

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE SISTEMAS COLOIDALES

Catalina Haro Pérez
Delfino Reyes Contreras
Miguel Mayorga Rojas

INTRODUCCIÓN

La caracterización de los sistemas coloidales es un tema de gran importancia en ciencia básica y se considera como investigación de vanguardia, debido a las numerosas aplicaciones que poseen en la industria, en la biología, etc. Por citar algunos ejemplos, podemos encontrar dispersiones coloidales con interés biológico (sangre y dispersiones de proteínas), con interés medioambiental (partículas dispersadas en agua contaminada o en la atmósfera) o con interés industrial (pinturas, pegamentos), entre otros. Por este motivo, el entendimiento del comportamiento de estos sistemas es relevante, en particular, la caracterización de sus propiedades estructurales y dinámicas, en equilibrio y durante su evolución hacia éste [1 y 2].

Debido al tamaño mesoscópico de las partículas coloidales, de unos nanómetros a varias micras y, por lo tanto, de las escalas espaciales y temporales involucradas, el implemento de técnicas experimentales para su estudio ha sido desde siempre un reto desde el punto de vista experimental. Una de las técnicas experimentales más utilizadas en el análisis de sistemas coloidales es la dispersión de luz láser [3 y 4].

Las dispersiones coloidales son sistemas-modelo muy útiles para el estudio de las propiedades estructurales de la materia [5 y 6], así mismo, provee información sobre las características fundamentales de las transiciones de fase líquido-cristal y líquido-vidrio, pues las partículas coloidales pueden ser consideradas como “átomos gigantes” [7]. El estudio y entendimiento de las transiciones de fase de sistemas coloidales es muy útil en la descripción de la cristalización de proteínas globulares, cristalización de ADN, entre otros [6]. El entendimiento de dichos procesos requiere del conocimiento y la comprensión física de la dinámica y el comportamiento estructural que lleva a la conformación de dichas fases [8 y 9].

Entender el comportamiento de las partículas dispersas durante el proceso de nucleación puede ser útil en la generación de nuevos materiales, como el caso de cristales fotónicos coloidales, en los cuales es importante el arreglo estructural de sus partículas, el cual depende, esencialmente, de la interacción atractiva o repulsiva existente entre ellas [10 y 11] o en la formación de hidrogeles coloidales [12]. Las interacciones entre las partículas coloidales pueden ser moduladas experimentalmente al cambiar las propiedades superficiales de las partículas, esto es, al modificar la carga superficial de las mismas, lo cual puede hacerse fácilmente por métodos químicos [13-15]. De igual forma, puede controlarse vía el disolvente al variar la fuerza iónica, lo cual implica modificar la concentración de iones existentes en el disolvente. Desde el punto de vista teórico y computacional, esto implica modificar el potencial de interacción en el sistema correspondiente [16].

En el presente capítulo se hace una revisión breve sobre el estudio de las propiedades estructurales de un sistema coloidal. La sección “Propiedades estructurales de sistemas coloidales” trata sobre el estudio de las propiedades estructurales de sistemas coloidales, introduciendo el concepto de función de distribución radial y factor de estructura estático. La sección “Dispersión de luz” está dedicada a la descripción del fenómeno de dispersión de luz láser, particularmente por sistemas coloidales, haciendo énfasis en su utilidad para determinar experimentalmente las propiedades estructurales de dichos sistemas. Por último, en la sección “Cristalización de dispersiones coloidales base Pnipam” se da un ejemplo del proceso de cristalización al utilizar como sistema coloidal una dispersión acuosa de nanogeles termosensibles formados con Poli-N-Isopropilacrilamida (Pnipam).

PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE SISTEMAS COLOIDALES

Las propiedades estructurales de un sistema, es decir, la forma en que las partículas componentes están acomodadas espacialmente una con respecto a la otra, son de gran importancia para la caracterización de su fase. En el estado gaseoso, por ejemplo, la distancia promedio de separación entre las partículas constituyentes es muy grande comparada con el diámetro de las mismas y están en constante movimiento. Cuando el sistema gaseoso transita de su fase gaseosa a la líquida o sólida, la distancia de separación y su dinámica cambiarán por completo. En la fase líquida estarán juntas, aunque con libertad de desplazarse, dando lugar a fluctuaciones locales en la densidad del sistema. En la fase sólida, las partículas quedan atrapadas en ciertas posiciones, por lo que el sistema mantiene una estructura bien definida: cristal si mantienen un arreglo periódico o vidrio si la periodicidad se ve frustrada. Un parámetro importante en la estructuración de un sistema en cualquiera de sus fases, es el potencial de interacción existente entre

las partículas componentes. El potencial de interacción determinará las propiedades estructurales del sistema y, por lo tanto, sus propiedades termodinámicas [1, 2, 15, 16].

De particular interés es el estudio de las propiedades estructurales de sistemas coloidales, debido a que, en virtud de las propiedades fisicoquímicas, tanto de las partículas coloidales, como del fluido molecular en el cual se encuentran dispersas, el sistema coloidal puede estructurarse en un arreglo cristalino o vítreo. Los parámetros de mayor importancia en el estudio de la estructura de un sistema coloidal y, por tanto, el comportamiento de fase, son la densidad de partículas y el potencial de interacción entre ellas. En general, éste último puede estar completamente relacionado con la densidad de partículas y encierra las características de éstas (suaves, duras, con coraza o centro rígido, entre otros) [1-16].

Una magnitud de enorme interés en el estudio de las propiedades estructurales de un sistema, es la conocida función de distribución radial a pares $g(r)$. La función $g(r)$ describe la estructura microscópica de un sistema físico en el espacio real. Si se considera un fluido isótropo y homogéneo, la probabilidad $p^1(\vec{r})$ de encontrar una partícula en una determinada posición \vec{r} con respecto a otra, asumida como el origen del sistema de referencia, coincide con la densidad de partículas del sistema [17 y 18].

$$p^1(\vec{r}) = \rho = \frac{N}{V} \tag{2.1}$$

Es decir, la probabilidad de encontrar una partícula en una posición \vec{r} relativa a otra en una posición \vec{r}' con la misma probabilidad y asumiendo que las partículas en \vec{r} y \vec{r}' no interactúan a través de algún potencial de interacción o un campo externo, dependerá únicamente del módulo de la diferencia de sus vectores de posición, esto es [17-19],

$$P^2(\vec{r}, \vec{r}') = P^2(|\vec{r}' - \vec{r}'|) \tag{2.2}$$

el superíndice 2 indica que el análisis implica la existencia necesaria de dos partículas en el sistema. En el estudio clásico de fluidos una magnitud de enorme importancia es la función de distribución radial, definida como

$$g(|\vec{r}, \vec{r}'|) = \frac{P^2(|\vec{r}, \vec{r}'|)}{\rho^2} \tag{2.3}$$

donde $\rho g(r)$ representa la densidad de partículas a una distancia de otra partícula tomada como referencia. La definición mecanoestadística de $g(r)$ en el caso de un sistema homogéneo se escribe como [19],

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{V} \delta(\vec{r} - \vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \quad (2.4)$$

donde δ describe las fluctuaciones en las posiciones de las partículas i y j con respecto a aquella que se ha tomado como el origen del sistema de referencia, con posición \vec{r} . Los símbolos $\langle \dots \rangle$ hacen referencia al hecho de que el valor de la función $g(r)$ es estrictamente un promedio sobre las posiciones de las partículas [17, 19].

La función de distribución está relacionada con la energía libre de Helmholtz a través de la expresión,

$$g(r) = e^{-\beta w(r)} \quad (2.5)$$

donde $\beta = kT)^{-1}$, con la constante k de Boltzmann y T la temperatura absoluta, $w(r)$ es el trabajo reversible para el proceso de llevar una partícula desde el infinito a una distancia r de la partícula de referencia. Es evidente en la termodinámica que $w(r) = w(r; \beta, p)$ y, debido a que el proceso es reversible a N , V y T , el cambio en $w(r)$ es esencialmente el cambio en la energía libre de Helmholtz [13, 19].

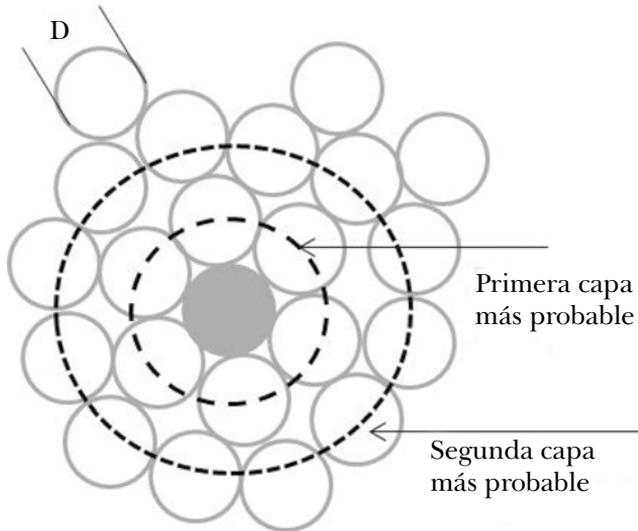
La función $g(r)$ está relacionada con las propiedades termodinámicas del sistema mediante el potencial de interacción, para ello se define un potencial de fuerza media como $w(r) = u(r) + \Delta w(r)$, donde $u(r)$ es el potencial a pares [19]. Es en el límite cuando $p \rightarrow 0$, $\Delta w(r) \rightarrow 0$, y, por lo tanto, la función $g(r)$ estará determinada únicamente por el potencial de interacción interpartícula, es decir,

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (2.6)$$

Esta última expresión relaciona a la función de distribución radial con una función exponencial cuyo comportamiento es modulado por el potencial de interacción [12, 15, 16]. De dicho potencial, pueden inferirse completamente todas las propiedades termodinámicas del sistema. Cabe mencionar que la función $g(r)$ es muy útil en el análisis de una dispersión coloidal, debido a que las partículas coloidales pueden asumirse como átomos dispersos en un baño térmico (fluido molecular). Si el sistema coloidal está muy diluido puede hacer las veces de un sistema gaseoso por lo que, al aumentar la fracción de volumen de las partículas coloidales, éstas pueden estructurarse para conformar una fase fluida y, según sea el caso, ésta puede evolucionar hacia un arreglo típico de un cristal o un vidrio.

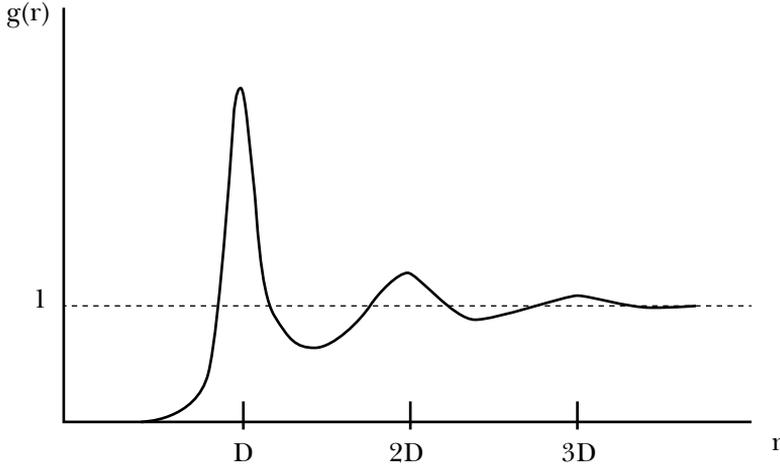
De igual forma que en el caso de átomos, la estructura final de las partículas coloidales en el líquido contenedor estará completamente relacionada con el potencial de interacción existente entre ellas [14-16].

Figura 2.1
Estructura microscópica de un fluido simple



La figura 2.1 muestra esquemáticamente la distribución espacial de las partículas en un fluido coloidal simple en un plano, donde D representa el diámetro de las partículas. El círculo gris representa la partícula en el origen del sistema de referencia. La probabilidad de encontrar partículas a una distancia dada de la partícula de referencia disminuye conforme aumenta la distancia, pues existen capas donde esta probabilidad aumenta y otras donde no hay partículas, en las cuales ésta disminuye. Para un fluido simple formado por esferas duras, las distancias donde la probabilidad aumenta se encuentran a distancias que son múltiplos del diámetro de la partícula. La función $g(r)$ presenta un comportamiento sinusoidal amortiguado, tal como se observa en la figura 2.2. En un fluido coloidal cargado, éste hecho no se cumple y las distancias o capas más probables para encontrar partículas están relacionadas completamente con la concentración de partículas coloidales y el potencial de interacción [19].

Figura 2.2
Esquema de $g(r)$ para un fluido simple



Experimentalmente mediante dispersión de luz láser no se tiene acceso a $g(r)$, sino a otra función mecano-estadística del sistema que posee la misma información física sobre sus propiedades estructurales, pero en el espacio recíproco, conocido como espacio de vectores de onda o espacio de Fourier [16 y 17]. A esta función se le conoce como factor de estructura estático $S(q)$, donde q es el vector de dispersión.

El factor de estructura es una función de correlación que da información sobre la distribución espacial de las partículas en un sistema fluido. De acuerdo con la mecánica estadística, $S(q)$ se escribe como,

$$S(q) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad (2.7)$$

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle$$

donde \vec{r}_i y \vec{r}_j son los vectores de posición de las partículas i y j , respectivamente, y q el vector de onda [17].

Al obtener un promedio sobre todas las posibles configuraciones, se encuentra que el factor de estructura está relacionado con la función de distribución radial mencionada, mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 S(q) &= 1 + \rho \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} (g(r) - 1) d^3r \\
 S(q) &= 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr
 \end{aligned}
 \tag{2.8}$$

Esta magnitud es de enorme importancia debido a que puede determinarse experimentalmente a través de dispersión de luz. Este fenómeno se describe en la siguiente sección. Por lo tanto, a través del conocimiento de $S(q)$ se puede calcular $g(r)$ y, por consiguiente, ha de inferirse el potencial de interacción $u(r)$. Las propiedades termodinámicas se inferen con las expresiones siguientes [16 y 17]:

$$S(q = 0) = \rho k T X_T \tag{2.9}$$

Donde X_T es la compresibilidad isotérmica, relacionada con la energía libre de Helmholtz F y el volumen V a través de

$$X_T = \left(V \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)^{-1} \tag{2.10}$$

A partir de las ecuaciones 9 y 10 y los potenciales termodinámicos clásicos se pueden obtener parámetros termodinámicos como la energía, la temperatura y la presión, entre otros [18].

DISPERSIÓN DE LUZ

La dispersión de luz visible es una de las principales técnicas experimentales utilizadas para estudiar las propiedades configuracionales y dinámicas de sistemas coloidales, dado que el tamaño de las partículas coloidales, así como las distancias entre partículas vecinas, son del orden de las longitudes de onda correspondientes al espectro visible. En este apartado se explicará cómo mediante dispersión de luz es posible acceder experimentalmente a los factores de estructura estáticos y dinámicos del sistema. Estas magnitudes proporcionan información sobre las propiedades estadísticas de los coloides, como son las propiedades termodinámicas o los fenómenos difusivos. La dispersión de luz es una herramienta tan útil

porque la intensidad dispersada por una suspensión es directamente proporcional a un determinado componente de Fourier: la densidad microscópica. Es decir, existe una relación directa entre la luz dispersada por un sistema coloidal y las fluctuaciones de densidad que en él tienen lugar [16 y 17].

En la teoría clásica de dispersión de luz, un campo electromagnético incidente ejerce una fuerza sobre las cargas localizadas en el volumen de dispersión. La fuerza ejercida sobre las cargas les imprime una cierta aceleración y, como es sabido en la teoría electromagnética, una carga acelerada radia luz (emite fotones de luz) en todas direcciones. Cuando la luz visible incide sobre un medio, los átomos en una subregión del volumen iluminado –pequeño en comparación con el cubo de la longitud de onda incidente–, ven exactamente el mismo campo incidente, por lo que, si se consideran varias subregiones de igual tamaño en el mismo volumen, el campo eléctrico elásticamente dispersado es la superposición de los campos dispersados por cada uno de ellos. Si las subregiones tienen la misma constante dieléctrica –es decir, son ópticamente iguales–, se observará dispersión de luz sólo en la dirección en que ésta avance. Esto se debe a que la luz dispersada por cada subregión es la misma, con la salvedad de una diferencia de fase asociada a la posición relativa de cada subregión. Cada una de éstas puede estar asociada con otra subregión cuyo campo disperso es idéntico en amplitud, pero opuesto en fase, de modo que éste se cancela. Sin embargo, si las subregiones tienen constantes dieléctricas distintas, las amplitudes del campo dispersado también lo son; por ello, no habrá campos que se cancelen y la luz será dispersada en todas direcciones. Esto último permite establecer que la dispersión de luz por el medio es el resultado de las fluctuaciones locales de la constante dieléctrica del sistema. Se sabe que las moléculas están constantemente trasladándose, rotando y vibrando, por lo cual la constante dieléctrica instantánea de una subregión fluctuará, dando lugar, como ya se mencionó, al fenómeno de dispersión [17, 20].

Para describir el proceso de dispersión de luz por un medio, se recurre a un esquema como el mostrado en la figura 3. El laser emite luz monocromática de una cierta longitud de onda que incidirá sobre el medio dispersor en cuestión; debido a ello, puede considerarse que el campo eléctrico incidente es una onda plana de la forma

$$\vec{E}_i = \vec{n}_i E_0 \exp(\vec{q}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (2.11)$$

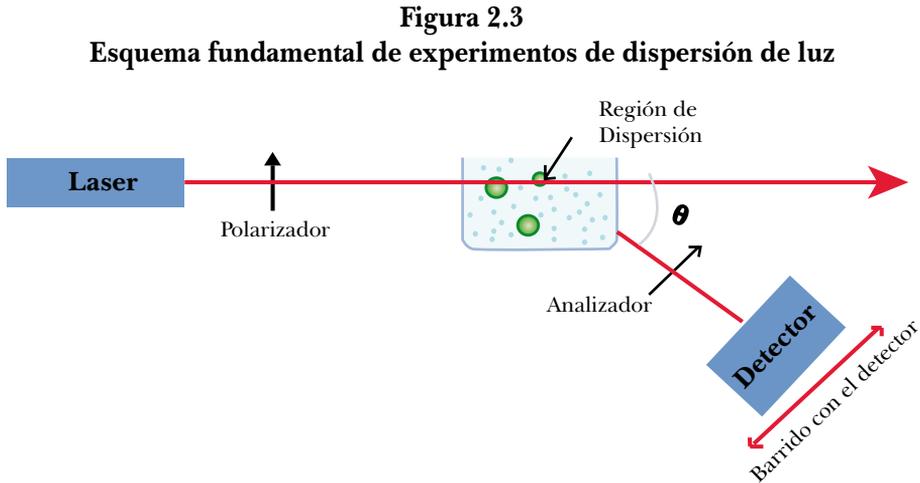
donde \vec{n}_i es el vector unitario en la dirección del campo incidente, E_0 la amplitud del campo incidente, \vec{q}_i es el vector de onda incidente y ω_i es la frecuencia angular. Este análisis se hace al considerar un medio no conductor, no magnético y

no absorbente con constante dieléctrica $\epsilon_0 = n^2$, donde es el índice de refracción del medio [16 y 17].

La onda electromagnética dispersada por el medio tendrá un vector de onda dispersado \vec{q}_d . Este proceso se expresa en términos del vector de dispersión $\vec{q} = \vec{q}_i - \vec{q}_d$:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \text{sen} \frac{\theta}{2} \quad (2.12)$$

Donde n es el índice de refracción del medio, λ_i la longitud de onda incidente y θ es el ángulo formado por el vector de onda incidente y el dispersado (figura 2.3).



Si al resolver las ecuaciones de Maxwell suponemos despreciables los eventos de dispersión múltiple, se obtiene que las propiedades de las partículas y las posiciones relativas entre ellas hayan sido las que determinan el proceso de dispersión [17, 20]. La resolución de este problema tan complejo se ve enormemente simplificado si se considera que tanto las partículas como el medio son materiales dieléctricos lineales con permeabilidad magnética igual a la del vacío y que la interacción luz-materia es elástica. Además, el medio se supone con permisividad constante, es decir, homogéneo, por lo que la intensidad dispersada se debe exclusivamente a la presencia de partículas. Otra de las aproximaciones aplicables en caso de partículas pequeñas (diámetro menor que la inversa del vector de onda) o con un índice de refracción muy parecido al del medio es la de Rayleigh-Gans-Debye (RGD). En la teoría de estos autores el campo total dis-

persado por una partícula es la suma coherente de los campos dispersados por elementos unitarios de volumen en los que se divide la partícula. O, de manera equivalente, que el cambio de fase que sufre la onda incidente dentro de una partícula O es despreciable. Estos requisitos se cumplen cuando se satisface la siguiente condición [16 y 17]:

$$\frac{2\pi a}{\lambda} |m-1| \ll 1 \quad (2.13)$$

m representa el cociente entre el índice de refracción de la partícula y el del medio y a es el radio de la partícula.

Bajo estos supuestos la intensidad dispersada por un conjunto de N partículas quedaría así [16 y 17]:

$$I(q) = I_0 \frac{q_i^4}{(4\pi r)^2} (\vec{n}_i \cdot \vec{n}_d)^2 \sum_{i,j=1}^N B_i(\vec{q}) B_j^*(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (2.14)$$

Donde \vec{n}_i y \vec{n}_d son los vectores unitarios en la dirección de polarización de la luz incidente y detectada. Respectivamente, $B_i(\vec{q})$ son las amplitudes de dispersión de la partícula i , las cuales están relacionadas con el factor de forma $P(q)$ de las partículas. Según esta expresión se podría deducir que la intensidad es independiente del tiempo. En realidad no ocurre así, sino que el campo dispersado es una magnitud variable con el tiempo, pues las partículas coloidales se encuentran sometidas a un movimiento browniano. Lo que ha sucedido es que, a la hora de resolver las ecuaciones de la teoría electromagnética, se partió de una configuración fija de partículas.

Dispersión de luz estática

Si queremos acceder a la información estructural del sistema, es decir, cómo están organizadas espacialmente las partículas, debemos determinar el factor de estructura estático $S(q)$, el cual describe la distribución promedio de las partículas del sistema. Por lo tanto, no nos interesa conocer la evolución temporal de la intensidad dispersada, sino su valor promedio $I(\vec{q}) = \langle I(\vec{q}, t) \rangle$. En el caso de sistemas ergódicos, el promedio temporal es análogo al promedio espacial sobre el ensamble en un instante determinado. Al realizar dicho promedio y considerar que todas las partículas son idénticas entre sí, $B_i(\vec{q}) = B_j(\vec{q})$ la intensidad dispersada sería igual a [16 y 17]:

$$I(q) = I_i \frac{q_i^4}{(4\pi r)^2} (\bar{n}_i \cdot \bar{n}_d)^2 V_p^2 (m^2 - 1)^2 \rho P(q) S(q) \quad (2.15)$$

Donde V_p es el volumen de la partícula m , $P(q)$ es el factor de forma de la partícula y $S(q)$ es el factor de estructura estático. Como se puede apreciar, la intensidad dispersada posee una dependencia angular debido a, por un lado, efectos de interferencias entre los campos dispersados por distintos elementos de volumen de una misma partícula, $P(q)$, y por otro, debido a interferencias entre los campos dispersados por partículas distintas, las cuales dependen de la posición relativa de las partículas en la disolución $S(q)$. Experimentalmente para determinar $S(q)$, se requiere medir además de la intensidad dispersada por nuestro sistema de interés, $I(q)$, la intensidad dispersada por un sistema de referencia, $I_0(q)$, que se obtiene preparando otra dispersión, pero mucho más diluida para que su factor de estructura estático sea igual a la unidad. De esta manera tenemos que [16 y 17]:

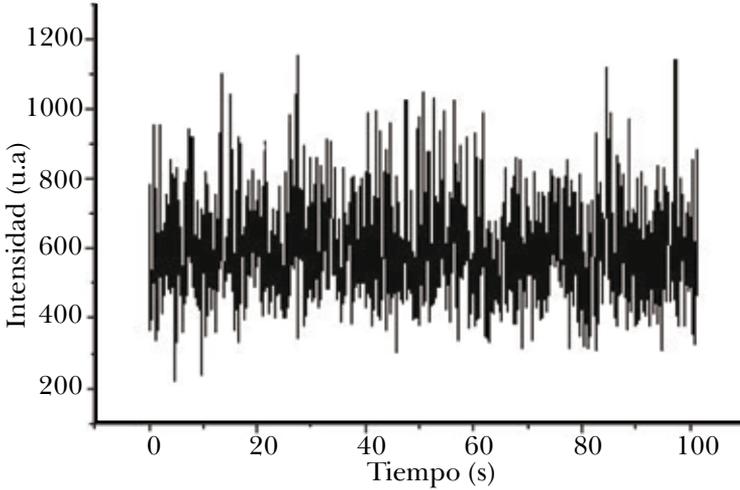
$$\left. \begin{aligned} I(q) &= K \rho P(q) S(q) \\ I_0(q) &= K \rho_0 P(q) \end{aligned} \right\} S(q) = \frac{\rho_0 I(q)}{\rho I_0(q)} \quad (2.16)$$

Donde k es una constante y ρ y ρ_0 son la densidad numérica de partículas de la dispersión estructurada y la dispersión diluida respectivamente [16 y 17].

Dispersión de luz dinámica

Si por el contrario, lo que nos interesa analizar es la dinámica del sistema coloidal, enfocaremos nuestro estudio en las fluctuaciones de la intensidad dispersada, técnica conocida como *dispersión de luz dinámica*. El movimiento browniano de las partículas coloidales en el seno del fluido ocasiona cambios en la configuración espacial de las partículas y, por consiguiente, fluctuaciones en la intensidad dispersada. En la figura 2.4 se muestra la intensidad dispersada por un sistema formado por partículas de microgel donde se pueden apreciar dichas fluctuaciones [16 y 17].

Figura 2.4
Gráfica típica de la intensidad de un haz laser dispersado, registrada en el detector de un arreglo experimental



La función que describe las fluctuaciones de la intensidad dispersada $I(\vec{q}, t)$ es la función de autocorrelación de la intensidad, que se define como:

$$G_I(\vec{q}, t) = \left\langle I(\vec{q}, \tau) I(\vec{q}, \tau + t) \right\rangle \equiv \frac{1}{t} \int_0^t d\tau I(\vec{q}, \tau) I(\vec{q}, \tau + t) \quad (2.17)$$

Esta función de correlación normalizada, $g_I(\vec{q}, t)$ está relacionada con la función de correlación del campo eléctrico dispersado $g_E(\vec{q}, t)$, mediante la relación de Siegert en el caso de sistemas ergódicos [17].

$$g_I(\vec{q}, t) = 1 + |g_E(\vec{q}, t)|^2 \quad (2.18)$$

A la función de correlación normalizada del campo eléctrico dispersado también se le conoce como *factor de estructura dinámico* y es de enorme importancia si se quiere caracterizar la dinámica de un sistema, pues su comportamiento temporal contiene toda la información sobre la dinámica de las partículas en el sistema. Por ejemplo, en el caso de un sistema diluido donde las partículas difunden libremente, la función de correlación del campo eléctrico dispersado obedece a un decaimiento exponencial [17],

$$g_E(q, t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.19)$$

cuyo tiempo de relajación t viene dado por [17, 19]

$$\tau = \frac{1}{D_0 q^2} \quad (2.20)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión libre de las partículas, que viene determinado por la relación de Stokes-Einstein [16, 17, 19]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (2.21)$$

Aquí η y T son la viscosidad y temperatura del fluido, respectivamente, R el radio de la partícula y k es la constante de Boltzmann. Al analizar de esta manera el factor de estructura dinámico podemos obtener información sobre el tamaño de las partículas. Si, por el contrario, el sistema no es diluido y las partículas no difunden libremente, el coeficiente de difusión se denomina *efectivo*, D_{ef} , y éste se puede obtener suponiendo la misma dependencia exponencial a tiempos cortos de la función de correlación, pero ahora el tiempo de relajación viene dado por [17]

$$\tau(q) = \frac{1}{q^2 D_{ef}(q)} = \frac{S(q)}{q^2 D_0 H(q)} \quad (2.22)$$

D_0 es el coeficiente de difusión libre de Stokes-Einstein, $H(q)$ se conoce como la función hidrodinámica y contiene el efecto de las interacciones hidrodinámicas ocasionadas por el acoplamiento entre el movimiento de las partículas a través del fluido dispersor, y $S(q)$ incluye el efecto de las interacciones directas entre las partículas. Como podemos observar, si el sistema está muy diluido, de forma que las interacciones hidrodinámicas sean despreciables $H(q) = 1$ y el sistema se encuentra totalmente desordenado $S(q) = 1$, entonces se recupera la expresión 2.20. Es preciso decir que la ecuación 2.21 teóricamente se utiliza para calcular el coeficiente de difusión de una sola partícula suspendida en un fluido, es decir, libre de interacciones con alguna otra partícula. Experimentalmente esta aproximación es válida para el caso de una dispersión de partículas coloidales muy diluida, donde se pueden despreciar todo tipo de interacciones.

Lo expuesto en esta sección resalta la importancia del fenómeno de dispersión de luz y cómo su entendimiento e incorporación experimental permite obtener diversas propiedades de una dispersión coloidal.

CRISTALIZACIÓN DE DISPERSIONES COLOIDALES BASE PNIPAM

Para ilustrar una de las numerosas aplicaciones de la técnica de dispersión de luz láser, en este apartado mostraremos resultados sobre el proceso de cristalización en suspensiones coloidales formadas por partículas de microgel. El proceso de cristalización fue caracterizado mediante el análisis de la evolución temporal del factor de estructura estático medido por dispersión de luz. Antes de la presentación de los resultados, en la siguiente sección se describirá el sistema experimental, así como el dispositivo experimental utilizado.

Descripción experimental

El sistema coloidal empleado para realizar los experimentos consiste, como ya se mencionó anteriormente, en una dispersión de partículas de microgel termosensibles suspendidas en agua. Las partículas de microgel están constituidas por una estructura polimérica entrecruzada que se puede expandir al absorber grandes cantidades de disolvente, o colapsar reduciendo abruptamente su volumen al expulsar la gran cantidad de disolvente que posee en su interior. Esta transición volumétrica ocurre al variar la temperatura, pues las interacciones entre el polímero y el disolvente dependen de este parámetro. A temperaturas por debajo del promedio crítico, el polímero es hidrófilo y las partículas se encuentran expandidas. Por el contrario, por encima de esta temperatura el agua deja de ser un buen solvente y las cadenas de polímero colapsan entre sí expulsando el agua que hay en el interior.

En este estudio, las partículas de microgel utilizadas están formadas por Poli-(N)-isopropilacrilamida (Pnipam) debido a que su temperatura de transición es con facilidad accesible, experimentalmente, en torno a los 32 °C. Las partículas son sintetizadas por el método de polimerización en medio disperso en presencia de tensioactivo (dodecilsulfato sódico) y atmósfera inerte de nitrógeno. Para que la dispersión sea estable a temperaturas superiores a la temperatura crítica, las partículas se estabilizan electrostáticamente con grupos de sulfato por usar persulfato de potasio como iniciador de la reacción. La elasticidad de las partículas se controla con la cantidad de entrecruzante utilizada en la síntesis que, en nuestro caso, es bisacrilamida de metileno. Tras la síntesis, se dializa la muestra y posteriormente se centrifuga con el fin de retirar el tensioactivo y el monómero que no hubiese polimerizado. Una vez eliminadas las especies sobrantes, el sistema se diluye con agua ultrapura hasta la concentración deseada y es desionizado en celdas de cuarzo bien selladas. A la concentración de estudio, nuestro sistema experimenta una transición de líquido a cristal variando la temperatura localizada

en torno a los 35 °C. Por encima de esta temperatura la muestra se halla en estado líquido; a temperaturas menores el sistema cristaliza, lo cual se puede apreciar a simple vista porque éste presenta iridiscencia. Para asegurar que en los procesos de cristalización analizados siempre partimos del mismo estado inicial, la muestra se calienta hasta 45 °C y posteriormente se realiza el templado a las distintas temperaturas de estudio (20, 25 y 30 °C). Con el fin de caracterizar la evolución del proceso de cristalización se miden los factores de estructura estáticos a distintos tiempos tras el templado, hasta que el sistema alcanza su estado cristalino final de equilibrio.

El dispersor de luz empleado en las mediciones es el 3D-DLS (*3D LS Instruments AG, Friburg, Switzerland*) que debe su nombre a las siglas en inglés 3-Dimensional Dynamic Light Scattering. Este dispositivo trabaja como un aparato convencional de dispersión de luz, pero permite medir sistemas más concentrados, pues puede suprimir la contribución de la dispersión múltiple de la señal detectada. Para ello utiliza un esquema de correlación cruzada donde se realizan dos experimentos simultáneamente sobre el mismo volumen de dispersión que posee el mismo vector [21]. El dispositivo opera con una fuente de luz láser de He-Ne, la cual emite en una longitud de onda de 632.8 nm. La temperatura de la muestra se controla mediante un termostato conectado al baño donde se aloja la celda de dispersión. La señal dispersada por la muestra es detectada con fotodiodos de avalancha (APD) y la señal de salida es dirigida a un correlador digital multitau (FLEX). Un correlador digital es un dispositivo electrónico capaz de procesar los pulsos entrantes en tiempo real y construir la función de correlación cruzada de la intensidad, para que finalmente tengamos acceso tanto a los promedios temporales de la intensidad dispersada como al factor de estructura dinámico. Las medidas del factor de estructura se realizaron de 20° a 150°.

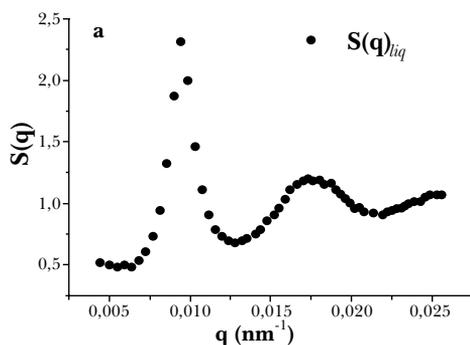
Resultados experimentales y su interpretación

En la figura 2.5 se presentan dos factores de estructura medidos mediante dispersión de luz láser de una dispersión de nanogeles de Pnipam a dos distintas temperaturas: a 36 °C, fig. 5 a) donde el sistema se encuentra en la fase fluida; y a 20 °C, fig. 5 b) donde la muestra presenta un comportamiento cristalino. El factor de estructura de un líquido posee un máximo principal cuya altura es inferior a 2.8, cumpliendo con el criterio de Hansen-Verlet [21] y oscilaciones sucesivas amortiguadas hasta decaer a uno para vectores de dispersión mayores. En el caso de un cristal, como ocurre en la fig. 5 b), en lugar de un máximo principal, el factor de estructura presenta distintos máximos relacionados con los distintos planos de la red cristalina correspondiente a la muestra. Claramente estos dos

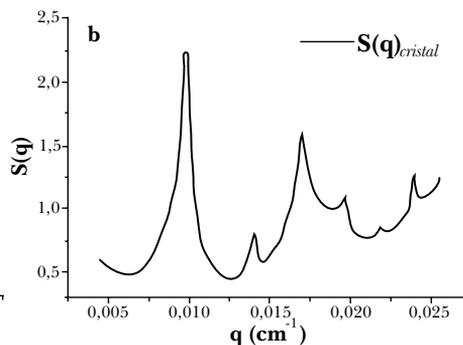
factores de estructura ilustran cómo variando la temperatura podemos transitar entre el estado líquido y el cristalino. Como se verá más adelante, el $S(q)$ de la figura 5b corresponde a un arreglo cristalino cúbico centrado en el cuerpo (BCC).

Figura 2.5

A) Factor de estructura de la dispersión coloidal Pnipam a 36 °C en la fase fluida



B) $S(q)$ del sistema coloidal a 20 °C, correspondiente a la fase cristalina

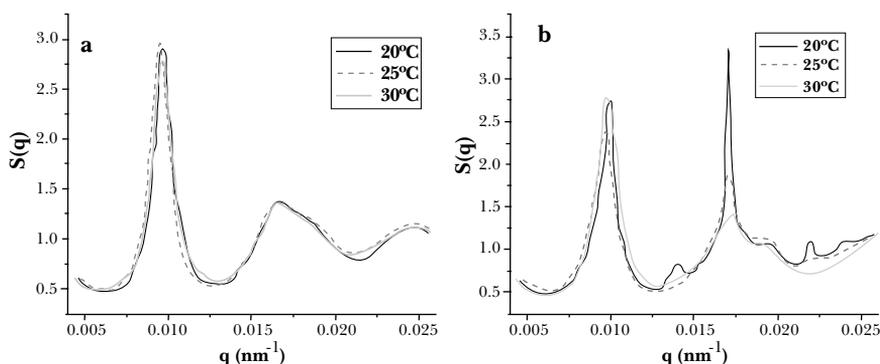


En la figura 2.6 se presenta la evolución temporal del factor de estructura medido a distintas temperaturas, de donde –como se verá al final de esta sección– es posible hacer un análisis de la cinética de cristalización de la dispersión coloidal. La figura 2.6a muestra el primer factor de estructura medido justo después de llevar el sistema de 45 a 20, 25 y 30 °C respectivamente, de acuerdo con lo descrito en la sección experimental. Cabe mencionar que la duración de cada medida del factor de estructura está entre 90 y 120 minutos, dependiendo de la rapidez con la que evoluciona el sistema.

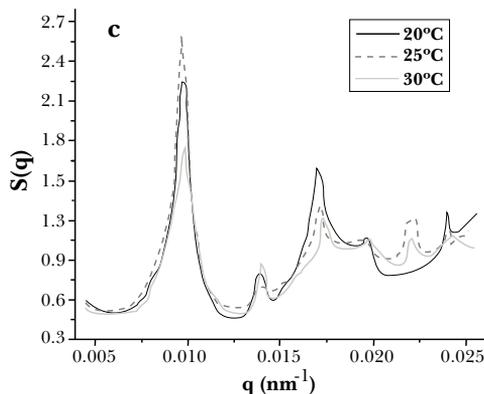
Figura 2.6

A) $S(q)$ correspondiente al estado inicial de la dispersión coloidal de Pnipam a 20, 25 y 30 °C.

B) $S(q)$ medido a un tiempo intermedio durante el proceso de cristalización donde se observa el desdoblamiento del segundo pico.



C) $S(q)$ del sistema coloidal una vez alcanzado el estado final cristalino de equilibrio, donde el sistema presenta un arreglo BCC (red cúbica centrada en el cuerpo, de acuerdo con los índices de Miller identificados)



Para todas las temperaturas, el estado inicial es muy parecido y todos ellos se caracterizan por la aparición de un hombro en el segundo pico aproximadamente para un vector de dispersión $q = 0.01837 \text{ nm}^{-1}$. En la literatura, la posición del hombro se asocia con el tamaño del precursor de un cristal o vidrio: si éste aparece a la derecha, se asocia con un precursor de la fase cristalina; si es a la izquierda, éste será un vidrio [15, 23, 26, 26]. En nuestro caso, el hombro aparece a la derecha del segundo pico principal de $S(q)$, indicando que el sistema evolucionará hacia una estructura cristalina, como comprobaremos más adelante.

A tiempos intermedios (durante el proceso de cristalización), todos los factores de estructura medidos a distintas temperaturas presentan un desdoblamiento del segundo en dos picos bien definidos, como se puede observar en la fig. 2.6b. Cabe destacar que el tiempo transcurrido desde el templado de la muestra hasta la aparición del desdoblamiento es distinto para cada temperatura, lo cual es un indicio de que la cinética de cristalización del sistema coloidal es función de la temperatura del sistema. Esto se puede explicar en virtud del gradiente de temperatura (fuerza motriz para generar los núcleos de cristales) que existe entre la temperatura inicial (40 °C) y las temperaturas a las cuales se induce el proceso de cristalización. Para 20 °C, el tiempo es de aproximadamente 300 minutos, siendo 600 minutos y 1,400 minutos para 25 y 30 °C, respectivamente. La aparición del tercer pico, al desdoblarse el segundo, implica la aparición de nuevas distancias características en el sistema, asociadas a la creación de nuevos planos cristalinos. Esto se confirmará más adelante.

Para finalizar, en la figura 2.6c se muestran los factores de estructura medidos para las tres temperaturas una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio, es decir, cuando ya no se detectan cambios apreciables entre una medida del factor de estructura y la siguiente. El tiempo necesario para alcanzar dicho estado final depende de la temperatura, y es de 1,100 minutos, 1,500 minutos y 8,500 minutos para 20, 25 y 30 °C, respectivamente. En esta figura podemos observar que los factores de estructura medidos a las distintas temperaturas presentan los mismos picos a los mismos vectores de dispersión, lo cual indica que, para todas las temperaturas analizadas, el sistema siempre evoluciona hacia la misma estructura cristalina, aunque requiere de distintos tiempos para alcanzarla. En esta figura se han incluido los correspondientes índices de Miller de un arreglo cúbico centrado en el cuerpo (BCC) [21-26].

Una característica fundamental de un sistema coloidal es el hecho de que sus partículas experimentan movimiento browniano en virtud de la interacción aleatoria de éstas con las moléculas del solvente. Si se aumenta la fracción de volumen de las partículas coloidales, su dinámica browniana se ve alterada por efecto de las fuerzas hidrodinámicas transmitidas por el medio y las interacciones directas entre partículas [16]. En el sistema coloidal referido en este trabajo la fracción de volumen es dependiente de la temperatura del sistema, debido a que las nanopartículas de hidrogel base-PnIPAM aumentan en aproximadamente 30% su volumen al ir de 45 °C a 20 °C. Tal comportamiento disminuye la distancia de separación entre las superficies de las partículas.

Al realizar la analogía entre los cristales coloidales y los cristales atómicos o moleculares, podríamos considerar a las partículas de microgel como átomos gigantes y realizar el análisis cristalográfico típico que nos permite identificar

los picos de Bragg en función del arreglo característico del cristal [22 y 23]. Si se analizan las posiciones relativas de los máximos que aparecen en nuestros factores de estructura experimentales encontramos que la estructura cristalina se corresponde con una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC). El parámetro de red del cristal, es decir, la distancia promedio entre las partículas en cada vértice del cubo es de μm . Experimentalmente, los radios promedios medidos de las partículas r_p , $r_{20} = 147 \text{ nm}$ a 20°C , $r_{25} = 143.3 \text{ nm}$ a 25°C , $r_{30} = 143 \text{ nm}$ a 30°C y $r_{25} = 72.5 \text{ nm}$ a 45°C .

Una vez analizadas las estructuras de equilibrio pasamos al estudio de la cinética de cristalización. La cristalización de los distintos sistemas se realizó determinando la evolución temporal del grado de cristalinidad de la muestra $X(t)$ que nos proporciona la fracción de fase cristalina presente en el sistema. Este parámetro, $X(\tau)$, se puede estimar a partir del análisis del pico principal del factor de estructura. Para obtener la cristalinidad se asume que el factor de estructura medido en cada experimento $S(q, t)$, es la suma del factor de estructura de la fase cristalina $S_c(q, t)$ más la contribución propia del fluido, tomándose esta última como el factor de estructura al tiempo cero [24-27], $S(q, t=0)$, es decir, $S(q, t) = S_c(q, t) + S(q, t=0)$, de donde,

$$S_c(q, t) = S(q, t) - S(q, t = 0) \quad (2.23)$$

La cristalinidad del sistema es la integral en el intervalo de vectores de onda correspondientes al primer pico Δq , es decir:

$$X(t) = c \int_{\Delta q} S_c(q, t) dq \quad (2.24)$$

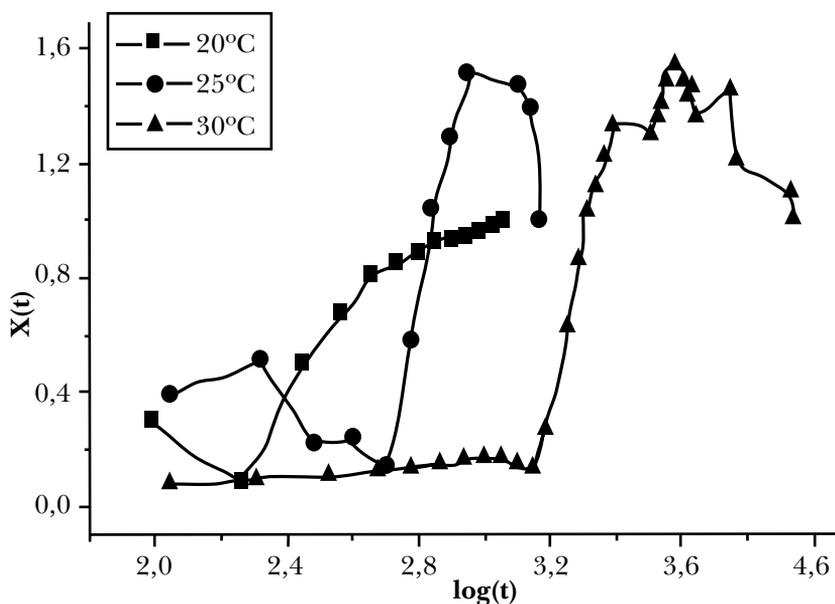
Donde C es una constante de normalización cuyo valor se obtiene al asumir que al tiempo máximo de medición la cristalinidad alcanza su valor máximo $X(t = t_f) = 1$ [26 y 27].

Al determinar de esta manera el grado de cristalinidad, se obtienen los resultados que se muestran en la figura 2.7. En todos los casos pueden identificarse tres estados en la evolución del cristal. Un estado inicial con una duración específica para cada temperatura, donde $X(t)$ fluctúa alrededor de un cierto valor, un segundo estado donde $X(t)$ experimenta un crecimiento abrupto y un tercer estado donde la cristalinidad fluctúa alrededor de sus valores máximos. Podemos identificar al primer estado como un estado de inducción, con tiempos de inducción t_{ind} , diferentes para cada temperatura, a saber, $t_{ind20} = 180 \text{ min}$, $t_{ind25} = 500 \text{ min}$ y $t_{ind30} = 1400 \text{ min}$. El segundo estado, asociado al estado de crecimiento del cristal, también le corresponden tiempos característicos de crecimiento t_{crec} :

el tiempo necesario que le toma al cristal para alcanzar su máximo antes de empezar a fluctuar. De la figura 2.7, $t_{crec20} = 250$ min, $t_{crec25} = 400$ min y $t_{crec30} = 1000$ min. Por último, el estado de madurez o de equilibrio del cristal, al que también se le puede asociar un tiempo característico o de madurez t_{mad} , que de acuerdo con nuestro experimento será de $t_{mad20} = 750$ min, $t_{mad25} = 500$ min y $t_{mad30} = 6000$ min. Nótese que el tiempo de madurez del sistema a 25 °C debe ser mayor si el sistema se analiza durante más tiempo, conforme a las condiciones experimentales del presente trabajo. Los estados de la evolución del cristal identificados a partir de las estimaciones están de acuerdo con aquellos reportados en la literatura [26 y 27].

Figura 2.7

Comportamiento de la cristalinidad del sistema coloidal NIPAM como función del tiempo (t expresado en minutos) a las distintas temperaturas estudiadas



En el capítulo se ha descrito brevemente la técnica de dispersión de luz utilizada comúnmente para caracterizar las propiedades estáticas y dinámicas de sistemas coloidales. En particular, se ha mostrado su utilidad para caracterizar el

proceso de cristalización de una dispersión de microgeles de PnIPam a partir de la evolución temporal del factor de estructura del sistema.

Se espera que el lector encuentre útil la información aquí descrita y si es de su interés, revise con más detalle la bibliografía especializada señalada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Van de Ven TGM en *Colloidal hydrodynamics*. Academic Press 1989.
- [2] Frenkel D en *Soft and fragile matter; nonequilibrium dynamics, metastability and flow*. Institute of Phys. Pub. 2000;113.
- [3] Pusey PN, van Megen W. *Measurement of the short-time self-mobility of particles in concentrated suspension*. "Evidence for many-particle hydrodynamic interactions. J. Physique". 1983; 44, 285.
- [4] Pusey PN, van Megen W. *Study of particle motion in concentrated dispersions by tracer diffusion*. Nature 1987; 320, 340.
- [5] Vekilov PG. *Dense liquid precursor for the nucleation of ordered solid phases from solution*. Cryst. Growth Des. 2004; 4, 671.
- [6] Lutsko JF, Nicolis G. *Theoretical evidence for a dense fluid precursor to crystallization*. Phys. Rev. Lett. 2006; 96, 046102.
- [7] Pusey PN, van Megen W. *Dynamic light-scattering study of the glass transition in a colloidal suspension*. Phys. Rev. A. 1991; 43, 5429.
- [8] Filobelo LF, Galkin O, Vekilov,PG. *Spinodal for the solution-to-crystal phase transformation*. J. Chem. Phys. 2005; 123, 014904.
- [9] Pan W, Kolomeisky AB, Vekilov PG. *Nucleation of ordered solid phases of proteins via a disordered high-density state: phenomenological approach*. J. Chem. Phys. 2005; 122, 174905.
- [10] Kegel WK, van Blaaderen AL. *Direct observation of dynamical heterogeneities in colloidal hard-sphere suspensions*. Science 2000; 287, 290.
- [11] Gao J, Hu Z. *Optical properties of N-isopropylacrylamide microgel spheres in water*. Langmuir. 2002; 18, 1360.
- [12] Wu J, Huang G, Hu Z. *Interparticle potential and the phase behavior of temperature-sensitive microgel dispersions*. "Macromolecules". 2003; 36, 440.
- [13] Ben Naim A en *Hydrophobic Interactions*. Springer. 1980.
- [14] Frenkel D. *Colloidal crystals: Plenty of room at the top*. Nature Mater. 5, 2006; 85.
- [15] Mayorga, M, Osorio González D, Romero Salazar L, Santamaría Hólek I, Rubi JM. *Precursors of long-range order and local disorder in colloids*. Physica A. 1973.
- [16] Haro Pérez Catalina E. *Tesis doctoral*, Universidad de Granada; 2005.

- [17] Berne BJ, Pecora R. *Dynamic light scattering whit applications to chemistry, biology al physics*. Dover Publications Inc. 1976.
- [18] Evans DJ, Morris GP. *Statistical mechanics of nonequilibrium liquids*. Academic Press. 1990.
- [19] Chandler D. *Introduction to modern statistical mechanics*. Oxford University Press. 1987.
- [20] Jackson JD. *Classical electrodynamics*. John Wiley and Sons Inc., New York: 3a. ed. 1999.
- [21] Urban C, Schurtenberger P. *Characterization of turbid colloidal suspensions using light scattering techniques combined with cross-correlation methods*. J. Colloid Interface Sci. 207; 1998, 150.
- [22] Heymann A, Stipp A, Sinn C, Palberg T. *Observation of oriented close-packed lattice planes in polycrystalline hard-sphere solids*. J. Colloid Interface Sci. 207; 1998, 119.
- [23] Hellweg T, Dewhurst CD, Brükner E, Kratz K, Eimer W. *Colloidal crystals made of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles*. Colloid. Polym. Sci. 278; 2000, 972.
- [24] Harland JL, van Megen W. *Crystallization kinetics of suspensions of hard colloidal spheres*. Phys. Rev. E 55; 1997, 3054.
- [25] Van Megen W, Underwood SM. *Tracer diffusion in concentrated colloidal dispersions*. II. "Non-Gaussian effects". J. Chem. Phys. 88; 1988, 7841.
- [26] Tang S, Hu Z, Cheng Z, Wu J. *Crystallization kinetics of thermosensitive colloids probed by transmission spectroscopy*. Langmuir 20; 2004, 8858.
- [27] Lacopini S, Palberg T, Schöpe HJ. *Crystallization kinetics of polydisperse hard-sphere-like microgel colloids: Ripening dominated crystal growth above melting*. J. Chem. Phys. 130; 2009, 084502.