueron, un vial, una cubierta de vidrio y un contenedor de teflón que contiene una cavidad cilíndrica, la cual tiene en el fondo una ventana de zafiro. La limpieza del contenedor de teflón y la cubierta consistió en lavarlos primeramente con agua desionizada (tipo I, 18.3 M $\Omega$ -cm de resistividad para bioinvestigación), esta resistividad equivale a tener menos de 20 ppb (partículas por billón) en contaminantes orgánicos y menos de 10 ppb en partículas inorgánicas. Posteriormente se lavaron varias veces con cloroformo puro (Aldrich Chemical, USA) y después con etanol puro (J.T. Baker Solusorb, México), luego se sumergieron en un vaso de precipitado con agua ultra pura para después llevarlos a un sonicador (Branson, USA) y dejarlos ahí durante un tiempo de 20 minutos para remover la contaminación restante. Por último se dejaron reposar en agua fresca ultrapura nuevamente durante un tiempo de 10 minutos antes de ser utilizados.

La limpieza del vial consistió en ponerle agua desionizada en su interior y ponerlo en un sonicador, para transmitirle energía mecánica por medio de ultrasonido, con el fin de remover impurezas de su interior, y se hizo durante un tiempo aproximado de 20 minutos, luego se le retiró el agua y se le puso etanol puro y se repitió el lavado, estos dos pasos se hicieron tres veces.

Una vez limpio el material y antes de depositar las partículas se añadió agua desionizada a la cavidad del contenedor y después se aspiró la superficie de la misma (para remover cualquier sustancia activa en la superficie) con una pipeta Pasteur conectada a una bomba de vacío (Evarr Modelo B-040-2, Serie 102, México), por último se depositaron las partículas y se cubrió la muestra con la cubierta de vidrio Figura(3.1).

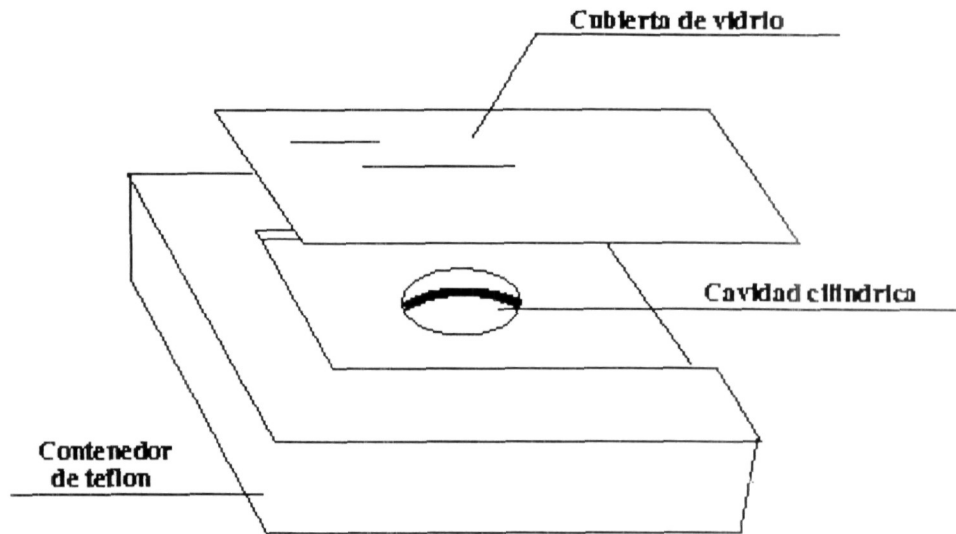


Fig. 3.1: Diseño del contenedor donde se realizan los experimentos.

### 3.2 Limpieza y depósito de la muestra

El sistema de estudio de este trabajo es una muestra de partículas de poliestireno fluorescentes de  $0.499\mu\text{m}$  de diámetro, depositadas en la interfase aire/agua. Estas partículas son de la Compañía Duke.

La limpieza de la muestra consistió en dializar las partículas, y se hizo de la siguiente manera, se tomaron dos gotas de la suspensión coloidal original y las depositamos en una membrana para diálisis (con tamaño de poro de 50,000 MWCO) que contenía aproximadamente 0.5ml de agua desionizada. Una vez depositadas, se introdujo la membrana en una solución que contenía 1000ml de agua desionizada y 150ml de etanol puro y después se dejó reposar durante 3 días.

La diálisis permite que por presión osmótica salga de la membrana todos los agentes contaminantes que tengan un tamaño menor al poro de dicha membrana, dejando así limpia la muestra de partículas que se encuentran dentro de la membrana. Generalmente, la contaminación en estos sistemas coloidales proviene de moléculas surfactantes de bajo peso molecular, por lo que hace que el método de diálisis, sea un método efectivo para llevar a cabo la limpieza de las partículas coloidales.

Una vez dializadas las partículas se llevan a el vial ya limpio y que previamente se había llenado de etanol. Por último se deposita una muestra de partículas en la superficie del agua limpia que contiene el contenedor y se tapa con la cubierta de vidrio para evitar contaminaciones provenientes del aire. Además, la cubierta de vidrio tiene también la función de proteger la muestra de corrientes hidrodinámicas que no dejarían que el sistema alcanzara el equilibrio.

La forma de depositar las partículas de poliestireno consistió en tomar una muestra de la solución con una microjeringa de  $25\mu\text{l}$  y depositarla suavemente en la superficie del agua, como se observa en la Fig.(3.2).

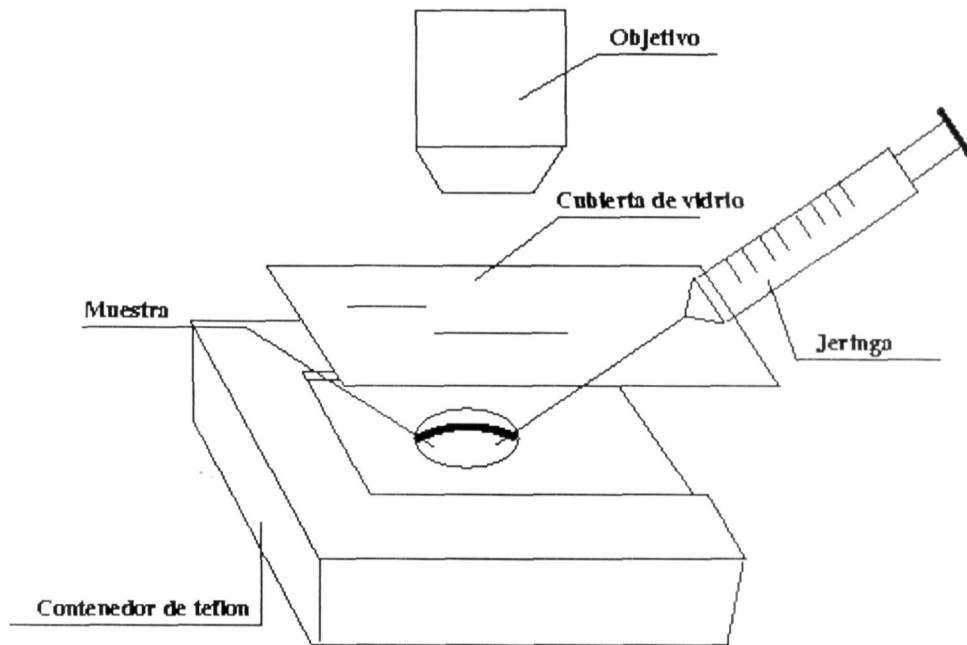


Fig. 3.2: Se muestra la manera utilizada en este trabajo para depositar la muestra sobre la superficie del agua.

### 3.3 Técnica de videomicroscopía

En esta parte del experimento se hizo uso de un microscopio óptico marca NIKON modelo OPTIPHOT-2. La luz que se utiliza para ver las partículas proviene de una lámpara de halógeno la cual es enfocada por la parte de abajo del microscopio. Las partículas absorben la luz, la cual pasa a través del medio transparente que en este caso es agua desionizada y es enfocada a la cámara de video a través de objetivos de largo alcance de trabajo. En este experimento se utilizó el objetivo 40X. La imagen de las partículas en la superficie del agua es capturada por una videocámara CCD (Charged-Coupled Device) monocromática. La señal proveniente de la videocámara [Hamamatsu, Modelo C2400-50, Japan] es recibida en un monitor [SONY, Modelo PVM-95, Japan], y posteriormente grabada en una videgrabadora [SONY, Hi-8, Japan] y/o enviada a una video impresora [SONY, UP-910, Japan] como se muestra esquemáticamente en la Figura(3.3)

#### 3.3.1 Representación digital de imágenes

El término imagen se refiere a una función bidimensional[19],  $f(x, y)$ , de la intensidad de la luz, donde  $x$  y  $y$  representan las coordenadas espaciales, y el valor de  $f$  en cualquier punto  $(x, y)$  es proporcional a la brillantez (o nivel de gris) de la imagen en ese punto.

Una imagen digital es una imagen  $f(x, y)$  que ha sido discretizada tanto en las coordenadas espaciales como en la brillantez. Una imagen digital se considera como una matriz donde cada pareja de índices de renglones y columnas se refieren a un punto en la imagen y los correspondientes valores de los elementos de la matriz identifican el nivel de gris en el punto correspondiente. Los elementos de tal arreglo digital se llaman elementos de la imagen o bien *pixeles* por el nombre en inglés *picture elements*.

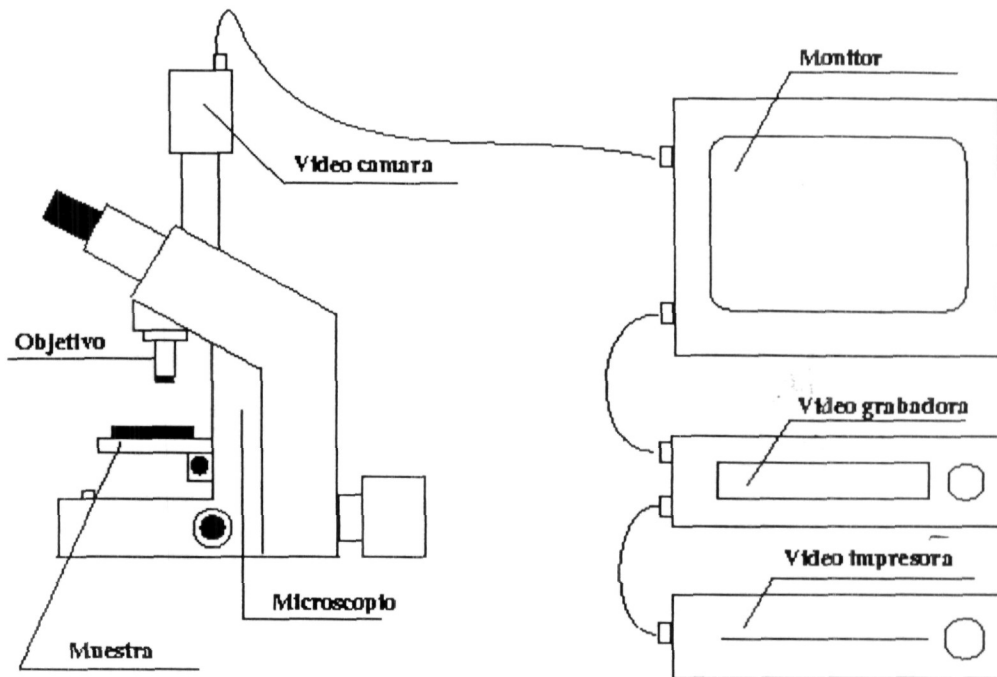


Fig. 3.3: Se muestra la manera en que están conectados los diferentes tipos de aparatos que se utilizaron para llevar a cabo la técnica de videomicroscopía.

### 3.3.2 Procesamiento de imagen digital

El primer paso para el procesamiento de la imagen digital es la conversión de la imagen óptica en una forma que pueda ser almacenada en la memoria de una computadora[19]. Esta conversión se lleva a cabo por un sistema conocido como digitalizador, que produce números codificados al muestrear la imagen. Esos números, los cuales son codificados en sistema binario, se conocen como los valores o niveles de gris del pixel en consideración. Ese proceso se denomina digitalización y la representación numérica almacenada de la imagen óptica original se llama imagen digital. La imagen digital es una abstracción numérica que puede ser manipulada como cualquier otro conjunto de datos almacenado en la memoria de una computadora.

### 3.3.3 Análisis y realce de la imagen

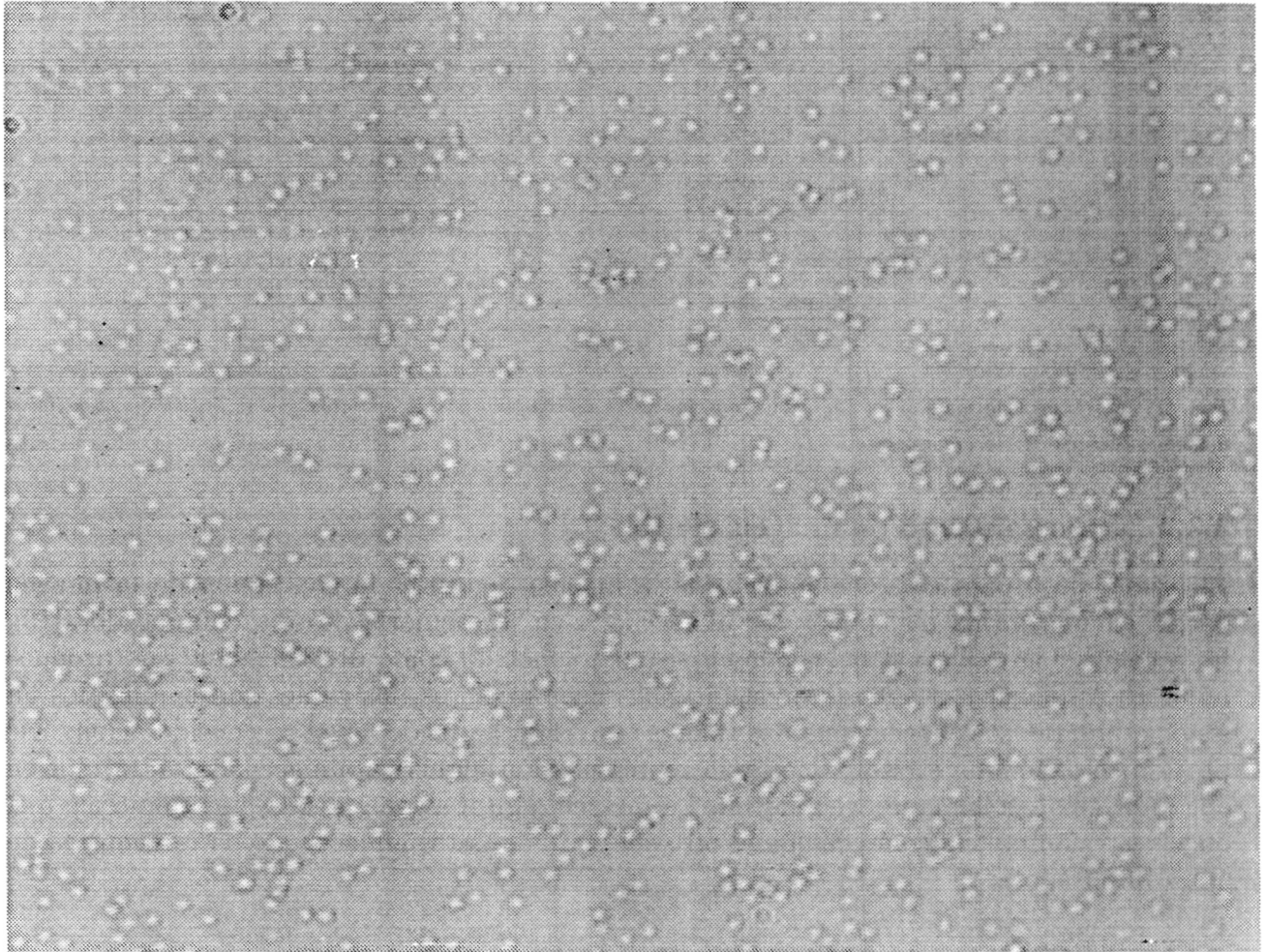
Existe un número ilimitado de manipulaciones que pueden llevarse a cabo sobre una imagen digital[19]; sin embargo todas ellas pueden clasificarse en dos grandes categorías: Análisis y realce de la imagen.

El análisis de la imagen consiste de todas las rutinas computacionales con las cuales se obtiene información descriptiva de la imagen digital, es decir, es el análisis numérico con el cual se obtienen las cantidades características del sistema de estudio, tales como los centros de las partículas del sistema coloidal que se estudia en este trabajo.

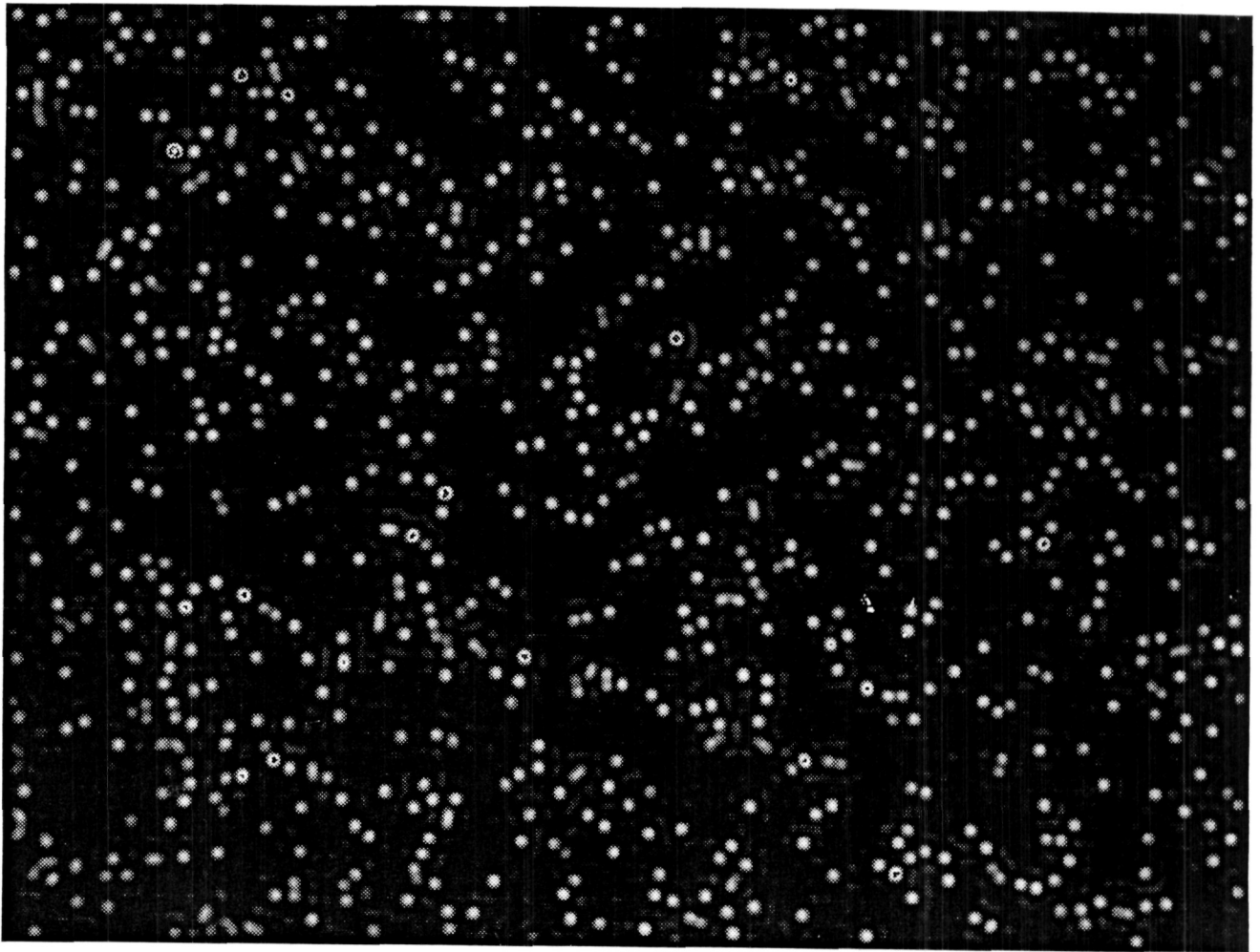
La segunda categoría de rutinas de manipulación de imágenes son aquellas que involucran el realce de la misma. Estas rutinas difieren de las del análisis de imagen en que el objetivo del procesamiento no es obtener información descriptiva de la imagen, si no más bien manipular la imagen de tal forma que sea más útil al observador. Ejemplos de estas rutinas son: cambio

de contraste, filtrado digital para resaltar fronteras, etc. Las rutinas de realce también pueden usarse para compensar la degradación de la imagen original causada por defectos o limitaciones en el sistema de captura de la misma.

En la Fig.(3.4) se muestra una imagen digital típica del sistema, obtenida de la imagen óptica original. Mientras que la Fig.(3.5) muestra una imagen digital después de una operación de realce.



*Fig. 3.4: Imagen digital de un sistema coloidal típico en nuestros experimentos.*



*Fig. 3.5: Imagen procesada, obtenida a partir de la imagen de la Fig. 3.4.*

## Capítulo 4

# Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la determinación de la estructura estática de las suspensiones coloidales bidimensionales estudiadas en este trabajo, como son la función de correlación a pares,  $g(r)$ , y el potencial de interacción a pares entre partículas coloidales,  $U(r)$ . Este último se calculó utilizando el hecho de que a bajas densidades la  $g(r)$  y el potencial de interacción a pares están directamente relacionados. Sin embargo, conforme la concentración de partículas aumenta, la interacción comienza a sentir el efecto de las interacciones de muchos cuerpos, por lo que utilizamos la ecuación de Ornstein-Zernike con diferentes cerraduras para tratar de eliminar las interacciones de muchos cuerpos en la determinación del potencial[14]. Otra manera de tratar de quitar el efecto de muchos cuerpos en el potencial es por medio de simulaciones por computadora[13]. Utilizamos simulaciones de Monte Carlo para la determinación del potencial de interacción sólo para el sistema de densidad de partículas coloidales más baja.

### 4.1 Cálculo de $g(r)$

Una vez que tenemos las posiciones de las partículas para cada configuración, se calcula la función de correlación a pares  $g(r)$ . Para esto se lleva a cabo el siguiente proceso:

Tomamos como referencia una partícula (partícula central), luego se buscan las distancias del centro de la partícula a los extremos de la caja de la imagen y nos quedamos con la distancia más pequeña (con la finalidad de no salirnos de la caja, ya que no hay condiciones periódicas). Esta distancia será el radio máximo de alcance de la partícula considerada para el conteo de las otras partículas que contribuyan a su  $g(r)$  ver Fig.(4.1).

Una vez hecho esto se dibujan anillos concéntricos de grosor  $0.2\sigma$  hasta llegar al radio máximo, contamos el número de partículas en cada uno de los anillos y hacemos un histograma. Repetimos este mismo proceso para todas las partículas y sumamos todos los histogramas. Esta suma deberá ser normalizada de acuerdo con la ec.(2.29). Una vez que normalizamos obtenemos la función de correlación a pares para un cuadro o imagen. Sin embargo, esta  $g(r)$  presenta demasiado ruido lo cual depende de la concentración de partículas del sistema coloidal. Para disminuir el ruido, se promedió sobre un número grande de configuraciones para suavizar la función de correlación. Para aumentar el número de configuraciones, lo que se hace es analizar un mayor número de cuadros o imágenes hasta que el ruido en la función de correlación sea pequeño, lo cual determinamos cuando la curva se hace más suave. Este número de cuadros o imágenes a analizar es más grande cuanto más

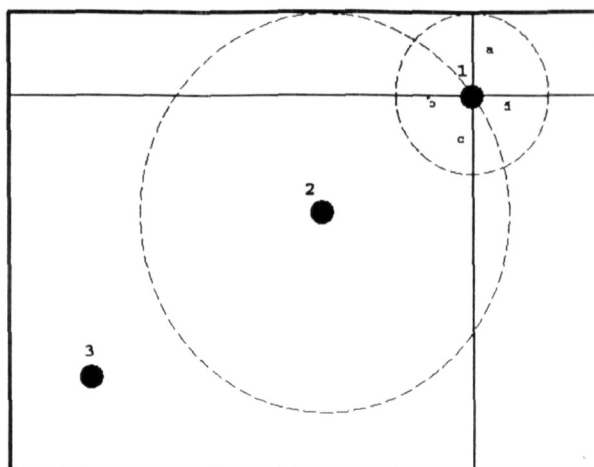


Fig. 4.1: Tomando como referencia la partícula 1, vemos que la distancia  $a$  es la más pequeña del centro a uno de los lados de la caja y por lo tanto ese será el radio máximo que pueda alcanzar. Existen diferentes situaciones por ejemplo; la partícula 2 no contribuye a la  $g(r)$  de la 1, pero la partícula 1 si contribuye a la  $g(r)$  de la 2 y otro caso es por ejemplo cuando la partícula 3 no contribuye a la  $g(r)$  ni de 1 ni de 2.

diluido es el sistema. Esto se muestra en la Fig.(4.2), donde se grafica  $g(r)$  para 1, 10, 100 y 500 configuraciones correspondientes a un sistema con  $n^* = 0.057$ . Donde  $n^* = n\sigma^2$  es la densidad reducida y  $n$  es el número de partículas por unidad de área.

## 4.2 $g(r)$ para diferentes concentraciones

En la Fig.(4.3) se presentan las gráficas de las funciones de correlación para los sistemas estudiados en este trabajo con distinta densidad reducida  $n^*$ .

Las imágenes experimentales usadas para determinar las gráficas de  $g(r)$  con densidad  $n^* = 0.057$  y  $n^* = 0.017$  se obtuvieron realizando los experimentos con un plato Petri (con agua en su interior y las partículas sobre su superficie) cubierto con una placa de vidrio. El plato Petri tenía un diámetro de aproximadamente  $4.7\text{cm}$  y la cubierta de vidrio solo estaba superpuesta en la parte superior del plato, en ocasiones se notaba un movimiento de todas las partículas producidas por agentes externos (caminar, cerrar puertas, etc.), esto hacía que se tuviera un sistema poco estable, ya que cualquier tipo de perturbación producía vibraciones en la superficie del agua originando con esto que las partículas obtuvieran un movimiento translacional, haciendo así poco estable el sistema. Para disminuir este problema se grabaron las imágenes durante la noche pues las vibraciones producidas por el personal disminuye considerablemente. Además, los datos para determinar la  $g(r)$  a partir de estos experimentos se obtuvieron evitando tomar imágenes cuando se tenía alguna perturbación de las partículas. Este tipo de ruido, se ha observado en experimentos con partículas de mayor tamaño en la interfase aire/agua, y donde se tiene formación de patrones como son la formación de espumas y clusters coloidales. Aquí se observó que estas perturbaciones no influyen en la formación y evolución de dichos patrones coloidales[20]. A diferencia de estas dos gráficas, la que corresponde a la densidad  $n^* = 0.009$  se obtuvo de un sistema más estable. Esto se consiguió gracias al diseño de un nuevo contenedor, el cual se muestra en las Fig.(3.1) y (3.2). El contenedor tiene una cavidad cilíndrica en el centro con un



área más pequeña que la del plato Petri (diámetro de la cavidad cilíndrica:  $2\text{cm}$ ). Además, la cubierta de vidrio superior forma un mejor sello con el contenedor; el resultado fué un sistema más estable. Al comparar las tres gráficas de la Fig.(4.3) puede observarse que la forma cualitativa de la función de correlación a pares se mantiene, lo que nos da confianza de que al menos de manera cualitativa hemos capturado esta propiedad estática de nuestro sistema. Para obtener las  $g(r)$  a las densidades de  $n^* = 0.009$ ,  $n^* = 0.017$  y  $n^* = 0.057$  se utilizaron 126, 239 y 798 partículas, respectivamente.

### 4.3 Análisis del potencial de interacción

El estudio de las propiedades estructurales de sistemas coloidales incluye la determinación de la función de distribución radial y del potencial de interacción entre pares de partículas  $U(r)$ . Este potencial de interacción es de gran importancia en la determinación de propiedades termodinámicas y también tiene un papel importante en la dinámica de los sistemas coloidales. Si bien, no existe una expresión general que relacione de manera exacta y a cualquier concentración el potencial de interacción entre un par de partículas con la función de distribución radial, en el límite de bajas concentraciones (en nuestro caso baja densidad superficial) se tiene la siguiente relación para ambas cantidades,

$$g(r) = e^{\frac{-U(r)}{K_B T}}, \quad (4.1)$$

es de interés, poder estimar el potencial efectivo de interacción para todo el rango de concentraciones y con este fin se va a emplear la forma bidimensional de la ecuación de Ornstein-Zernike ec.(2.32). Generalmente se utiliza O-Z para obtener la función de correlación a pares,  $g(r)$ , dado que se conoce el potencial de interacción entre las partículas,  $U(r)$ , con ayuda de alguna cerradura. En este trabajo, dado que podemos determinar experimentalmente la  $g(r)$ , se propone proceder de manera inversa para determinar  $U(r)$ .

El procedimiento para calcular  $U(r)$  en términos de  $g(r)$  consiste en obtener la transformada de Fourier de la ecuación de Ornstein-Zernike y despejar  $c(k)$

$$c(k) = \frac{h(k)}{1 + \rho h(k)}, \quad (4.2)$$

Donde  $c(k)$  y  $h(k)$  son las transformadas de Fourier de  $c(r)$  y  $h(r)$  respectivamente. Puesto que se conoce  $g(r)$ , con ayuda de la ec.(2.30) es fácil obtener  $h(k)$  aplicando la transformada de Fourier en dos dimensiones, y luego sustituyendo en la ec.(4.2) obtenemos  $c(k)$ , luego aplicamos la transformada de Fourier inversa a la misma para obtener la función de correlación directa  $c(r)$ , la cual sustituimos en las cerraduras (ecs.(2.33-2.36)) y despejamos  $U(r)$ . En la Fig.(4.4: a-c) se presenta el potencial de interacción, escalado con la energía térmica, obtenido del proceso anteriormente descrito, para los sistemas cuyas funciones de correlación se muestran en la Fig.(4.3). En estas figuras también se muestra el potencial  $U(r)$  obtenido directamente de la ec.(4.1) para hacer una comparación con las aproximaciones HNC, MSA, y PY. En la Fig.(4.5) se muestra el potencial utilizando en Monte Carlo para obtener la  $g(r)$  y compararla con la experimental, lo cual se muestra en la Fig.(4.6). El potencial de la Fig.(4.5) se obtuvo utilizando la aproximación para bajas densidades y como se observa en la Fig.(4.6) nos da una buena aproximación de la  $g(r)$  experimental.

Si comparamos los potenciales mostrados en la Fig.(4.4 a-c) observamos que en las figuras *a*) y *b*) que corresponden a las densidades más bajas, las aproximaciones HNC y PY concuerdan muy bien con la aproximación para bajas densidades, i.e. el  $-\ln g(r)$ . Mientras que la aproximación MSA es la que más desviación presenta con respecto a las otras cerca del mínimo, la diferencia entre mínimos en estas gráficas es del orden de  $0.1K_B T$  mientras que en la vecindad del máximo no aparece mucha diferencia entre las cuatro aproximaciones. En la Fig.(4.4 c) que corresponde a la densidad más alta observamos nuevamente que las aproximaciones HNC y PY concuerdan con la aproximación para bajas densidades cerca del mínimo y MSA se desvía y vuelve a aparecer una diferencia entre mínimos de  $0.1K_B T$ , y cerca del máximo se observa que la aproximación para bajas densidades  $-\ln g(r)$  no concuerda muy bien con las otras tres, MSA, HNC y PY. Las posiciones del mínimo secundario son aproximadamente en las tres gráficas de  $1.9\sigma$  y la profundidad de dichos mínimos andan entre  $-0.4K_B T$  y  $-0.5K_B T$ . A pesar de las diferencias que puedan presentar estas gráficas, es claro que todas tienen, cualitativamente, la misma forma. Si observamos ahora la Fig.(4.6) correspondiente a la densidad más baja vemos que la  $g(r)$  obtenida por simulación en M.C.(línea continua) se aproxima muy bien a la  $g(r)$  experimental. La manera en que se obtuvo la  $g(r)$  utilizando M.C. fue la siguiente: debido a que se conoce la  $g(r)$  experimental se calcula el potencial  $U(r)$  utilizando la aproximación para bajas densidades, a el potencial obtenido de esta manera se le ajusta una función (que en este caso fué la suma de tres exponenciales) que es la que se utiliza en el programa de M.C. para que nos de la  $g(r)$  correspondiente a esa función, la  $g(r)$  así obtenida se compara con la experimental y si hay mucha diferencia se ajustan unos parámetros a la función que nos describe el potencial y nuevamente se introduce a la simulación, de esta manera se va alimentando el programa hasta obtener una muy buena aproximación con la  $g(r)$  experimental. Una vez que la  $g(r)$  de la simulación se aproxima muy bien a la experimental podemos decir que, la función utilizada es una muy buena aproximación del potencial a pares. Lo interesante aquí es que no se tuvo que iterar varias veces, es decir, el mismo potencial que obtenemos de la  $g(r)$  para bajas densidades que es el mostrado en la Fig.(4.5) es el que se introduce en la simulación y el resultado fué una muy buena aproximación de la  $g(r)$  experimental el cual se muestra en la Fig.(4.6). Si quisiéramos acercarnos más a los puntos experimentales tendríamos que ir variando algunos parámetros en dicho potencial hasta acercarnos lo más posible.

Por otra parte, en la Fig.(4.7) se muestran dos potenciales obtenidos por Carbajal-Tinoco et al.[14] utilizando también la técnica de VMD y partículas de  $0.5\mu\text{m}$  de diámetro confinadas entre dos placas de vidrio. Ellos obtuvieron el potencial a pares entre partículas utilizando la ecuación de Ornstein-Zernike en dos dimensiones.

Si comparamos los potenciales mostrados en el Fig.(4.7) para partículas confinadas, con los obtenidos en este trabajo para partículas no confinadas, observamos que también en el caso de nosotros existe un potencial atractivo muy parecido de manera cualitativa al obtenido por Carbajal-Tinoco et al. Existen algunas diferencias en las posiciones ya que para ellos los mínimos tiene una posición aproximadamente de  $1.5\sigma$  y para nosotros de  $1.9\sigma$  la profundidad de los mínimos es muy parecida, del orden de  $-0.4K_B T$  a  $-0.5K_B T$ . A pesar de estas diferencias la forma cualitativa de los potenciales en ambos sistemas es muy clara.

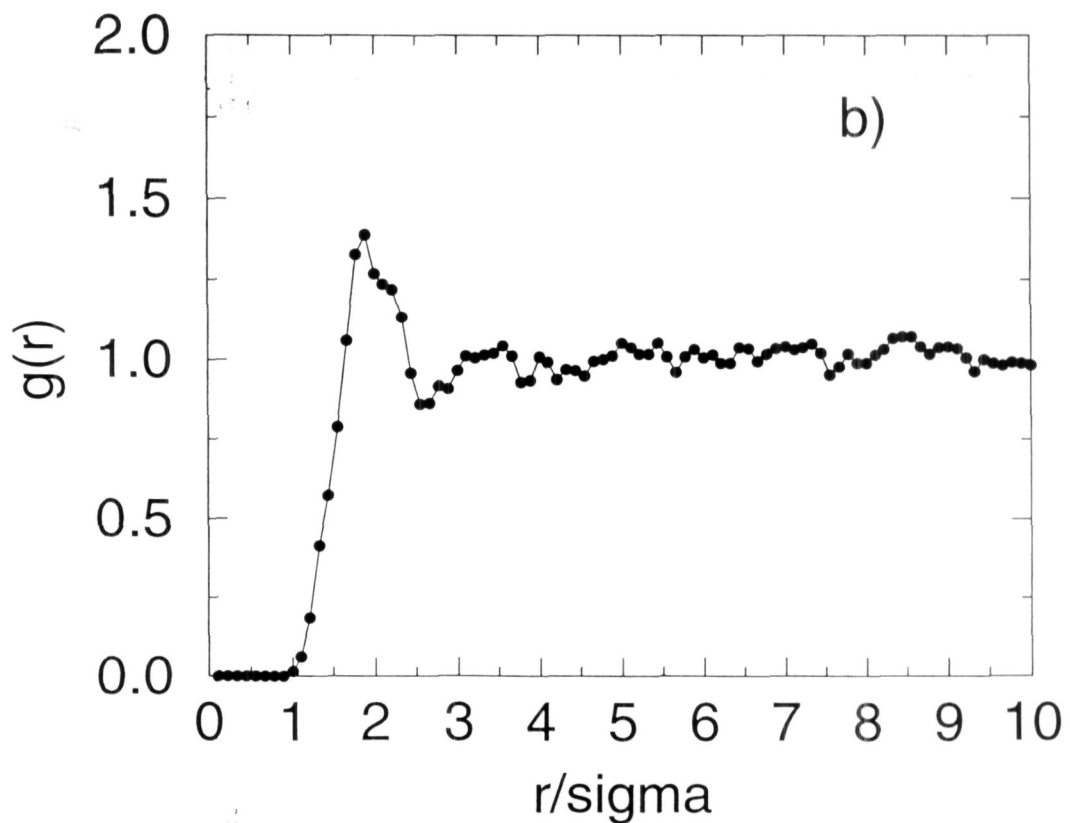
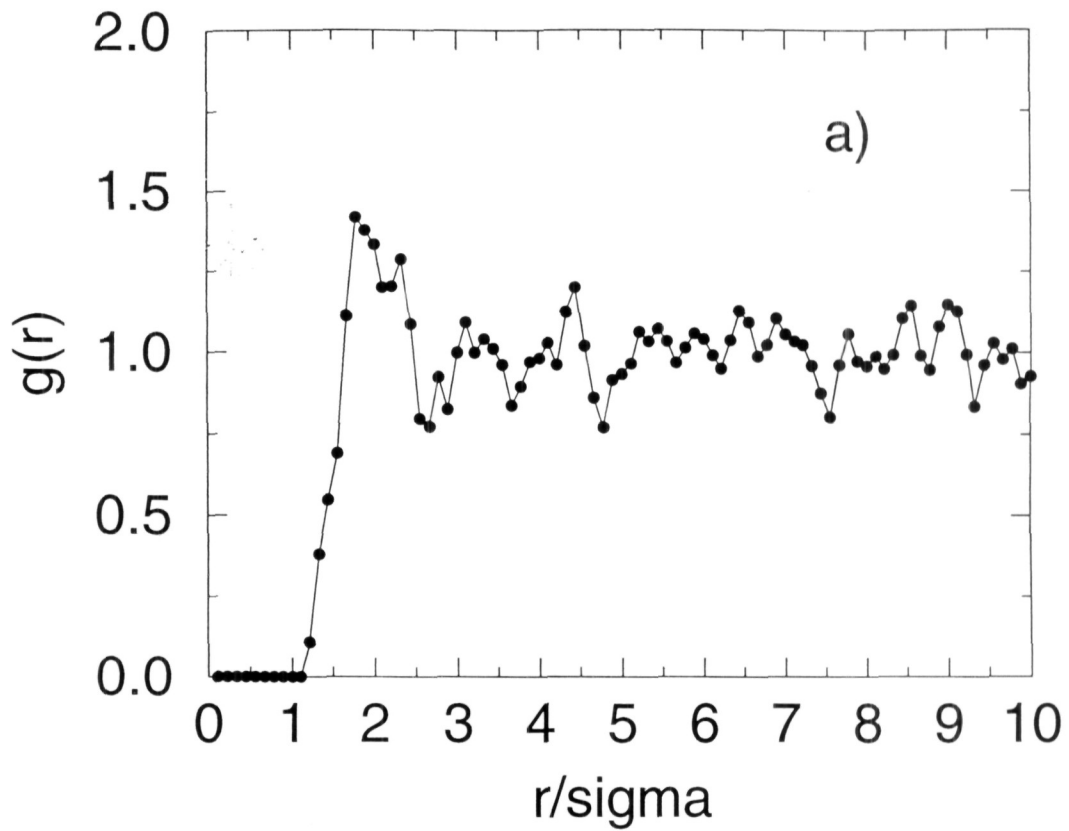
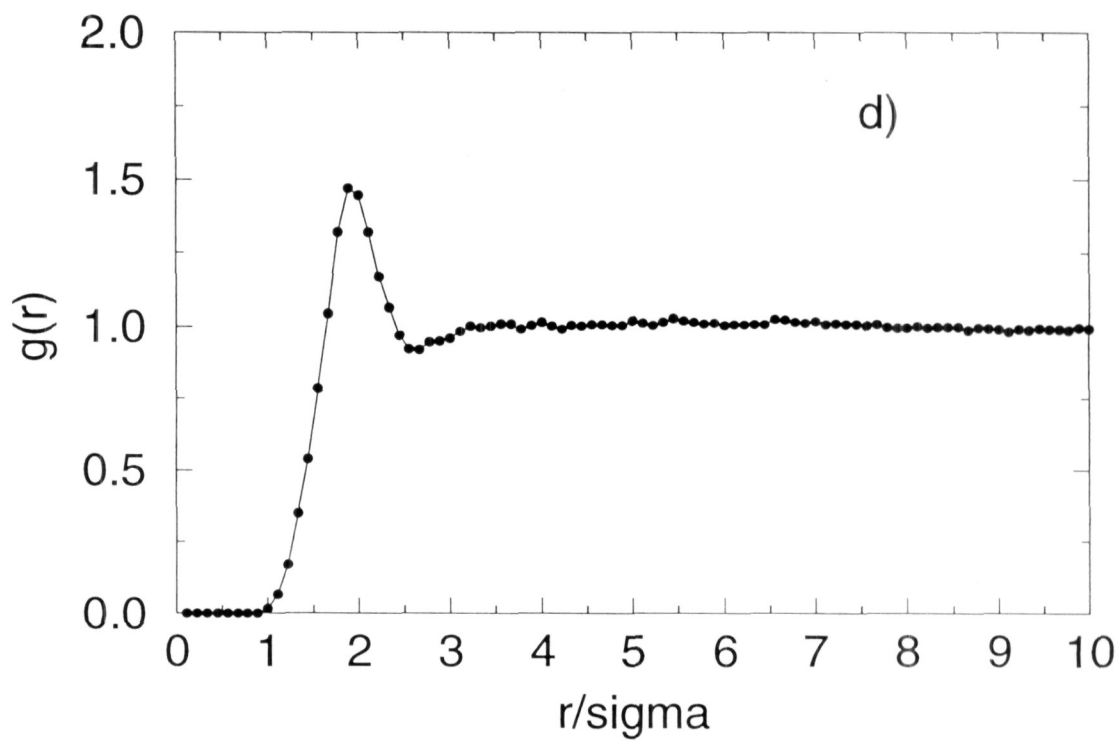
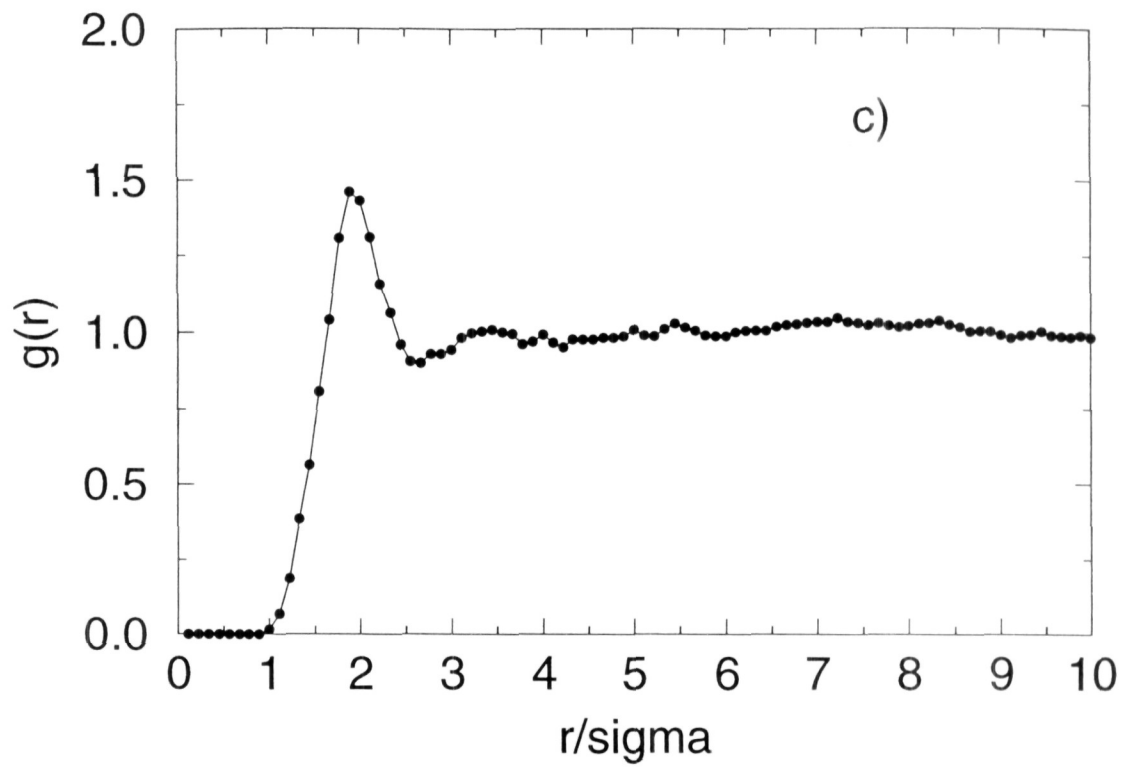


Fig. 4.2: En a) Se presenta la función de correlación de pares correspondiente a una sola configuración; en b), c) y d) se presenta el promedio de 10, 100 y 500 configuraciones para el mismo sistema  $n^* = 0.057$ . Como puede observarse en estas figuras, es necesario procesar varias imágenes para lograr una buena estadística y obtener curvas experimentales suaves.



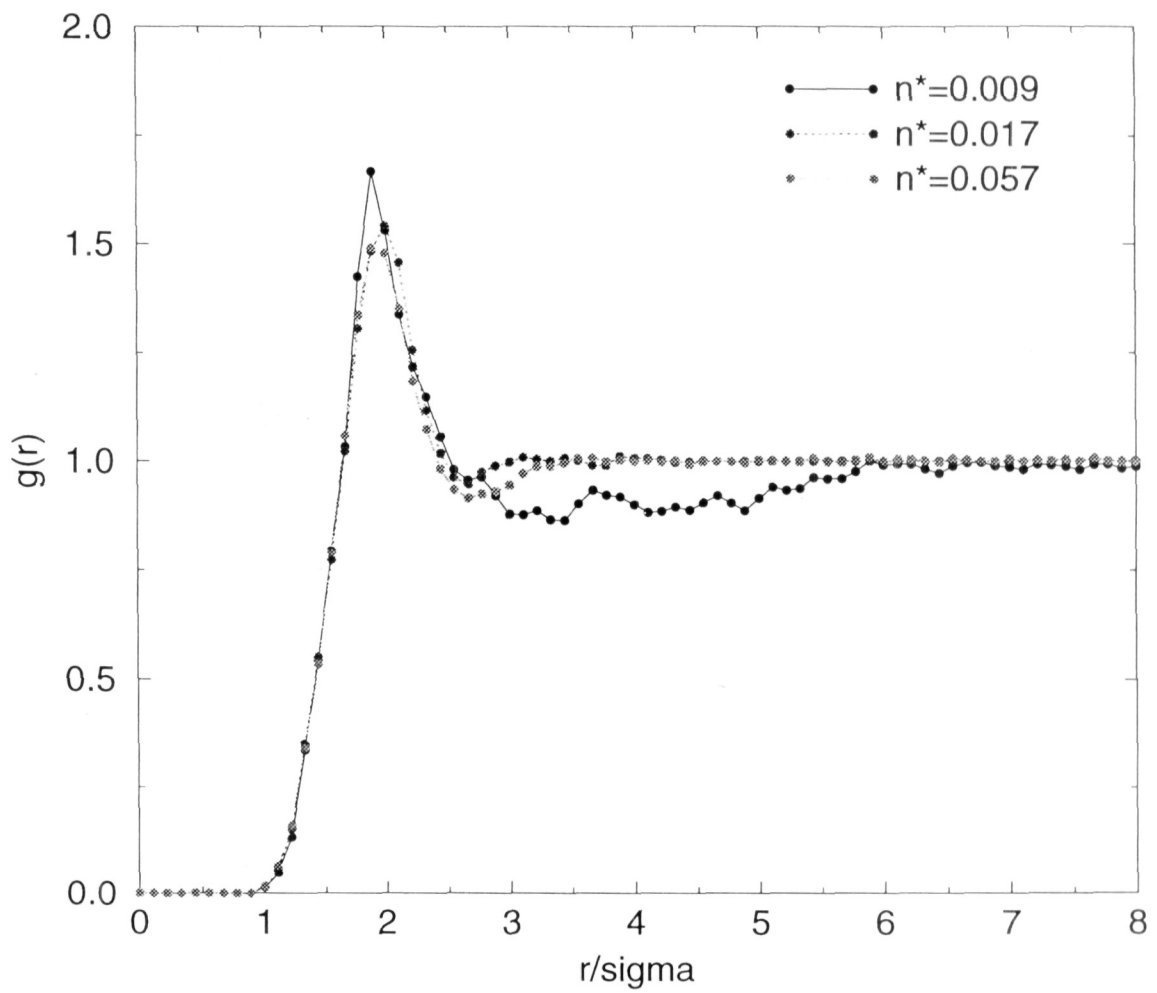
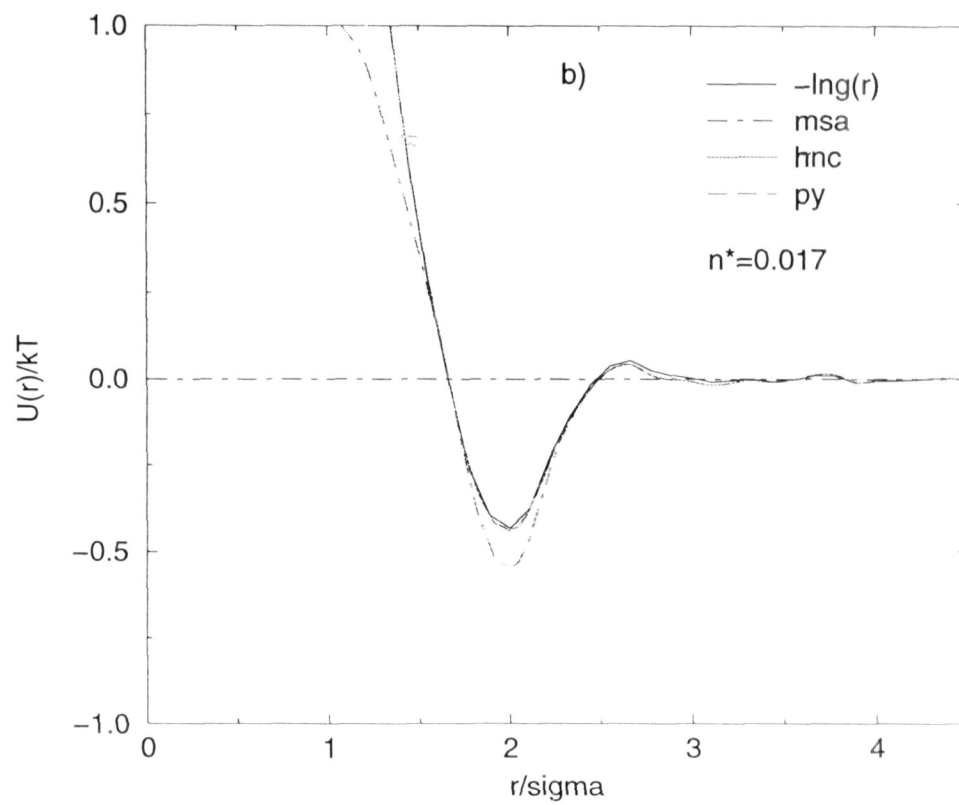
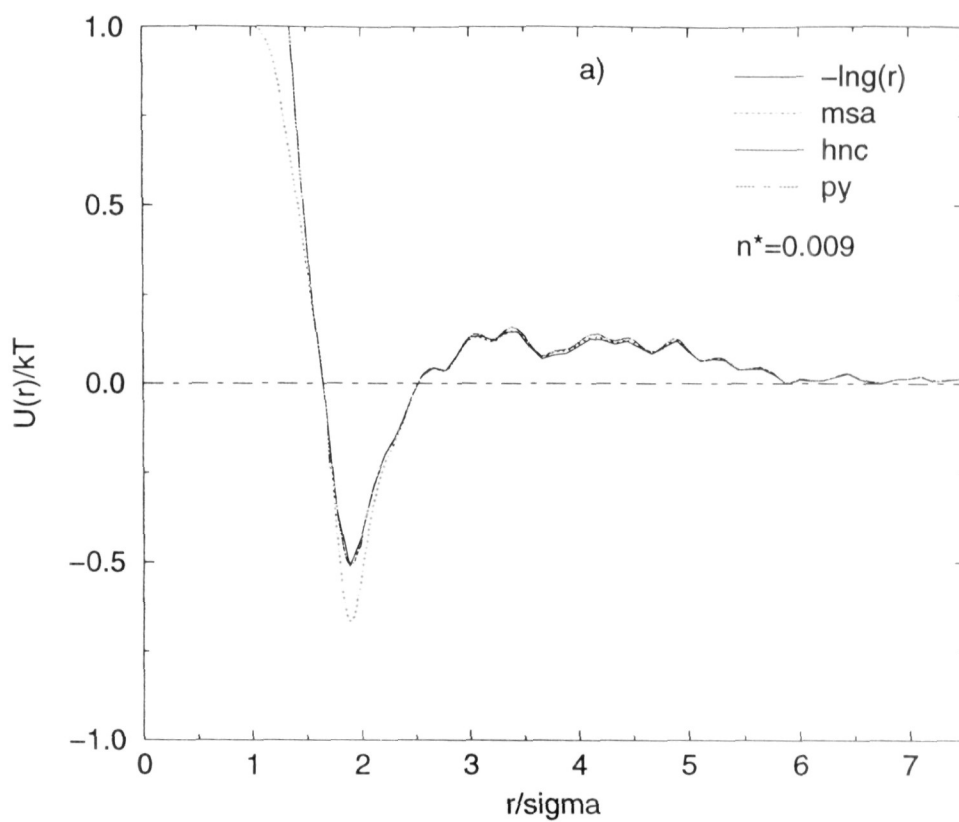


Fig. 4.3: Funciones de correlación para diferente  $n^*$ .



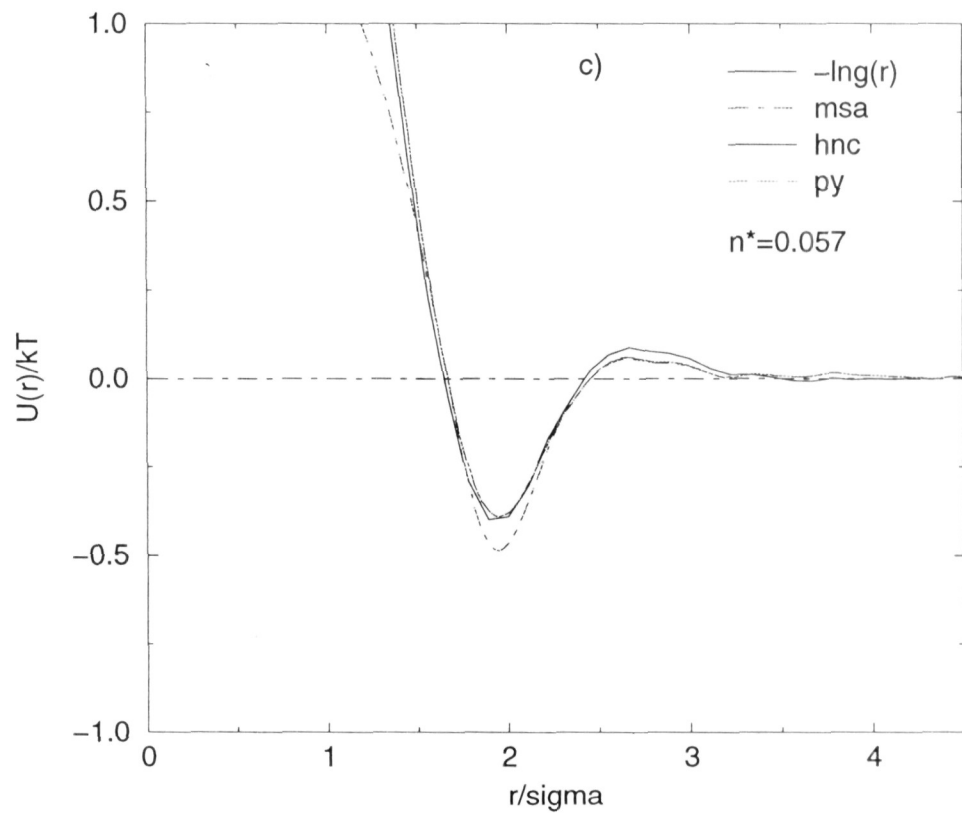


Fig. 4.4: En a), b) y c).  $\beta U(r)$  calculado utilizando la ecuación de Ornstein-Zernike y las cerraduras MSA, HNC y PY. Por comparación se incluyen los resultados de la ec.(4.1).

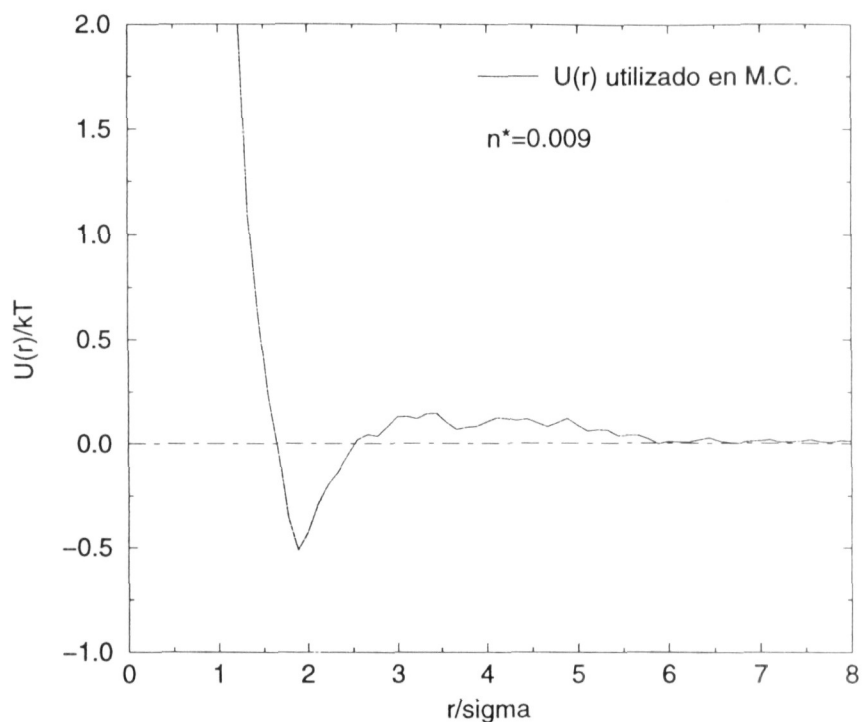


Fig. 4.5: Potencial utilizado en M.C. calculado con los datos de la muestra con densidad más baja.

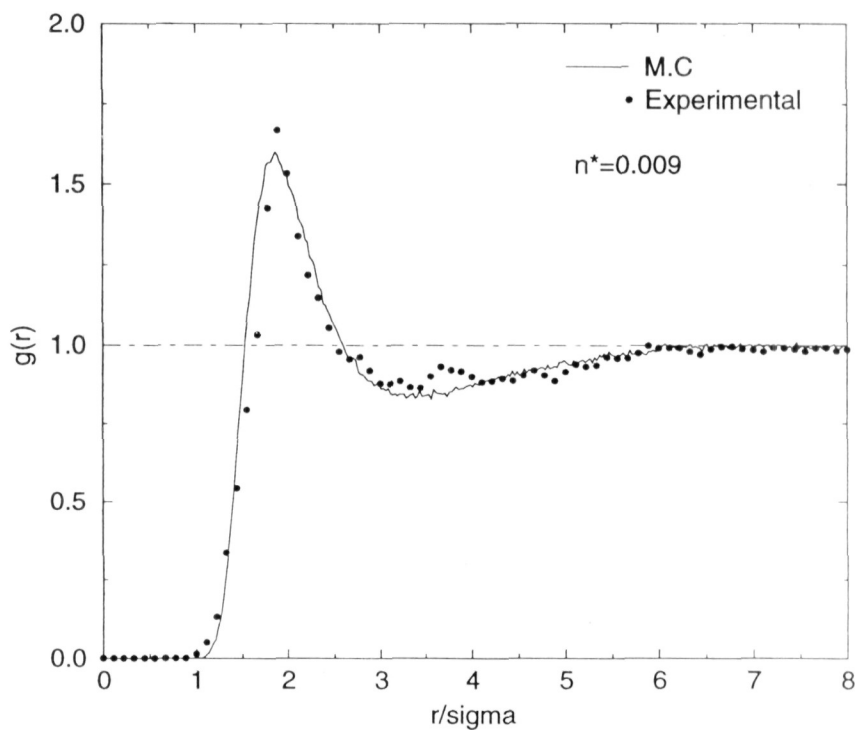


Fig. 4.6:  $g(r)$  obtenida utilizando el potencial de la Fig.(4.5). Como observa es muy buena la aproximación entre la  $g(r)$  experimental y la obtenida con M.C. si quisiéramos acercarnos más a los puntos experimentales tendríamos que ajustar algunos parámetros en el potencial utilizado.



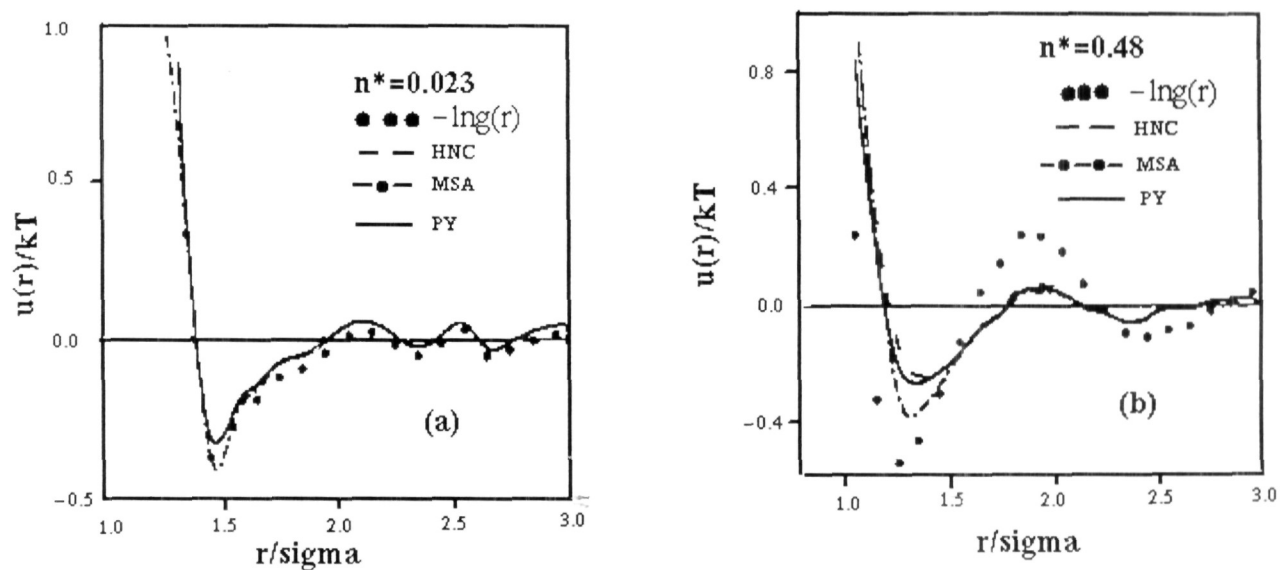


Fig. 4.7: Potencial efectivo entre partículas coloidales confinadas. (a) Resultados obtenidos de la ecuación de Ornstein-Zernike y las tres relaciones de cerradura HNC, MSA, y PY, comparados con los resultados para bajas concentraciones utilizando la aproximación  $U(r) = -\ln(r)$ . (b) La misma comparación como en (a) sólo que para altas concentraciones[14].

## Capítulo 5

# Conclusiones

En este trabajo se presentó un estudio sobre las propiedades estructurales estáticas de una suspensión coloidal cuasibidimensional en la interfase aire/agua. El sistema se estudió utilizando la técnica de videomicroscopía digital. Esta técnica es una herramienta muy conveniente para el estudio de sistemas coloidales bidimensionales, donde las partículas pueden ser observadas directamente a través de un microscopio óptico.

Se estudiaron tres muestras de partículas coloidales de  $0.499\mu m$  de diámetro a una densidad de partículas relativamente baja, desde  $n^* = 0.057$  para la más alta densidad hasta  $n^* = 0.009$  para la más baja. Estas densidades reducidas son equivalentes a una cobertura de las partículas de 4.48 a 0.70 por ciento aproximadamente del total de la superficie. De aquí que podemos decir que el sistema fué estudiado a densidades suficientemente bajas para considerarlo como un sistema diluido en el sentido de que existen pocas partículas por unidad de área, por otra parte, si observamos las graficas de las  $g(r)$  obtenidas observamos que sus máximos no difieren mucho al igual que su estructura en general, y por lo tanto podemos hablar de un sistema diluido, donde prácticamente la mayor contribución se debe a las interacciones a pares. Sin embargo, para reducir el efecto de muchos cuerpos en el potencial de interacción a pares, utilizamos dos métodos. El primero consiste en el uso de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando diferentes cerraduras para deconvolucionar el potencial a partir de la función de correlación a pares. El segundo método utilizado, solo usado para las densidades más bajas, fué un método iterativo de simulación de Monte Carlo.

Nuestros datos arrojan por primera vez la determinación del potencial de interacción de partículas coloidales en la interfase aire/agua. El resultado más importante de este trabajo es que se observa la existencia de un mínimo atractivo a distancias de casi el doble del diámetro de las partículas,  $1.9\sigma$  aproximadamente. Es particularmente importante hacer notar que esta posición del mínimo secundario es semejante al mínimo atractivo que se encontró en sistemas coloidales cuasibidimensionales, donde las partículas están atrapadas entre placas de vidrio. En la tabla 5.1 se compara la posición del mínimo encontrado en este trabajo con las de los sistemas de partículas atrapadas entre placas de vidrio.

Tanto en nuestros sistemas como en los sistemas de partículas coloidales atrapadas entre placas de vidrio, se entiende la procedencia de la parte repulsiva del potencial de interacción. En nuestro sistema, ésta proviene de la formación, a primera aproximación, de dipolos paralelos entre sí y perpendiculares a la superficie del agua[7]. En el caso de las partículas atrapadas entre placas de vidrio la interacción repulsiva también es de tipo electrostática pero tipo Yukawa[14]. De aquí que en nuestro sistema, la interacción es de mucho más largo

alcance que en el de partículas atrapadas entre placas de vidrio, pues en nuestro sistema la interacción repulsiva decae como  $1/r^3$  mientras que el tipo Yukawa decae exponencialmente. Sin embargo, hasta la fecha no existe una explicación conveniente para explicar la existencia de un mínimo atractivo en sistemas de partículas de igual carga.

Por otro lado, es importante señalar que no hemos cuantificado el efecto que tienen las perturbaciones en los experimentos (observadas a las dos densidades más altas) en la determinación del potencial de interacción a pares. Dado que la posición del mínimo secundario es prácticamente la misma en las tres muestras, no creemos que estas perturbaciones afecten mucho esta posición. Pensamos que si algún efecto producen, éste se reflejaría en la profundidad de los máximos y mínimos de la  $g(r)$ , y de aquí que afectaría la profundidad o elevación de el mínimo atractivo o el máximo repulsivo del potencial de interacción. Debido a esto, podemos considerar nuestros resultados válidos a un nivel cualitativo, por lo que se requiere hacer más experimentos donde se tenga un mejor control del sistema, donde las perturbaciones se reduzcan al mínimo, al menos como en el experimento realizado con la densidad más baja.

Tabla 5.1: En esta tabla se compara la posición del mínimo encontrado en este trabajo, con las posiciones del mínimo encontrados en sistemas de partículas atrapadas entre placas de vidrio.

Autores	Posición del mínimo	Diámetro de partícula
G. M. Kepler y S. Fraden[1].	$1.8\sigma$	$1.27\mu m.$
M.D. Carbajal-Tinoco, F. Castro-Román y J. L. Arauz-Lara[2].	$1.5\sigma$	$0.5\mu m.$
J. C. Crocker y D. G. Grier[3].	$1.8\sigma$	$0.97\mu m.$
A. E. Larsen y D. G. Grier[4].	$5\sigma$	$0.65\mu m.$
S. J. Mejía-Rosales, R. Gámez-Corrales, B. I. Ivlev y J. Ruiz-García[5].	$1.77\sigma$	$2.2\mu m.$
Este trabajo[6].	$1.9\sigma$	$0.499\mu m.$

[1] G. M. Kepler and Fraden, Phys. Rev. Lett., **73**, 356. 1994.

[2] M. D. Carbajal Tinoco, F. Castro Román and J. L. Arauz Lara., Phys. Rev. E., **53**, 3745. 1996.

[3] J. C. Crocker and D. G. Grier, Phys. Rev. Lett., **77**, 1897. 1996.

[4] Amy E. Larsen and David G. Grier, Nature., **Vol. 385**, 230. 1997.

[5] S. J. Mejía-Rosales, R. Gámez-Corrales, B. I. Ivlev, J. Ruiz-García., Physica A., **Vol. 276**, 30-49. 1999.

[6] O. Gómez-J. Ruiz-García, Tesis de Maestría, IF-UASLP, 2000.

# Bibliografía

- [1] D.Fennel Evans, H. Wennerström. *The colloidal domain. Where physics, chemistry, biology and technology meet* . Ed. Wiley-VCH. USA, 1994.
- [2] G.W. Castellan, *Fisicoquímica, segunda edición*, Ed. Addison-Wesley, E.U.A., 1987.
- [3] W.J. Moore, *Physical Chemistry, Fourth Edition*, Ed. Prentice-Hall, New Jersey, 1972.
- [4] K.W. Whitten, K.D. Gailey, R.E. Davis, *Química general, segunda edición*, Ed. McGraw-Hill, México D.F., 1992.
- [5] R.J. Hunter, *Introduction to modern colloid science*, Oxford University, New York, 1993.
- [6] M.D. Carbajal-Tinoco, *Tesis de Doctorado*, IFUASLP, (1997)
- [7] Murray, C.A., *Bond-orientational order in condensed matter systems*, New York, 1991.
- [8] Pieranski, P., *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 569, 1980.
- [9] Armstrong, A.J., Mockler, R.C., and O'Sullivan, W.J., *J. Phys: Condensed Matter*,**1**, 1707, 1989.
- [10] Onoda, G.Y., *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 226, 1985.
- [11] J. Ruiz-García and Boris I. Ivlev., *Molecular Physics*, **95**, 371, 1998.
- [12] R. Gámez-Corrales, *Tesis de Maestría*, IFUASLP, (1995)
- [13] G.M Kepler and S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 356, 1994.
- [14] M.D. Carbajal-Tinoco, F. Castro-Román and J.L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. E.*, **53**, 3745, 1996.
- [15] J.C Crocker and D.G. Grier, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1897, 1996.
- [16] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, San Diego, 1992.
- [17] Robert J. Hunter, *Foundations of colloid science vol. 2* Oxford University Press, New York, 1993.
- [18] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper Collins, New York, 1976.
- [19] F. Castro- Román *Tesis de maestría*, IFUASLP, (1994)
- [20] J. Ruiz García, comunicación personal.

- [21] I. Sogami y N.Ise, *J.Chem. Phys.* **81**, 6320, (1984).
- [22] W. R. Bowen y A. O. Sharif, *Nature* **393**, 663, (1998).
- [23] J. Neu, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1072, (999).
- [24] B. Ivlev, comunicación personal.
- [25] B. I. Ivlev, *arXiv:cond mat10004221* 13 Apr. 2000, preprint.
- [26] T. Squires y M.Brenner *arXiv:conol mat10003195* 12 Mar. 2000, preprint.
- [27] M. Medina-Noyola. y B. I. Ivlev, *Physical Review E*, **vol. 52**, 1995.