



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

MAPEO HIDRODINÁMICO DURANTE EL CRECIMIENTO DE
DOMINIOS EN MONOCAPAS DE LANGMUIR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A :

GRISELL DÍAZ LEINES

TUTOR

DR. ROLANDO CRISÓSTOMO CASTILLO CABALLERO



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno Díaz Leines Grisell 56 45 90 78 y 31 82 40 63 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 099094438
2. Datos del tutor Dr Rolando Crisóstomo Castillo Caballero
3. Datos del sinodal 1 Dr Víctor Manuel Romero Rochín
4. Datos del sinodal 2 Dr Iván Santamaría Holek
5. Datos del sinodal 3 Dr José Campos Terán
6. Datos del sinodal 4 Dr Carlos Málaga Iguñiz
7. Datos del trabajo escrito Mapeo hidrodinámico durante el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir 102 p 2007

Dedico este trabajo a mis padres, que con su acción diaria y visión de vida me han mostrado que el sentido de la existencia lo construimos todos los días a través de valores, entrega, solidaridad y conocimiento.

Una dedicatoria especial a mi padre que con su apoyo incondicional y personalidad me motiva todos los días a explorar el misterio de la vida a través del conocimiento.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a todas las personas que formaron parte del camino hasta esta etapa creando las condiciones necesarias que me permitieron concluir este trabajo.

Agradezco a mi familia por todo su apoyo incondicional y por los momentos compartidos que me motivan para seguir trabajando.

Mi agradecimiento a mi madre por la entrega que ha mostrado para ayudarme, aconsejarme y acompañarme profundamente en cada etapa de vida. A mi hermano por su compañía y ayuda incondicional en todo momento.

Un agradecimiento a las amenas pláticas con mi padre que me han ayudado a sensibilizarme más con el entorno. Agradezco su ejemplo de compromiso y humanidad que se han trasladado a los objetivos de mi trabajo diario.

Un sincero agradecimiento a mi tutor el Dr. Rolando Castillo por apoyarme en el desarrollo de este trabajo, compartir su experiencia y conocimiento y en general por acercarme a una enriquecedora experiencia de investigación científica.

Agradezco el apoyo técnico del M. en C. Salvador Ramos y la M. en C. Cristina Garza durante el desarrollo de esta investigación.

Un agradecimiento a mis sinodales, el Dr. Víctor Romero Rochín, el Dr. Iván Santamaría Hólek, el Dr. Carlos Málaga y el Dr. José Terán, por las correcciones y comentarios aportados durante la elaboración y conclusión de este trabajo.

Un agradecimiento sincero a Adler por haberme apoyado y animado para concluir la tesis, acompañándome en esta etapa y trabajando conmigo.

Mi más sincero agradecimiento a la física Laura Parrao por haber motivado gran parte de mi gusto por la física antes de estudiar la licenciatura y durante la misma.

Mi agradecimiento al Dr. Denis Boyer por sus comentarios y contribución en la escritura de este trabajo y por su apoyo en mi trabajo.

Un agradecimiento a mis amigos por dar alegría a mi vida, ser compañeros de academia y de vida.

CONTENIDO

1. **INTRODUCCIÓN**;ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2. **MONOCAPAS DE LANGMUIR**.....;ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
 - 2.1 ESTUDIO DE TRANSICIONES DE FASE EN MONOCAPAS DE LANGMUIR;ERROR!
MARCADOR NO DEFINIDO.
 - 2.1.1 *Diagramas de fase*;Error! Marcador no definido.
 - 2.1.2 *Estructura de las fases y sus transiciones*;Error! Marcador no definido.
 - 2.2 EVOLUCIÓN MORFOLÓGICA DE DOMINIOS EN MONOCAPAS DE LANGMUIR
;ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3. **MODELOS DE CRECIMIENTO DE DOMINIOS LC EN LA FASE LE DE MONOCAPAS DE LANGMUIR**.....;ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
 - 3.1 EFECTO MARANGONI EN MONOCAPAS DE LANGMUIR **;ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
 - 3.2 TEORÍAS DE FRONTERA LIBRE EN DOS DIMENSIONES Y TRANSICIONES MORFOLÓGICAS;ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4. **TÉCNICAS EXPERIMENTALES**.....;ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
 - 4.1 OBTENCIÓN DE ISOTERMAS II- A EN MONOCAPAS DE LANGMUIR;ERROR!
MARCADOR NO DEFINIDO.
 - Palangana de Langmuir:*.....;Error! Marcador no definido.
 - Limpieza de la Palangana de Langmuir:*;Error! Marcador no definido.
 - Agua:*;Error! Marcador no definido.
 - Depósito de la muestra en la superficie del agua:* ...;Error! Marcador no definido.
 - Placa de Wilhelmy:*.....;Error! Marcador no definido.
 - Compresión:*;Error! Marcador no definido.
 - Microscopia de Ángulo de Brewster (MAB):*;Error! Marcador no definido.
 - Obtención y Análisis de Imágenes con MAB:*;Error! Marcador no definido.
5. **RESULTADOS EXPERIMENTALES**;ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
 - 5.1 PARTÍCULAS COLOIDALES SUSPENDIDAS EN LA INTERCARA AIRE-AGUA
;ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

5.1.1	<i>Microesferas de poli estireno (Látex) atrapadas en la intercara aire-agua</i>	
		¡Error! Marcador no definido.
5.1.2	<i>Microesferas de sílice atrapadas en la intercara aire-agua</i>	¡Error!
	Marcador no definido.	
5.2	EXPERIMENTOS CON MICROESFERAS Y MONOCAPAS DE LANGMUIR	¡ERROR!
	MARCADOR NO DEFINIDO.	
5.2.1	<i>Monocapa Etil Palmitato y microesferas de sílice.....</i>	¡Error! Marcador no definido.
5.2.2	<i>Medición del perfil de velocidades de las microesferas de sílice en la intercara aire-agua durante el crecimiento de dominios L'_2 de Etil Palmitato.</i>	
		¡Error! Marcador no definido.
5.2.3	<i>Resultados del mapeo hidrodinámico con microesferas de sílice durante el crecimiento de dominios L'_2 de la monocapa etil palmitato... </i>	¡Error! Marcador no definido.
6.	CONCLUSIONES	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
7.	APÉNDICE	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
	SISTEMA DE REFERENCIA FIJO EN EL LABORATORIO.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
	SISTEMA DE REFERENCIA DE LA MONOCAPA	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
8.	BIBLIOGRAFÍA	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

1. Introducción

Las moléculas anfifílicas cuya naturaleza es en parte hidrofóbica y en parte hidrofílica permiten formar capas monomoleculares en la interfase aire-agua. Cuando hay un adecuado balance entre las partes hidrofóbica e hidrofílica, los anfífilos pueden ser insolubles en agua y formar una película cuasi-bidimensional en la interfase aire-agua a la que se le llama monocapa de Langmuir (ML).

El estudio de las monocapas nos interesa por ser un excelente modelo para estudiar orden en sistemas bidimensionales, donde variables termodinámicas como la presión lateral (dada por la diferencia entre la tensión superficial del agua pura y la tensión superficial en presencia de la monocapa) y la temperatura se pueden controlar y medir fácilmente. Las monocapas son un buen modelo de membranas, ya que una membrana biológica se considera como dos monocapas acopladas. Las monocapas también se utilizan para estudios de reacciones químicas y biológicas en dos dimensiones, y son necesarias para fabricar las películas de Langmuir - Blodgett (LB), que son multicapas transferidas capa por capa de la superficie del agua a un soporte sólido. Estas multicapas se utilizan para estudios de fricción y lubricación, y son usadas como recubrimientos de materiales para cambiar propiedades ópticas como la polarización de la luz [27].

Las monocapas de Langmuir se preparan haciendo una solución de anfífilos en un disolvente volátil no miscible con la subfase, y depositando dicha solución en la superficie del agua; la monocapa se forma espontáneamente conforme el disolvente se propaga y se evapora.

Comúnmente, las monocapas de Langmuir se estudian mediante la determinación de la presión lateral (Π) como función del área (A) a temperatura constante (isotermas), ya que esto nos permite determinar donde se encuentran las fases de las monocapas. El diagrama de fase de las monocapas de anfífilos en dos dimensiones presenta una variedad de fases que son análogas a las presentadas por otros sistemas en tres dimensiones (3D), es decir, sólido, líquido-cristalino, líquido, gas, etc. En particular, las monocapas presentan una fase gaseosa (G) a muy bajas densidades, una fase líquida llamada “líquido expandido” (LE) y una variedad de fases condensadas como la fase líquido condensado (LC), la fase sólida (S), la fase L'_2 , etc. [27]

Uno de los temas de actualidad en monocapas de Langmuir es el estudio de la formación de patrones y las transiciones morfológicas que presentan los dominios de una fase condensada cuando crecen en condiciones fuera de equilibrio durante una transición de fase.

Recientemente, se ha estudiado la formación de patrones en dominios de monocapas durante la transición de una fase líquida a una fase condensada (LE/LS o LE/S por ejemplo). Esta formación de patrones en monocapas parece ser análoga al crecimiento de morfologías de no equilibrio característica de los materiales en tres dimensiones (3D). Para sistemas tridimensionales se sabe que la formación de patrones durante el crecimiento de una fase se debe a que en la intercara que separa las dos fases existe un proceso de difusión de calor o de masa (en sistemas bicomponentes) modulado por la tensión superficial. En el caso de las monocapas de Langmuir el proceso de difusión del calor no puede ser relevante en la formación de patrones ya que el calor latente que se genera en la intercara se difunde hacia la subfase que actúa como un baño isotérmico. En un principio cuando se utilizaba la técnica de microscopía de fluorescencia para observar las monocapas, se pensó que las morfologías podían deberse a la expulsión de moléculas del tinte (moléculas que hacen fluorescente la monocapa al ser radiadas apropiadamente), pero las morfologías parecían ser independientes de la concentración del tinte. En la actualidad, cuando las observaciones se realizan con la técnica de microscopía de ángulo de Brewster (MAB), donde no se requiere la adición de moléculas de tinte, también se han observado patrones. Esto sugiere que existe un mecanismo de inestabilidad intrínseco en las monocapas de Langmuir que no tiene equivalente en 3D. [13, 14, 16,17, 18, 19]

Bruinsma *et al.* [1] propusieron un modelo hidrodinámico, basado en el flujo de Marangoni, es decir, en la producción de un flujo hidrodinámico debido a los gradientes de tensión superficial, para describir el crecimiento de patrones en monocapas de Langmuir. El grupo de R. Castillo *et al.* [2,3] en el instituto de Física de la UNAM propuso un modelo de frontera libre con una intercara modulada para explicar el crecimiento de patrones y su evolución morfológica, analizando a su vez experimentos realizados con la técnica de MAB [2,3]. Sin embargo, todavía no se conoce exactamente cual es el mecanismo de inestabilidad que permite la formación de patrones y sus transiciones en MLs y por ello, aún está siendo explorada la validez de ambos modelos.

El objetivo de esta tesis fue desarrollar una técnica experimental que permitiera realizar una serie de experimentos para obtener un mapeo de los flujos generados

alrededor de los dominios durante su crecimiento en condiciones fuera de equilibrio en monocapas de Langmuir. En esta técnica se utilizaron microesferas de sílice y látex colocadas en la superficie del agua como trazadores del perfil de velocidades de flujo durante el crecimiento de los dominios, siguiendo este proceso por MAB. Con este procedimiento se pretende obtener información que permita determinar si hay cambios de densidad o velocidad en la vecindad de los dominios y a que distancia ocurren estos cambios, cuando estos se encuentran creciendo durante una transición de fase. Este dispositivo tiene además el fin de entender cual es la contribución del efecto difusivo y del efecto de gradientes de tensión superficial propuestos por ambos modelos [1, 2, 3] durante el crecimiento de patrones en monocapas de Langmuir. La información obtenida podría ser útil para determinar la validez de los modelos planteados para la formación de patrones y las transiciones morfológicas.

Los resultados analizados con esta técnica basada en trazadores coloidales colocados en la superficie del agua permitieron obtener la trayectoria y los cambios de velocidad de las microesferas cercanas a la intercara de un dominio de la fase L'_2 creciendo en la fase LE (para la monocapa etil palmitato). Con esto se logró observar que efectivamente existe un flujo generado por el crecimiento del dominio que desplaza las microesferas hacia él. El perfil de velocidades obtenido indica además la presencia de dos regiones en la vecindad del dominio: una región en la que la microesfera presenta movimiento browniano dirigido en promedio hacia el dominio y otra región de mayor influencia en la que la microesfera se caracteriza por moverse en una dirección más definida hacia el dominio pero sin gran cambio en la magnitud de su velocidad. Es difícil decidir si el efecto difusivo es más grande que el efecto de gradientes de tensión superficial únicamente con este mapeo, sin embargo, el cambio de velocidad observado y medido nos lleva a pensar que la difusión podría estar jugando un papel importante pues hay una zona de influencia con un radio de $26.4 \mu\text{m}$ alrededor del dominio en donde la velocidad promedio de acercamiento de la microesfera es de $10.6 \mu\text{m/s}$ y la dirección definida de la velocidad podría deberse a que los anfífilos en esa zona chocan con la microesfera preferentemente en la dirección que conduce al dominio. El orden de estos datos de velocidad y la zona de influencia no se habían medido hasta ahora y considerando que el cálculo para velocidades debido a gradientes de tensión superficial está en el orden de $100\text{-}200 \mu\text{m/s}$ [1,40] pensaríamos que la difusión juega un papel significativo durante el crecimiento de los dominios en monocapas de Langmuir.

2. Monocapas de Langmuir

Las monocapas de Langmuir son películas monomoleculares en la interfase aire/agua cuyo espesor va de pocos hasta varias decenas de angstroms. Normalmente, las monocapas se constituyen de moléculas llamadas “anfifilos”, los cuales están compuestos de una parte hidrofílica llamada “cabeza” (usualmente polar) y una parte hidrofóbica llamada “cola” o “cadena”, que les permite ubicarse en la superficie del agua cuando la cola es lo suficientemente hidrofóbica como para provocar que el material sea insoluble y pueda formar un sistema cuasi-bidimensional. Así, las monocapas de Langmuir se pueden formar sólo cuando hay un adecuado balance entre la solubilidad de la cabeza hidrofílica y la naturaleza hidrofóbica de la cola. Para sustancias como los ácidos grasos, este balance se da para cadenas de entre 12 a 30 carbonos. Este balance también es fácil de obtener para monocapas insolubles de fosfolípidos o ésteres simples. [26]

Una parte de estas moléculas está formada por hidrocarburos $-CH_2-$ que son los responsables de la repulsión de estos materiales al agua mientras que la parte polar, formada por grupos $-COOH$ ó $-OH$, tiene suficiente afinidad al agua como para mantener a la molécula en la subfase acuosa (Fig. 1).

El estudio de las monocapas nos interesa por ser un excelente modelo para estudiar orden en un sistema bidimensional. Las monocapas son un buen modelo de membranas pues se considera que una membrana biológica está formada con dos monocapas acopladas. Las monocapas también se utilizan para estudios de reacciones químicas y biológicas en dos dimensiones, y son necesarias para fabricar películas Langmuir-Blodgett (Fig. 2), que son multicapas transferidas capa por capa de la superficie del agua a un soporte sólido y utilizadas para estudios de fricción, lubricación, etc.

La forma más común de estudiar las monocapas Langmuir es mediante la determinación de isothermas presión superficial (Π) – área por molécula (A). El estado termodinámico de la monocapa puede ser descrito por una ecuación de estado $\Pi = \Pi(A, T)$, donde T es la temperatura. La presión de superficie Π se define como la diferencia entre γ_0 , la tensión superficial del agua pura y γ , la tensión superficial en presencia de la monocapa, es decir, $\Pi = \gamma_0 - \gamma$. Las variables termodinámicas, temperatura y el área por molécula se pueden controlar directamente en estos sistemas. La temperatura se

controla utilizando un baño térmico. La presión superficial se mide con una placa de Wilhelmy, y el área disponible por anfifilo se controla por medio de barreras que pueden ser deslizadas a lo largo de la superficie en una palangana de Langmuir. Como en el caso de las isothermas P-V, las transiciones de primer orden en la isoterma de la monocapa están marcadas por las regiones de pendiente cero y las transiciones de segundo orden por cambios continuos en la pendiente.

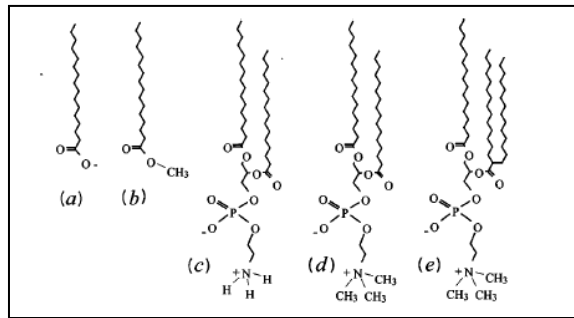


Fig. 1. Naturaleza microscópica de una Monocapa de Langmuir. Algunas moléculas anfifílicas que comúnmente conforman las Monocapas en la superficie del agua: (a) Ácidos Grasos, (b) Metil Ester, (c) – (e) fosfolípidos. (Tomado de [26])

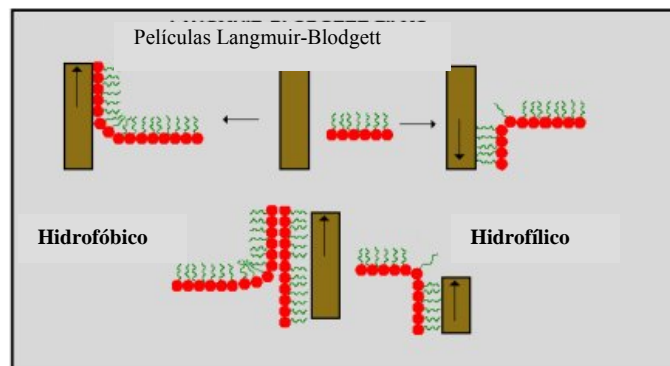


Fig. 2. Películas Langmuir- Blodgett (Tomado de [39])

Desafortunadamente la observación de las isothermas normalmente no es suficiente para encontrar la fases de la monocapa porque experimentalmente las pendientes en las transiciones de primer orden raramente se observan completamente horizontales. Además, es difícil distinguir los cambios de pendiente de las transiciones de segundo orden entre fases condensadas pues normalmente dichas transiciones están acompañadas solo por pequeños cambios en la densidad. Los diagramas de fase, por esta razón, tienen que establecerse combinando estudios de isothermas con medidas de otras propiedades. [27]

2.1 Estudio de transiciones de fase en monocapas de Langmuir

2.1.1 Diagramas de fase

Aunque la localización de las transiciones de fase y la caracterización de las fases por el método de las isothermas resulta algunas veces ambiguo, en general se ha observado que al menos hay cuatro fases asociadas a las isothermas donde los cambios de pendiente son fácilmente localizables: 1) gas (G); 2) líquido (comúnmente llamada líquido expandido (LE)); 3) sólido (S); y 4) fases condensadas entre LE y S usualmente llamadas líquido condensado (LC). El esquema de la isoterma mostrada en la Fig. 3 es el esquema típico observado para la mayoría de los anfífilos de una sola cola. Las transiciones de primer orden están marcadas por porciones horizontales de la isoterma y las transiciones de segundo orden por cambios continuos en la pendiente. A bajas densidades, las colas de los anfífilos se encuentran desordenadas y tienen una conformación tal que las colas se encuentran en contacto con la superficie. Si la densidad de la monocapa aumenta al comprimir a temperatura constante, las colas comienzan a interactuar y a estar cada vez más despegadas de la superficie (Fig. 3). Conforme la presión aumenta y los anfífilos quedan mas “empaquetados” tienden a la conformación *trans* [4] (Fig. 5). En las densidades más altas, las moléculas están ordenadas completamente y el “empaquetamiento” es similar al encontrado en los cristales líquidos esmécticos tridimensionales [5].

El uso de la difracción de rayos X en sincrotrones ha permitido observar la estructura a nivel intermolecular de la monocapas de Langmuir. Asimismo, las técnicas de microscopía para obtener imágenes de las monocapas (microscopía de fluorescencia, microscopía de fluorescencia polarizada y microscopía de ángulo de Brewster) han permitido obtener más información sobre las fases y sus transiciones. [26,27].

Como vimos, el control de la presión superficial y la temperatura nos permite obtener isothermas de Π -A para localizar las fases de las monocapas. Estas fases y sus transiciones se pueden observar utilizando la microscopía de ángulo de Brewster. Experimentalmente resulta difícil distinguir con claridad los cambios de la pendiente en la curva para determinar la existencia de las fases y el orden de la transición, por ello el uso de técnicas como la microscopía de ángulo de Brewster, que utiliza propiedades de

la reflexión de la luz en una superficie, ha permitido obtener evidencias de la existencia de más fases

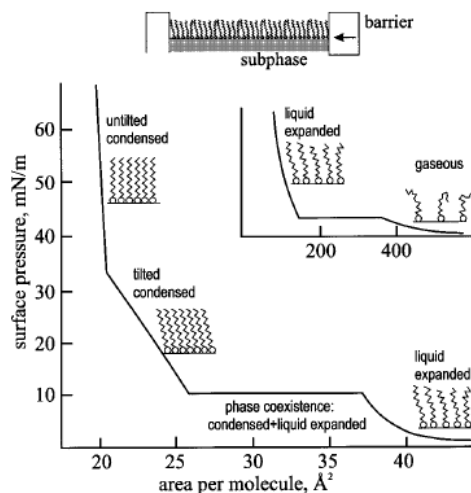


Fig. 3. Isotherma Generalizada de una Monocapa de Langmuir. Las partes horizontales de la isoterma son regiones de coexistencia de las fases en transiciones de fase de primer orden, y los cambios de pendiente una transición continua. (Tomada de [26])

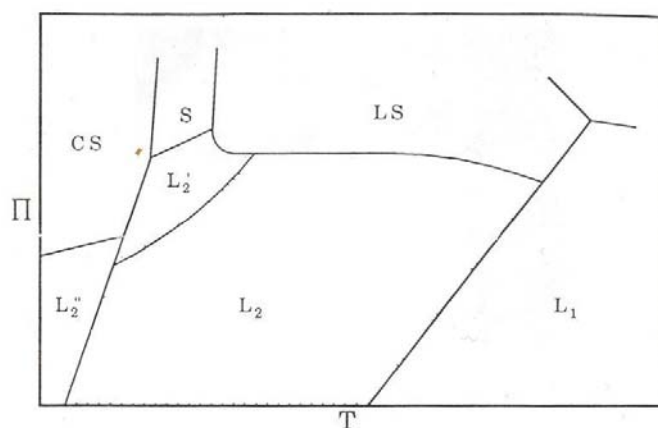


Fig. 4. Diagrama Generalizado Π -T aplicable a ácidos grasos, esterés y alcoholes y propuesto por Stenhagen [29].

Diagramas de fase Π -T, similares al diagrama general de la figura 4 fueron construidos por Stenhagen y Lundquist [6,7,8] a partir de sus detalladas medidas de Π -A en ácidos grasos, esterés y alcoholes de cadena larga. Aunque estos diagramas de fase complejos fueron vistos con escepticismo debido a la dificultad para determinar los cambios de pendiente con las isotermas. Estudios recientes con una variedad de métodos han mostrado que muchas fases condensadas existen y que Stenhagen y Lundquist estaban en lo correcto.

2.1.2 Estructura de las fases y sus transiciones

Parámetros de orden

Peterson *et al.* [5] han mostrado que las estructuras de los ácidos, esteroides y alcoholes, puede ser entendida en términos de los cuatro parámetros de orden que han sido utilizados para caracterizar las fases de un cristal líquido esméctico, ya que cada una de las fases condensadas de la monocapa pueden ser vistas como el análogo en dos dimensiones de una fase esméctica. Estos parámetros son (fig. 5):

- (1) Orden Posicional (OP)
- (2) Orden Orientacional de red o enlace (OR)
- (3) Orden de Inclinación (OI), que es el orden de inclinación azimutal molecular con respecto al orden local orientacional.
- (4) Orden Herringbone (OH), que es el orden de los planos de todas las cadenas de hidrocarburos cuando están en conformación trans (Fig. 5).

Estos parámetros de orden se resumen en la tabla 1. Las fases esmécticas tienen su correspondencia con las fases que se presentan en las monocapas de Langmuir.

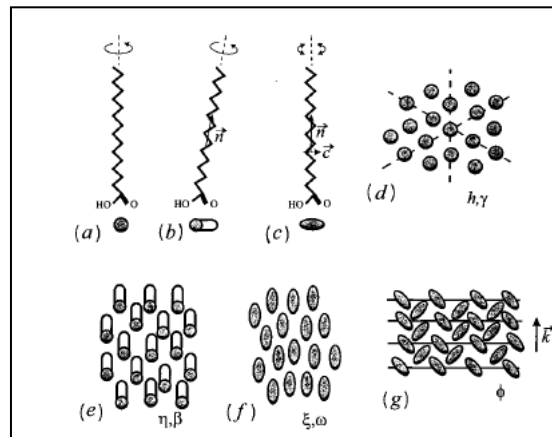


Fig. 5. Grados de Libertad de las moléculas y ordenamiento. (a)-(c) grados de libertad de las moléculas individuales, (d) Orden hexático; (e) inclinación; (f) orden paralelo de las colas en conformación trans; (g) cristalización en una dirección en la estructura "herringbone". (Adaptada de [26])

Para caracterizar la estructura de las fases en monocapas, además de utilizar los parámetros de orden, se hace una distinción entre orden de cuasi-largo alcance, en el

cual el orden decae de acuerdo a una ley de potencia, y orden de corto alcance, en el que el orden cae exponencialmente con la distancia.

Tabla 1. Fases esmécticas y su relación propuesta para las fases de las monocapas. Las fases esmécticas están caracterizadas por cuatro parámetros de orden: OP (Correlaciones posicionales en un plano); OI (Inclinación azimutal molecular); OR (Orientación de red) y OH (Orden Herringbone). La columna I-R indica la dirección de la inclinación azimutal con respecto a la orientación de red: NN (Hacia el vecino más cercano); NNN (Hacia el siguiente vecino más cercano).

Tipo Esméctico	OP	OI	OR	I-R	OH	Fase (Monocapa)
A	S	S	S		S	LE
BC	L	S	L		S	
BH	S	S	L		S	LS
C	S	L	S		S	
E	L	S	L		L	S
F	S	L	L	NNN	S	L'_2
G	L	L	L	NNN	S	
H	L	L	L	NNN	L	S'
I	S	L	L	NN	S	L_2
J	L	L	L	NN	S	
K	L	L	L	NN	L	L''_2
L	S	L	L	I	S	L'_1

Estructura de las fases

A muy bajas densidades, cuando el área promedio por molécula, A , es mucho más grande que el área de sección transversal de una molécula, todas las monocapas se pueden describir como un gas en dos dimensiones, debido a la interacción despreciable entre ellas. La fase gaseosa es difícil de estudiar por medio de las técnicas que dan información acerca de su estructura microscópica debido a las bajísimas densidades en las cuales se presenta, incluso en las bajas presiones superficiales en las que la fase gaseosa es estable, las medidas son difíciles de llevar a cabo ya que cualquier impureza en la superficie, por mínima que sea, altera significativamente las medidas. La isoterma a muy bajas presiones se puede obtener de las ecuaciones de estado para el gas de Van der Waals en dos dimensiones. Con esto se encuentra que el área por molécula es mucho más grande que el tamaño vertical de la cadena, y esto es consistente con la fase gaseosa cuya estructura presenta desorden en las cadenas de largo alcance. La fase

gaseosa se caracteriza porque las cadenas de los anfifilos están al ras de la superficie y desordenadas.

Al disminuir el área por partícula, en muchos casos, hay una transición de primer orden a la fase llamada “líquido expandido” (LE). LE es una fase isotrópica y las colas de las moléculas están inclinadas con respecto a la superficie. Mientras que en la fase gaseosa los anfifilos se encuentran en un intervalo de $A = 300-1500 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, en LE el área A es del orden del área de sección transversal de una cadena aislada ($30-40 \text{ \AA}^2/\text{molec}$). Cuando se comprime aún más, LE comúnmente presenta una transición a una fase más condensada LC. En esta fase hay una importante reducción del área superficial en la monocapa, A es del orden de $22-25 \text{ \AA}^2/\text{molec}$ y la distancia entre las moléculas es solo ligeramente más grande que el área de sección transversal de una cadena completamente estirada (en trans). [10]

Aunque estaba en duda la aparición de la región horizontal de transición de la isoterma en donde coexisten LE-LC para todas las monocapas, la microscopía de fluorescencia demostró que la presencia de las dos fases a lo largo de la región de transición cambia de acuerdo con la regla de la palanca por lo que la transición es de primer orden. En la fase LE las cadenas están inclinadas, presenta desorden traslacional de las cabezas y conformacional de las colas. (Ejemplo de la regla de la palanca en fig. 6 para MAB).

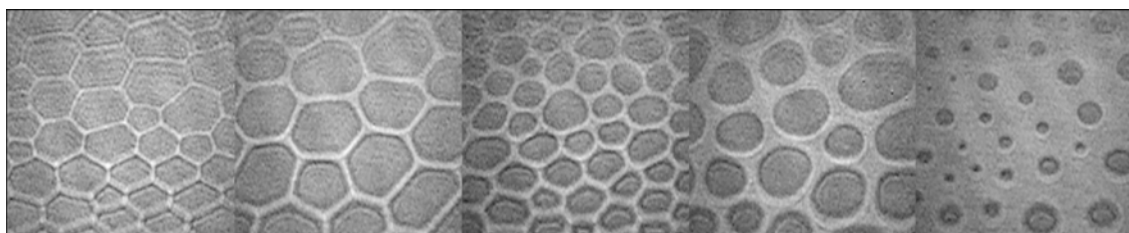


Fig. 6 Secuencia de imágenes de MAB que de izquierda a derecha muestran la transición G-LE ($T = 16.3^\circ\text{C}$, $\Gamma \approx 0.1 \text{ mN/cm}$, pH fijo con HCl. Monocapa DODA. Imagen de A.Flores *et. Al.* [30].

La monocapa es menos compresible en la fase condensada que en la fase de líquido expandido. Después de esta transición, al continuar con la compresión se observa típicamente un cambio de pendiente en la isoterma, donde la compresibilidad decrece. Aquí aparecen distintas fases que presentan más o menos el mismo grado de orden traslacional, las cadenas de hidrocarburos están alineadas paralelas unas con otras, la diferencia surge en la orientación de las cadenas, que están inclinadas con respecto a la superficie en la fase o perpendiculares con respecto a la superficie (no

inclinadas). Cuando las cadenas están inclinadas son relativamente compresibles, pero cuando las cadenas no están inclinadas, son mucho menos compresibles, de ahí el cambio de pendiente. La existencia de otras transiciones entre fases condensadas se puede inferir de las medidas de isothermas y ha sido confirmada por medio de medidas de difracción de rayos X. Estas fases se pueden identificar como S, CS, Ov, LS, L_2 , y L'_2 . De esta forma, las fases condensadas forman una variedad de mesofases, es decir, fases relacionadas por transiciones de segundo orden donde el orden traslacional de las moléculas es de corto alcance y el orden orientacional de los enlaces entre las moléculas es de largo alcance. Hay muchas fases que presentan inclinación molecular con distinta simetría. L_2 tiene una inclinación colectiva hacia el vecino más cercano (NN). Las fases L'_2 y Ov se inclinan al siguiente vecino más cercano (NNN). La transición L_2 /Ov es muy peculiar, pues fue encontrada mediante observaciones con el MAB [9] ya que no se puede localizar directamente de las isoterma Π -A, debido a la ausencia de un cambio en el área por molécula durante la transición. A altas presiones, hay dos fases sin inclinación (colas perpendiculares a la monocapa), la fase súper líquida LS y la fase sólida S. La estructura de las mesofases (fig.7) puede ser localmente hexagonal (LS) o hexagonal distorsionada, es decir, rectangular centrada (L_2 , L'_2 , Ov, S). Adicionalmente, se han encontrado fases cristalinas en las monocapas con orden de cuasi-largo alcance. Estas fases presentan correlaciones de más de 500 Å. Estas fases son CS y L''_2 , ambas con orden Herringbone y rectangular centrado. L''_2 es una fase en dos dimensiones con inclinación NN; CS es una fase sin inclinación. A altas presiones, todas las fases colapsan en multicapas. Los detalles de este proceso de formación de multicapas aún no han sido entendidos. Aunque los aspectos generales de los diagramas de fase han sido observados en diversas monocapas y comúnmente aceptados, algunos detalles aún generan controversias. En particular, los órdenes de algunas transiciones todavía están en discusión. [10]

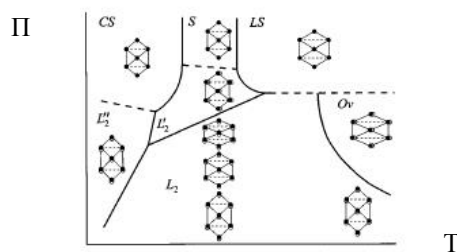


Fig. 7 Diagrama de fase de las transformaciones en la forma de celdas unitarias de las fases (hexagonal o hexagonal distorsionada) de acuerdo a los datos de la difracción con rayos X. (Tomada de [26])

Dependencia con la longitud de las cadenas

Las temperaturas a las que se dan las transiciones de fase en el diagrama Π -T pueden depender del largo de la cadena de hidrocarburos, por ejemplo, para los ácidos grasos. Entre más larga es la cadena o más grande es la molécula, la transición de fase se da a temperaturas más altas. Las monocapas formadas por moléculas que difieren sólo en la cadena, presentan la misma secuencia de transiciones de fase, pero a diferentes temperaturas. En 1990, Bibo y Peterson (Kanager, *et. al.*, 1999) empalmaron las líneas de transición de fase de las monocapas de ácidos grasos con un número par de carbonos simplemente desplazando el eje de la temperatura de 5-10° C por grupo de metileno. Para ácidos grasos con números impares fue hecha la misma observación por R. Castillo y S. Ramos [10]. En 1992, Peterson et al. (Kanager, et al., 1999) realizaron una comparación cuantitativa de las monocapas que solo diferían en la longitud de las colas. Llegaron a la conclusión de que las monocapas estaban en “estados equivalentes”, es decir, estados que presentan la misma inclinación de las colas y el mismo empaquetamiento cuando las monocapas tienen cabezas iguales y son depositadas en la misma subfase y a la misma temperatura.

Dependencia con las cabezas

Cambios en los diagramas de fase se pueden presentar también por cambios en la interacción dipolar de las cabezas hidrofílicas debidas a modificaciones en el pH de la subfase [11]. En los ácidos grasos por ejemplo, la disminución en el pH hace que las fronteras de las transiciones de fase en el diagrama Π -T se desplacen hacia presiones más bajas. Al final, una disminución notable en el pH hace que la fase de más alta presión esté presente en todas las temperaturas y presiones. [12]

Colapso

El intervalo de presiones superficiales experimentalmente posible está restringido por el colapso de la monocapa. Cuando las isoterms Π -A se realizan a una velocidad de compresión constante, la compresión de la monocapa termina en un “colapso de fractura”, es decir, una fractura abrupta de la monocapa y la aparición de estructuras en tres dimensiones. La presión de colapso depende enormemente de la velocidad de compresión y normalmente no es reproducible (Smith y Berg, 1980).

2.2 Evolución Morfológica de dominios en monocapas de Langmuir

Existen muchos ejemplos en la naturaleza, tanto en sistemas físicos macroscópicos como microscópicos, donde observamos la formación de patrones espontáneos. Uno de estos ejemplos, interesante y estudiado, es la formación de patrones durante el crecimiento de cristales tridimensionales. La solidificación es un fenómeno de interés pues se observa que un frente de solidificación no alterado sufre espontáneamente una inestabilidad y se reorganiza en formas más complejas generando ciertos patrones. Este tipo de fenómenos, como muchos otros, representan conceptualmente un mecanismo de auto-organización que no ha sido completamente entendido. [18]

Los estudios tradicionales de crecimiento de cristales, especialmente en física, se han enfocado en simetrías de arreglos atómicos, anisotropías en las superficies, o más generalmente, en problemas cercanos al equilibrio que están dominados por efectos atómicos o cristalográficos. Sin embargo, la generación de patrones durante la solidificación es un fenómeno de no-equilibrio que ha resultado interesante, por ejemplo, en el diseño del proceso de materiales en la metalurgia. [18]

El crecimiento de estos patrones no está controlado por mecanismos internos de control, más bien, este crecimiento es dominado por condiciones espaciales externas como la temperatura, la humedad, la presencia de contaminantes, etc. Esto lleva a preguntas sobre ¿cómo pueden surgir patrones dependientes de la estructura del ambiente?, ¿por qué los patrones son tan sensibles a cambios en las condiciones de crecimiento y a parámetros del material? [18]

Se han dado diversos avances en este problema. Cuando las moléculas de los materiales están fuertemente amarradas en planos cristalográficos, se forman sólidos facetados en ciertos intervalos de condiciones de crecimiento, y esto se ha explicado por efectos energéticos en el mecanismo de lento crecimiento de superficies cristalinas (Müller Krumbhaar, 1978). Pero, cuando el enlace molecular de la superficie en los materiales es débil, el crecimiento es rápido y está dominado por campos difusivos en una vecindad del frente de solidificación. Si en la solidificación son dominantes los efectos difusivos y no los efectos energéticos, se generan patrones inestables bajo ciertas condiciones de crecimiento. Esta inestabilidad se debe a una cinética difusiva que favorece configuraciones de áreas superficiales tan grandes como sea posible (por

ejemplo en configuraciones de sólidos tridimensionales el calor latente es disipado rápidamente), pero al mismo tiempo, es una inestabilidad limitada por las fuerzas capilares o la capilaridad, que limita el crecimiento del área superficial. En esta competencia entre capilaridad y cinética se generan patrones durante la solidificación [13].

El problema es saber cual es el mecanismo de selección de los patrones durante esta inestabilidad. Como la formación de patrones se da en muchos sistemas biológicos, químicos, etc., se ha intentado establecer una fenomenología de carácter universal bajo ciertos parámetros de orden elaborando diversos modelos en las diversas áreas para explicar estas transiciones morfológicas.

El problema de solidificación en tres dimensiones fue estudiado por Ivantsov en 1940 [14] mediante un modelo que ignoraba los efectos interfaciales. Encontró que para cualquier valor del sobreenfriamiento Δ , existe una familia de soluciones en estado estacionario con forma parabólica donde el producto del radio de la punta, R_0 , y la velocidad de crecimiento para cada parábola, V , era una constante ($R_0V = f(\Delta)$). Esto sugería que las dendritas con diferente curvatura en combinación con sus velocidades, coexistían para cierto valor del sobreenfriamiento. Sin embargo, fue demostrado experimentalmente que bajo condiciones controladas y con un valor de sobreenfriamiento, la misma dendrita era reproducible, por lo que había algún mecanismo de selección [15].

Mullins y Sekerka [16] mostraron además que las soluciones de Ivantsov eran linealmente inestables y ninguna de ellas podía ser observada. Los primeros intentos para resolver el problema de selección se basaron en el supuesto de que la incorporación de la tensión superficial estabilizaría las parábolas introduciendo solo pequeñas correcciones en la forma de los frentes parabólicos de Ivantsov. Esto introdujo una longitud de escala adicional, d_0 , la longitud de capilaridad, que es proporcional a la tensión superficial [13]. Aunque el problema de selección parecía resuelto, no fue así, ya que diferentes sustancias que de acuerdo a las predicciones debían presentar dendritas similares, no lo hicieron así. El problema de selección en el crecimiento de puntas en cristales fue resuelto con la teoría de micro-solubilidad, llegando a la conclusión de que la tensión superficial y la cinética superficial, son perturbaciones singulares del problema que cambian totalmente el carácter de la dinámica interfacial. [17,18]

Si la tensión superficial y la cinética superficial son isotrópicas, no hay crecimiento dendrítico. Es necesaria una anisotropía en esta dinámica interfacial para que haya un crecimiento de este tipo. Muller – Krumbhaar y sus colaboradores [19] presentaron una teoría de formación de patrones para crecimiento por difusión con el que es posible desarrollar un diagrama morfológico. En este modelo, la dendrita del tipo parabólico es la forma a partir de la cual se construye la estructura dendrítica y la estructura básica del patrón de “alga” se construye a partir de un doblón (Fig. 9). Los parámetros de control morfológico en este diagrama son la anisotropía de la longitud de capilaridad, ε , y el sobreenfriamiento, Δ . Las estructuras se clasifican de acuerdo a si son fractales o compactas, y si poseen orden orientacional o no.

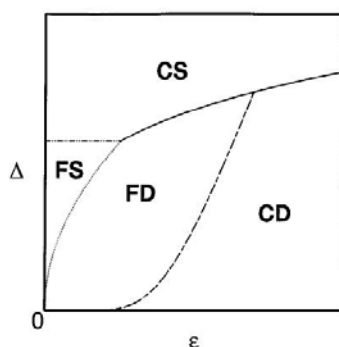


Fig. 8 Diagrama de fase cinético (Müller-Krumbhaar *et. al.*). CD (crecimiento en forma de dendritas compactas); CS (crecimiento en forma de alga compacta); FD (crecimiento fractal dendrítico); FS (crecimiento en forma de alga y fractal).

Como en tres dimensiones, estas transiciones morfológicas también se han observado en sistemas bidimensionales como las monocapas de Langmuir en un intervalo de condiciones de crecimiento. Recientemente, experimentos mediante técnicas no invasivas como la de MAB han revelado la presencia de morfologías dendríticas y de bifurcación en la punta (doblon). Flores *et al.* [20] observaron crecimiento dendrítico en la monocapa de DODA (Dioctadecilamina) provocada por sobresaturación.

La formación de patrones ha sido estudiada en el crecimiento de dominios de una fase estable de las monocapas, usualmente una fase condensada (LC,S), propagándose en una fase metaestable, usualmente la fase Líquido Expandido (LE) . La interfase entre ambas fases se mueve generando patrones conforme la fase metaestable sufre una transición a una fase más estable. Esta inestabilidad de la interfase se debe a la

competencia de dos efectos, el gradiente de potencial químico que desestabiliza la interfase y la tensión lineal que la estabiliza. En la medida en la que el sistema está fuera de equilibrio la fase metaestable va a realizar más (o menos) rápido la transición a la fase más estable, y por tanto, la interfase se va a propagar más (o menos) rápido también. La competencia de estos dos efectos que estabilizan y desestabilizan la forma de la interfase, junto con la anisotropía, la forma y simetría de los dominios, determina las escalas de longitud característica del crecimiento de dominios. El balance entre estos dos efectos varía conforme varían las condiciones de crecimiento.

Los patrones observados en monocapas se pueden agrupar en un pequeño número de patrones típicos o morfologías representando cada uno un diferente efecto dominante. Las morfologías dendríticas consisten en un tronco principal con punta en forma parabólica y con ramificaciones laterales; las morfologías con bifurcación en la punta, consisten en puntas que se parten en dos durante el crecimiento debido al efecto de la tensión superficial isotrópica (doblon); las morfologías fractales, que son ramificaciones de dimensión fractal y que se presentan tanto en dendritas como en estructuras con bifurcación en la punta.

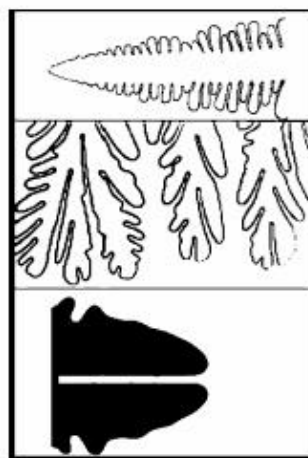


Fig. 9. Morfologías. Panel superior: crecimiento dendrítico con las características ramas laterales y punta suave. Panel medio: algas creciendo hacia abajo con las típicas puntas divididas. Panel inferior: Doblón en 2D con la típica ranura a lo largo de su eje de simetría entre dos dedos.

Aunque en las monocapas de Langmuir se presenta un fenómeno análogo al observado en la solidificación en 3D, la explicación de los patrones en monocapas tiene claras diferencias. Para sistemas tridimensionales se sabe que la formación de patrones se debe a que en la interfase se da un proceso de difusión de calor o de masa (en sistemas bicomponentes) modulado por la tensión superficial. En el caso de las

monocapas el calor latente que se genera en la intercara durante la transición de fase se difunde hacia la subfase que actúa como un baño isotérmico, por lo que no juega un papel relevante en la formación de patrones. En 1987 Millar y Möhwald [21] explicaron los patrones observados en términos de un modelo de difusión de impurezas en 2D, ya que usaron un tinte para observar las monocapas mediante microscopía de fluorescencia polarizada. Sin embargo, esta explicación fue descartada tras usar, en años recientes, la técnica de microscopía de ángulo de Brewster, en donde no se necesita del empleo de un tinte y aún así, se observan patrones y transiciones morfológicas.

En las monocapas el problema de inestabilidad durante el crecimiento de dominios se ha observado en la transición de una fase fluida a una no fluida donde las fases involucradas presentan una diferencia de densidades grande (alrededor de 50%). La supesaturación induce el crecimiento de dominios, que dependiendo de las condiciones experimentales, forma morfologías dendríticas, fractales o algas.

Recientemente, Bruinsma *et al.* [1] propusieron que esta inestabilidad intrínseca en el crecimiento de la intercara de dos fases es producida por efecto Marangoni. El grupo de R. Castillo en el instituto de Física [2,3] ha propuesto también un modelo de frontera libre con una intercara modulada para explicar dicha inestabilidad. Los modelos se describen en el siguiente capítulo, sin embargo, aún no es claro el mecanismo de selección de los patrones debido a la competencia del efecto de la tensión superficial y el gradiente del potencial químico.

3. Modelos de Crecimiento de Dominios LC en la fase LE de Monocapas de Langmuir

Partiendo del análisis de la evolución de los dominios en la transición LC/LE, los modelos de R. Castillo *et al.* [2,3] y Bruinsma *et al.* [1] han dado explicaciones sobre el mecanismo de inestabilidad durante el crecimiento de dominios de fases condensadas en una fase líquida LE de las monocapas de Langmuir como lo veremos a continuación.

Con el fin de introducir estos modelos, consideremos la coexistencia de las fases LC y LE en equilibrio termodinámico con densidades anfílicas ρ_s y ρ_l , o bien, con concentraciones c_s y c_o respectivamente. Sabemos que en equilibrio termodinámico, el potencial químico μ_o es el mismo para ambas fases si la interfase es plana o su curvatura es despreciable. Si se impone una abrupta pero pequeña disminución en el área ocupada por la monocapa (sobresaturación), el potencial químico, la densidad y las concentraciones aumentarán en cantidades pequeñas $\delta\mu$, $\delta\rho$ y δc respectivamente (se considera que este cambio se da en la fase LE ya que c_s , ρ_s y μ_o cambian despreciablemente en la fase condensada LC). Para niveles lo suficientemente bajos de sobresaturación (para valores muy pequeños de $\delta\rho$, $\delta\mu$, δc) se puede imponer la condición de equilibrio termodinámico local y en estas condiciones, tenemos un estado estacionario donde el potencial químico es una función continua de la posición. Lejos de la frontera, el potencial químico, la densidad y la concentración se incrementan monótonamente hasta alcanzar los valores $\mu_\infty = \mu_o + \delta\mu$, $\rho_\infty = \rho_l + \delta\rho$ y $c_\infty = c_o + \delta c$. Este gradiente de potencial químico en la fase LE es la fuerza que conduce los anfífilos hacia la frontera LE/LC.

3.1 Efecto Marangoni en Monocapas de Langmuir

El modelo propuesto por Bruinsma *et al.* [1] trata de explicar el mecanismo de inestabilidad durante el crecimiento de dominios LC en la fase LE de las Monocapas de Langmuir por medio del Efecto Marangoni.

En una intercara fluida en equilibrio la magnitud de la tensión superficial varía con la temperatura, la presión de la subfase y la concentración de los surfactantes. Si la concentración de surfactantes en la intercara no es uniforme se genera un gradiente de tensión superficial, el cual genera un movimiento en el bulto y en la parte superficial del fluido. Esto es lo que conocemos como efecto Marangoni.

La presencia del efecto Marangoni en la coexistencia de fases LE/LC es una consecuencia necesaria de dos factores: 1) La dependencia que tiene la tensión superficial de la concentración de tensoactivos anfífilos, y 2) La inusual diferencia de densidad de área entre las fases LE y LC (~50%). Esta diferencia de densidades es típicamente un orden de magnitud más grande que la diferencia de densidad entre las fases sólidas y líquidas que encontramos en materiales 3D. Para que exista un crecimiento de dominios LC, debe entonces haber un transporte eficiente de moléculas surfactantes de la fase LE a la fase LC. Normalmente, esto se explica suponiendo que el transporte de materia es el resultado de un proceso de difusión de los surfactantes. El análisis de Bruinsma *et al.* [1] indica que esto no es necesariamente cierto y argumentan que solamente dentro de una pequeña franja fuera de la intercara LE/LC ocurre este fenómeno difusivo. El efecto importante, dicen, se debe a que los gradientes de concentración producidos por las diferencias de tensión superficial que generan flujos hidrodinámicos mediante el Efecto Marangoni.

El perfil de flujo hidrodinámico generado por el efecto Marangoni ilustrado por Bruinsma *et al.* [1] y se presenta en la figura 10 y 11 en el caso de una intercara lineal LE/LC (la pequeña zona difusiva no se muestra).

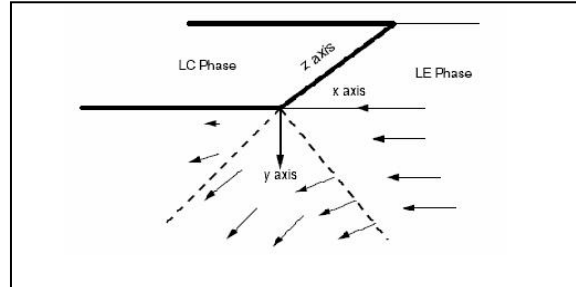


Fig. 10. Representación esquemática de una frontera lineal LE/LC localizada en $x=0$ para el caso de crecimiento en estado estacionario de la fase LC ($x < 0$). La fase LE ($x > 0$) se mueve con velocidad uniforme hacia LC. EL diagrama muestra la velocidad del flujo de Marangoni en diferentes posiciones y profundidades.

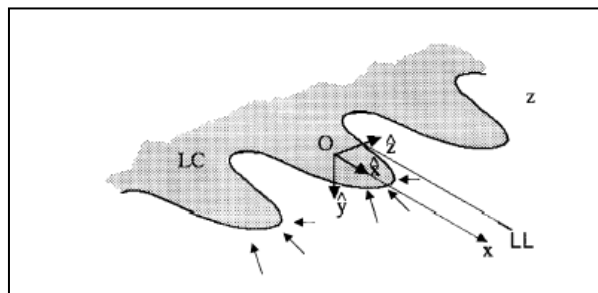


Fig. 11 Inestabilidad de crecimiento y flujo de Marangoni. La región LE cerca de las puntas salidas de una interfase modulada LC/LE tiene una presión superficial reducida y, debajo de la punta, una presión hidrodinámica reducida.

En condiciones estacionarias, la concentración y el perfil de flujo son independientes del tiempo desde un sistema de referencia parado en la frontera LE/LC. La corriente de la monocapa en la fase LE está dada por:

$$\vec{J}(x, y) = c(x, y)\vec{v}(x, y = 0, z) - D\nabla_{\perp}c(x, z). \quad (1)$$

Donde \vec{v} es la velocidad del flujo hidrodinámico, $c(x,y)$ el perfil de concentración del tensoactivo anfífilo, y D el coeficiente de difusión traslacional del tensoactivo anfífilo en el plano de la intecara. El operador ∇_{\perp} se aplica solo en las coordenadas x,z de la intercara (Fig. 10) . El primer término se refiere al material transportado por un flujo hidrodinámico y el segundo término al material transportado por difusión aplicado también en el plano $x-z$ del diagrama (Fig.10). Suponiendo que LC es una fase muy viscosa, el modelo supone que no hay flujo en la fase LC. Así la condición de frontera para la velocidad v_n en la dirección perpendicular a la frontera LE/LC es [1]:

$$v_n(c_s - c_o) = -D\hat{n} \cdot \nabla c |_{frontera}. \quad (2)$$

Donde \hat{n} es un vector normal a la intercara de las fases LE/LC y dirigido de LE a LC.

El flujo hidrodinámico no se limita a la intercara aire-agua, sino que se extiende al bulto. El flujo de la subfase ejerce un esfuerzo de corte en la monocapa $\eta\partial_y\vec{v}(x, y = 0, z)$ (η es la viscosidad del bulto). Este esfuerzo externo aplicado debe estar balanceado por una combinación del gradiente de tensión superficial de la forma $\nabla_{\perp}\gamma = (\frac{d\gamma}{dC})\nabla_{\perp}C$ y un esfuerzo de la viscosidad superficial de la forma $\nabla_{\perp} \cdot \sigma$ (por unidad de área) donde $\sigma_{ij} = \eta_s(\partial_i v_j(x, y = 0, z) + (i \leftrightarrow j))$ es el tensor de esfuerzos de viscosos superficial con η_s como la viscosidad superficial. Bruinsma *et al.* [1] propusieron la ecuación de Stokes bidimensional para este problema sumando estas contribuciones:

$$n_s\nabla_{\perp}^2\vec{v}(x, y = 0, z) = \nabla_{\perp}\Pi - \eta\partial_y\vec{v}(x, y = 0, z). \quad (3)$$

Donde η es la viscosidad volumétrica, $-\gamma$ ha sido sustituida como la presión Π en 2D y se ha sumado la contribución de una fuerza externa $\eta\partial_y\vec{v}(x, y = 0, z)$ aplicada por la subfase.

La subfase en este modelo es considerada como un fluido incompresible donde el campo de velocidad de la subfase (v_x, v_y, v_z) y el campo de presión $P(x,y,z)$ puede calcularse para el estado estacionario a partir de la ecuación hidrodinámica de Stokes,

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla P \quad (4)$$

$$y$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (5)$$

Donde η es la viscosidad de la subfase.

Con la finalidad de comparar los términos viscosos superficiales y volumétricos de la ecuación de Stokes bidimensional Bruinsma *et al.*[1] consideraron los modos de un vector de onda \mathbf{q} y la razón de las viscosidades de la intercara y de la subfase es $\zeta = \eta_s / \eta$. Considerando el término $q\zeta$ estos autores pudieron analizar dos regímenes [1]: cuando las pérdidas por viscosidad superficial son dominantes entonces $q\zeta \gg 1$ y cuando las pérdidas por viscosidad en la subfase son dominantes entonces $q\zeta \ll 1$. Bruinsma *et al.*[1] estimaron que para monocapas de Langmuir se sigue el régimen de viscosidad superficial y la ecuación de Stokes queda:

$$\eta_s \nabla_{\perp}^2 v \approx \nabla \Pi \quad (6)$$

3.2 Teorías de Frontera Libre en dos dimensiones y transiciones morfológicas

Langer [13] desarrolló un modelo en el que describe el crecimiento de un sólido en un medio sobreenfriado para sistemas tridimensionales realizando un análisis de estabilidad mediante una intercara modulada (inestabilidad de Müllins y Sekerka) y obteniendo una relación de dispersión para el crecimiento de la intercara. R. Castillo *et al.* desarrollaron un modelo de crecimiento de dominios para monocapas de Langmuir en el que es posible llegar a un resultado similar al de Langer para sistemas bidimensionales pero que puede predecir el diagrama morfológico.

En las monocapas, como se ha mencionado, las fases presentan una diferencia grande en densidad del orden del 50%. Como consecuencia de esto, el crecimiento de dominios genera un perfil de densidad en los alrededores del dominio. De acuerdo a esto, el modelo de R. Castillo *et al.* [2,3] nos dice que la difusión de masa tiene que ser la variable clave para entender el crecimiento de dominios en MLs. Si se considera que la subfase tiene una profundidad infinita y que es también infinita como la monocapa en las direcciones perpendiculares \perp a los dominios, esto es, en el plano donde descansa la monocapa, el perfil de densidad en la monocapa es el resultado de un balance de masa en la fuerza termodinámica que conduce anfífilos hacia la frontera LE/LC:

$$D\nabla_{\perp}^2\mu = \frac{\partial\mu}{\partial t}. \quad (7)$$

Donde D denota el coeficiente de difusión en la fase LE; y el operador ∇_{\perp} actúa solo en el plano de la monocapa. Hay una ecuación similar para la fase LC con coeficiente de difusión D' . En estado estacionario tenemos [3]:

$$\nabla_{\perp}^2\mu = 0 \quad (8)$$

La ecuación de Laplace en dos dimensiones para el potencial químico es la que gobierna a la monocapa en este régimen. Es importante mencionar que esta ecuación puede obtenerse con argumentos hidrodinámicos a partir de la ecuación 6 cuando el régimen de viscosidad superficial es dominante. De la ecuación de Stokes en dos dimensiones para este régimen:

$$\eta_s\nabla_{\perp}^2v \approx \nabla\Pi \quad (9)$$

Aplicando $\nabla_{\perp} \cdot$ a ambos lados de la ecuación 9 y considerando la monocapa en primera aproximación como incompresible (las dos fases LE y LC), esto nos queda:

$$\nabla^2\Pi = 0 \quad (10)$$

Para primer orden en los gradientes, la ecuación 10 da $\nabla_{\perp}^2\rho = 0$ y finalmente se obtiene nuevamente:

$$\nabla_{\perp}^2\mu = 0 \quad (11)$$

Esta ecuación 11 ha sido resuelta con dos condiciones de frontera en la interfase. La primera, considerando el caso en el que los dominios de LC tengan un radio R, es la condición de Gibbs-Thomson:

$$\mu(\text{interfase}) - \mu_o(T) = -\frac{\tau}{\Delta\rho}\kappa \quad (12)$$

Donde κ es la curvatura local, $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad en equilibrio entre LE y LC a temperatura T, y τ es la tensión lineal. La otra condición es la de continuidad de la velocidad normal en la frontera:

$$v_n = \frac{M}{\Delta\rho}[\beta(\nabla_{\perp}\mu)_s - (\nabla_{\perp}\mu)_i] \cdot \hat{n} \quad (13)$$

Donde v_n es la velocidad normal a la interfase, $\beta = M'/M$ es la razón de las movilidades de las fases LC y LE y D, el coeficiente de difusión $D = M(\partial\mu/\partial\rho)$.

Usando estas ecuaciones, *Flores et al.* [2,3] desarrollaron un análisis de estabilidad lineal para un dominio circular ligeramente perturbado:

$$R = R_o + \delta_n \cos \theta e^{\omega t} . \quad (14)$$

Donde δ_n es una pequeña deformación en la amplitud y R_o el radio inicial del dominio, obteniendo una relación de dispersión para dominios circulares:

$$\omega_n = [n-1] \frac{v_R}{R_o} \left[1 - \frac{n(n+1)Dd_0[\beta+1]}{v_R R_o^2} \right] \quad (15)$$

Donde ω_n es la tasa de crecimiento de la perturbación, d_o es la longitud de capilaridad y v_R es la velocidad normal a la frontera del dominio circular.

$$d_0 = \tau \left[(\Delta\rho)^2 \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho} \right) \right]^{-1} \quad (16)$$

La ecuación 17 contiene dos partes, un término positivo desestabilizante proporcional a la velocidad y un término negativo estabilizante que contiene información sobre la tensión lineal.

Si en la ecuación 12 se introduce que la tensión lineal puede ser anisotrópica y que hay una sobresaturación, estas ecuaciones, equivalentes a las del grupo de Müller-Krumbhaar [19], pueden predecir un diagrama morfológico [2,3].

4. Técnicas Experimentales

4.1 Obtención de Isotermas Π - A en Monocapas de Langmuir

Palangana de Langmuir:

Las monocapas de Langmuir son preparadas en una palangana computarizada Nima LB. La palangana es un dispositivo en donde la solución que contiene al anfífilo es depositada en la intercara aire/ agua formando así la monocapa. Consiste en un contenedor de teflón (politetrafluoroetileno), pues este material hidrofóbico evita la contaminación de la subfase y de las paredes del dispositivo. El dispositivo también consta de dos barreras de teflón que se deslizan en forma sincronizada y en direcciones opuestas sobre los bordes del contenedor a lo largo de la superficie. El área disponible para las moléculas de la monocapa se controla por medio de estas barreras que pueden ser deslizadas a lo largo de la superficie del contenedor (Fig. 12). Las barreras comprimen la monocapa (reduciendo el área por partícula) a una temperatura constante T mantenida por medio de una bañó térmico o un recirculador (Cole-Palmer 1268-24,USA), y una placa de Wilhelmy mide la presión lateral $\Pi = \Pi(a, T)$. De esta manera obtenemos una isoterma y la compresión de la monocapa es observada simultáneamente con un Microscopio de Ángulo de Brewster

La palangana utilizada en los experimentos que se describirán posteriormente tiene un contenedor rectangular de 460 cm^2 (modelo TBK 2410^a, Nima Technology Ltd., Inglaterra). Para evitar perturbaciones externas sobre el sistema se utilizó un sistema dinámico aislador de vibraciones (modelo 2S, Halcyonics, Alemania).

Limpieza de la Palangana de Langmuir:

La limpieza de la palangana de Langmuir debe ser cuidadosa ya que las monocapas son muy sensibles a cualquier impureza en la superficie del agua o en el bulto. Por esta razón, los experimentos se realizan en un cuarto limpio ($10 \text{ partículas/m}^3$) y la palangana se lava con agua ultra pura, alcohol y cloroformo repetidas veces. Una vez depositada el agua, la superficie se aspira utilizando una pipeta conectada a una bomba que permite absorber agua. Esto asegura la limpieza de la superficie.

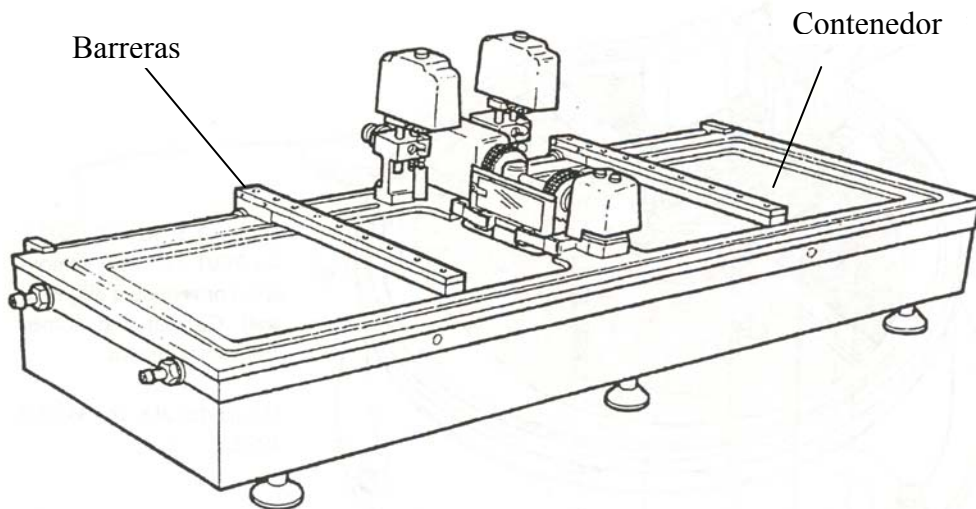


Fig. 12. Palangana de Langmuir Rectangular. (Adaptada de ref. [36])

Las isothermas obtenidas para el agua pura depositada permiten comprobar el grado de limpieza, pues la presión debe mantenerse en cero (ya que el tensiómetro está calibrado para tomar como cero de presión lateral la tensión superficial del agua) si la superficie no contiene impurezas. Además, la cámara CCD del microscopio de ángulo de Brewster nos permite observar en video si la superficie presenta alguna impureza.

Agua:

El agua utilizada es ultra-pura, desionizada y libre de compuestos orgánicos. Para lograr estas características se usa un sistema de filtrado (Nanopure –UV) que deja al agua con una resistencia de $18.6 \text{ M}\Omega$. El filtro se alimenta con agua destilada y ésta pasa por cuatro cartuchos instalados que eliminan restos orgánicos y la desionizan. El primer cartucho contiene carbón activado para absorber los orgánicos del agua. El segundo y tercer cartucho contienen resinas intercambiadoras de iones para quitar los iones del agua (sodio, potasio, etc.) dejando al agua destilada con menos de 1 PPB (partes por billón) de iones. El agua destilada pasa luego por una lámpara ultravioleta que ayuda a matar bacterias y destruir los orgánicos que restan, para finalmente pasar por un cuarto cartucho que absorbe nuevamente los orgánicos. Al final el filtro deja menos de 3 PPB de orgánicos y una resistencia de $18.6 \text{ M}\Omega$.

Depósito de la muestra en la superficie del agua:

La muestra se deposita en la superficie del agua con una micro- jeringa de vidrio, gota por gota, en diferentes partes de la intercara aire-agua para evitar la formación de multicapas. Las gotas deben dejarse caer muy cerca de la superficie (no más de 0.5cm) para que el peso de la gota no la sumerja y se puedan formar micelas. Al depositar, debemos esperar de 15 a 20 minutos después del depósito hasta que el disolvente de la muestra se haya evaporado completamente.

Placa de Wilhelmy:

El método comúnmente empleado para medir la presión lateral es la placa de Wilhelmy, que consiste en una placa rectangular de papel filtro suspendida en la intercara aire-agua con la que podemos medir la tensión superficial mediante un sensor de presión (Fig.13).

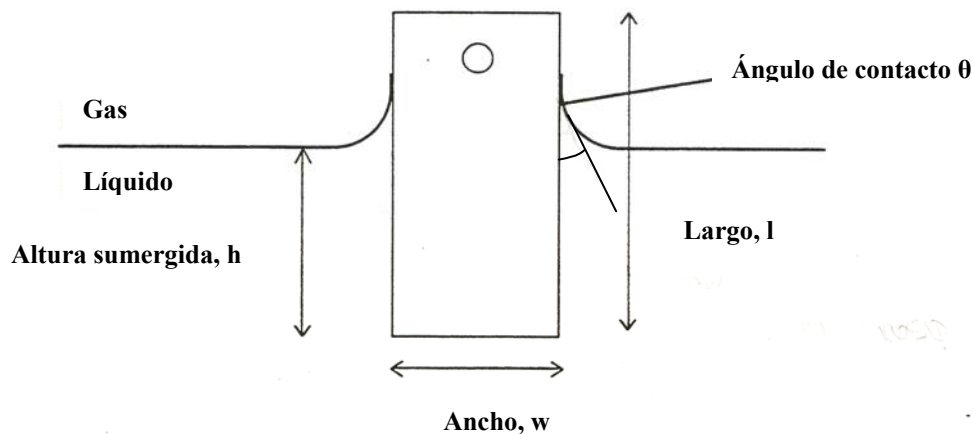


Fig. 13. Placa de Wilhelmy suspendida en la intercara gas-líquido. Ancho de la placa (w); largo de la placa (l); altura sumergida de la placa (h) y ángulo de contacto (Φ).

Sobre la placa actúan tres fuerzas, el peso de la placa, la fuerza boyante en la parte sumergida de la placa y la tensión superficial del líquido sobre la placa. Supongamos que las dimensiones de la placa son l (largo), w (ancho), t (espesor) y que esta es sumergida hasta una altura h , entonces las fuerzas sobre la placa se pueden expresar como:

$$F = (\rho_p lwt)g - (\rho_L hwt)g + 2(w+t)\gamma \cos \theta. \quad (17)$$

Donde ρ_p es la densidad de la placa, ρ_L es la densidad del líquido, γ es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto del líquido con la placa y g la aceleración de la gravedad.

Como nos interesa la diferencia entre la fuerza ejercida en la placa por la subfase pura y la subfase con tensoactivo, tenemos que:

$$\Delta F = 2(\gamma' - \gamma)(t + w) \cos \theta. \quad (18)$$

Donde γ es la tensión superficial de la subfase con tensoactivo y γ' la tensión superficial de la subfase pura (72.8 mN/m). El término de la fuerza boyante se elimina de la ecuación 18 manteniendo la placa siempre a un nivel constante sin importar el cambio en la tensión superficial. Esto se logra por medio del sensor de presión cuyo diseño de circuito electrónico mantiene la placa de Wilhelmy sumergida al mismo nivel sin importar los cambios en la tensión superficial. La fuerza que actúa sobre el papel se mide por medio de este balance electrónico. Finalmente, el ángulo de contacto del líquido es 0° (Esto lo aseguramos utilizando el papel filtro de la placa que se moja completamente) y la expresión se reduce a:

$$\Delta F = 2(w + t)(\gamma' - \gamma) \quad (19)$$

Si la placa se considera de un espesor despreciable en comparación con su ancho y se fija el ancho $w = 1\text{cm}$, podemos simplificar a:

$$\Delta F = 2\Delta\gamma \quad (20)$$

Donde $\Delta\gamma$ es la diferencia entre la tensión superficial del agua pura y la tensión superficial del agua cubierta con el surfactante. Además sabemos que la presión superficial Π se define como $\Delta\gamma$:

$$\Pi = \gamma - \gamma' = \Delta\gamma \quad (21)$$

Así que:

$$\Delta F = 2\Pi \quad (22)$$

Así podemos medir la presión lateral de la monocapa. La placa de Wilhelmy en este caso es una tira de papel filtro (10mm de ancho) suspendida en la intercara aire-agua. Al depositar la muestra en la superficie del agua, la tensión superficial se reduce para minimizar la energía libre de la superficie. Esta fuerza que actúa sobre la placa la medimos con un galvanómetro óptico (Fig. 14).

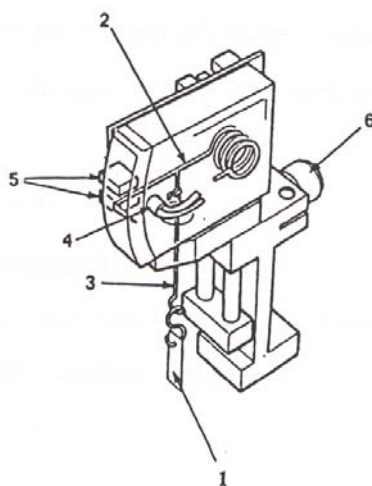


Fig. 14. Medidor de presión y la placa de Wilhelmy- 1) Papel Filtro, 2) Brazo, 3) Suspensión, 4) Cables, 5) Placas del galvanómetro, 6) Para ajustar el nivel de la placa. (Adapatada de la ref. [36])

Compresión:

La velocidad de compresión de las barreras está en el intervalo de 6 –100 cm^2/min . A velocidades menores de este intervalo la confiabilidad no es buena, pues este límite está determinado por la palangana.

Microscopia de Ángulo de Brewster (MAB):

La MAB es una técnica que permite la observación directa de las monocapas en la intercara aire-agua. La MAB utiliza la propiedad de reflexión de luz polarizada en el ángulo de Brewster, es decir, el ángulo de incidencia sobre una superficie de Fresnel para el cual no hay reflexión del campo eléctrico en el plano de incidencia. Haciendo incidir luz coherente polarizada en ángulo de Brewster sobre la superficie tenemos cero reflexión y la imagen que podemos observar con el microscopio de ángulo de Brewster es el resultado de las variaciones en la reflexión de la luz debidas a la estructura de la monocapa. Por tanto, la técnica es sensible a la densidad de la superficie y a la anisotropía de los dominios de las fases de las monocapas, donde la reflectividad de una intercara plana depende de la polarización de la luz incidente y del ángulo de incidencia.

Una superficie de Fresnel supone un cambio abrupto en el índice de refracción de un medio a otro pues se considera que la capa de transición es infinitamente delgada [5]. Esto es válido para la intercara aire-agua pura, sin embargo, cuando el tensoactivo

anfífilo se deposita en la superficie del agua, consideramos que la interfase no cambia sus propiedades abruptamente, sino que la constante dieléctrica se va modificando continuamente hasta que llega a ser igual a la del agua en la superficie de esta (Fig.15). Esta variación solo depende de la altura y es debida a la presencia del tensoactivo donde ya no podemos considerar una capa de transición tan delgada como para ignorar este cambio continuo. Sin embargo, el grosor de esta capa de transición es mucho menor que la longitud de onda incidente (de no ser así habría efectos de interferencia) y por ello, para una interfase real la luz reflejada es mínima pero no nula. De esta manera, incluso si la incidencia es en el ángulo de Brewster del agua pura (53.1°) tendremos una reflexión mínima del campo eléctrico en el plano de incidencia. Como la cantidad de luz depende de la estructura de la monocapa, lo que observamos con el MAB son las variaciones de reflexión con esta estructura.

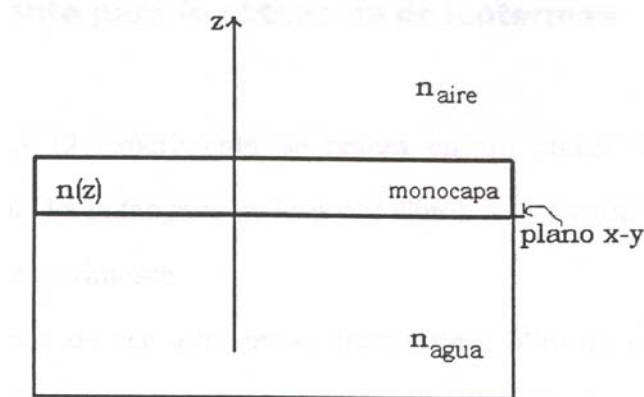


Fig. 15. Modelo de la interfaz aire-agua en presencia de la monocapa

El microscopio de ángulo de Brewster está compuesto por un láser He-Ne (632.8 nm), un polarizador lineal, un objetivo (foco= 4.1 cm), un analizador lineal y un CCD. El esquema se muestra en la figura 16.

El haz de luz llega al espejo M1 que refleja la luz hacia el polarizador lineal P y después es reflejado por un espejo móvil M2 con el que podemos ajustar el ángulo de incidencia a la superficie (ángulo de Brewster en este caso). El objetivo capta el haz de luz perpendicular al plano de su lente proveniente de la reflexión de la superficie. Finalmente, por medio del espejo M3 se hace llegar este haz nuevamente a un analizador que enseguida permite al haz llegar a la cámara CCD donde se capta la imagen.

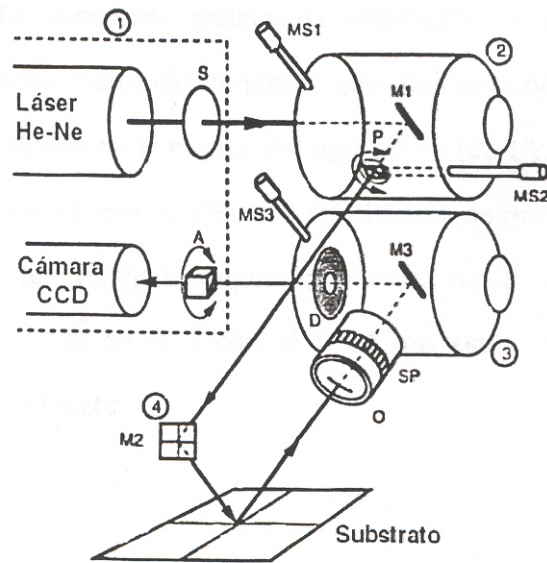


Fig. 16. Diagrama de trayectoria del láser en BAM. MS1: ajustador del espejo M1. MS2: Ajustador del polarizador P. MS3: Ajustador del espejo M3. O: Objetivo. SP: Enfoque. (Adaptada de [38])

También un microscopio-elipsómetro Elli2000 se puede utilizar en modo de MAB (Fig.17). El Elli2000 está formado por una fuente de luz y por componentes ópticos que permiten ajustar la polarización de incidencia (polarizador y compensador), así como un detector. El haz reflejado pasa por el objetivo y luego por un analizador para controlar la intensidad del haz reflejado. Finalmente, se utiliza una cámara CCD para capturar la imagen de la superficie (Fig.17).

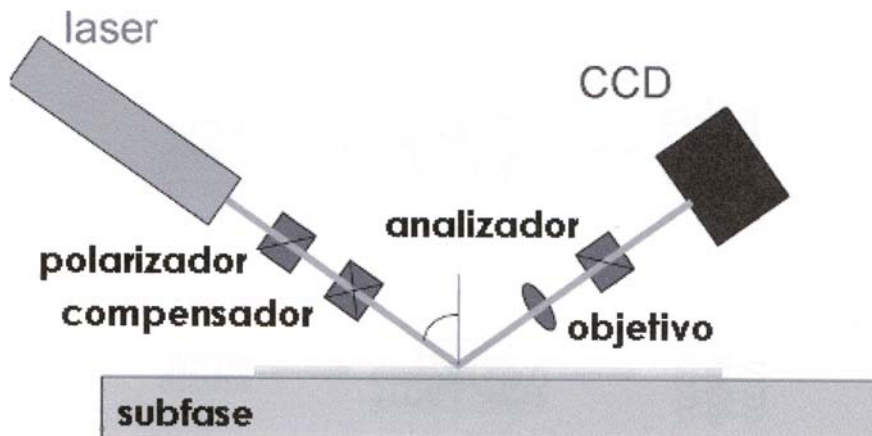


Fig. 17. Elipsómetro- BAM (adaptada de [38])

Si ajustamos el ángulo de incidencia al ángulo de Brewster y acoplamos el polarizador y el compensador para que actúen como el polarizador P inicial del microscopio de ángulo de Brewster, tenemos el mismo sistema óptico y podemos usar el Elli-2000 para microscopía de ángulo de Brewster.

Obtención y Análisis de Imágenes con MAB:

Dado que podemos obtener una imagen de contrastes por medio de un CCD, se puede grabar en video la imagen obtenida de la monocapa en distintas condiciones de presión y temperatura durante la compresión. Estas imágenes pueden ser seleccionadas y analizadas posteriormente como imágenes de mapa de bits para Windows.

5. Resultados Experimentales

Los modelos mencionados en el capítulo 3 plantean posibles explicaciones de la inestabilidad durante el crecimiento de dominios en donde los flujos generados por el transporte de materia de una fase líquida LE a una fase condensada LC son el resultado de un efecto dominante que puede ser hidrodinámico o difusivo. Bruisnma *et. al.* [1] presentaron un perfil de velocidades generado por el efecto Marangoni en diferentes posiciones y profundidades alrededor del dominio en crecimiento (donde la pequeña zona difusiva es despreciable) y explicaron así el transporte de materia entre las fases. R. Castillo *et. al.* [2,3] por otro lado, han propuesto que debido a la diferencia tan notable de densidad entre LE y LC, el transporte de materia de una fase a otra genera un perfil de densidad a los alrededores del dominio y que la difusión de masa tiene que ser un efecto importante para entender el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir. Aún no se conoce cual es el efecto más importante durante este transporte de materia.

Una propuesta para comprobar experimentalmente estos modelos, consiste en llevar a cabo un mapeo de los flujos generados durante el crecimiento de dominios de una fase condensada en una fase LE midiendo el perfil de velocidades alrededor del dominio. Por esta razón, el objetivo de este trabajo es desarrollar una técnica experimental que permita realizar una serie de experimentos para obtener un mapeo hidrodinámico alrededor de los dominios durante su crecimiento en condiciones fuera de equilibrio en monocapas de Langmuir.

El diseño del dispositivo experimental para obtener el mapeo hidrodinámico de velocidades se basó en la idea de colocar micropartículas en la intercara aire-agua junto con una monocapa de Langmuir. Durante el crecimiento de los dominios, las micropartículas cercanas a la interfase podrían seguir las trayectorias de los flujos generados permitiéndonos medir las posiciones y velocidades. Las microesferas funcionarían entonces como trazadoras del flujo generado por un dominio de fase condensada creciendo en una fase líquida.

Siguiendo esta idea, el primer paso de este diseño experimental consiste en caracterizar las propiedades de las partículas coloidales o microesferas que hemos utilizado como trazadoras durante el mapeo hidrodinámico. Sus propiedades de carga, su ángulo de contacto para mantenerse en la superficie del agua, su interacción, etc. son

propiedades que debemos considerar para elegir los trazadores de un flujo, pues queremos que estas medidas no se vean alteradas por efectos distintos al crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir.

Hemos discutido estas propiedades para microesferas de látex y microesferas de sílice colocadas en la intercara aire-agua con el fin de justificar la elección de los trazadores coloidales durante el mapeo hidrodinámico del crecimiento de dominios de la monocapa. Una vez caracterizadas las microesferas se pueden llevar a cabo los experimentos con la monocapa para obtener un perfil de velocidades y discutir el comportamiento de las microesferas en relación a los modelos de crecimiento de dominios.

5.1 *Partículas Coloidales suspendidas en la intercara Aire-Agua*

5.1.1 *Microesferas de poli estireno (Látex) atrapadas en la intercara aire-agua*

Obtención de monocapas de microesferas de látex

Las partículas coloidales de látex estabilizadas por carga pueden ser atrapadas en la intercara aire/agua debido a efectos de tensión superficial. Por esta razón, es posible obtener una monocapa de partículas coloidales atrapadas en la superficie del agua cuyas posiciones y trayectorias individuales pueden monitorearse utilizando microscopía de ángulo de Brewster en combinación con un proceso digital de la imagen.

En esta sección presentamos los resultados de un estudio de compresión isotérmica y evolución temporal para monocapas de microesferas coloidales en la superficie del agua, y la dependencia de estas monocapas con el pH de la subfase. Los resultados experimentales se obtuvieron utilizando microesferas de látex (PSDVB al 10% en agua) de 2 μm de diámetro disueltas en metanol y microesferas fluorescentes de látex de 1.4 μm de diámetro (disueltas también en metanol). Las partículas fueron depositadas cuidadosamente gota por gota con una micro-jeringa de 25 μl en la superficie del agua desionizada contenida en una palangana de Langmuir de teflón.

Sistema Experimental

Preparación de la solución de Microesferas de Látex

Antes de cualquier depósito en la superficie del agua, es importante someter las microesferas de látex a un proceso de limpieza que consiste en 8 -10 ciclos ultrasonido

y centrifugado. En cada proceso de centrifugación se quita el metanol del frasco de la disolución y se llena con metanol limpio, luego las partículas son resuspendidas al someterlas a ultrasonido, y se repite el proceso.

Limpieza de la Palangana para el depósito de Microesferas de Látex

La palangana se limpia cuidadosamente lavándola con cloroformo, alcohol y agua repetidas veces. El orden de lavado es importante ya que el cloroformo destruye las microesferas de látex. Como el alcohol disuelve al cloroformo y el agua disuelve al alcohol, primero se debe lavar la palangana con cloroformo, después con alcohol para remover los restos del cloroformo y al final con agua para remover al alcohol, y así poder depositar las microesferas de látex en el agua ultra pura sin que sufran algún daño. Es recomendable repetir este proceso varias veces conservando el orden de lavado para conseguir una adecuada limpieza de la palangana.

Depósito de la Muestra

Las muestras de microesferas se depositaron en la superficie de agua ultra- limpia en una palangana de Langmuir de 200 cm². Al depositar la solución hay un gran movimiento de las partículas debido a la evaporación del disolvente metanol, sin embargo, su estabilización en la superficie del agua sólo toma un par de minutos. El depósito se realizó con una jeringa de 25 µl dejando caer gotas en distintos puntos de la superficie. Las gotas se deben dejar caer muy cerca de la superficie (menos de 0.5 cm) pues el peso de la gota depositada desde una distancia grande podría provocar que las microesferas se hundieran afectando la monocapa.

Compresión, temperatura y análisis de imágenes

La velocidad de compresión utilizada durante la obtención de isothermas de microesferas de látex está en el intervalo de 6 -10 cm²/min. Las compresiones se realizaron en un intervalo de temperatura de 19- 22 °C. Los datos de presión y área son tomados de forma automática por el Software Nima Technology. Obtuvimos una serie de imágenes a lo largo de las compresiones para poder analizarlas posteriormente.

Selección del pH para microesferas de Látex suspendidas en la intercara aire agua

Los experimentos realizados con las partículas coloidales atrapadas en la intercara aire-agua indican que éstas interactúan por medio de fuerzas repulsivas y atractivas. Cuando las fuerzas atractivas son dominantes, se observa una agregación de partículas

y una formación de paquetes de estructuras coloidales de larga escala (mesoestructuras). Cuando las fuerzas repulsivas son dominantes, se ha reportado que las partículas forman arreglos hexagonales donde la distancia entre partículas es considerablemente mayor que el diámetro de las microesferas [22].

Estudios recientes indican que las partículas interfaciales experimentan atracciones y forman mesoestructuras en la intercara aire-agua a pesar de que su interacción dipolar debe ser repulsiva. La información sobre el potencial $U(r)$ entre las partículas de la intercara aún es limitada. Una de las dificultades en los estudios experimentales de $U(r)$ es que estos requieren procedimientos bien controlados para dispersar las partículas sólo en la intercara, para limpiar las muestras coloidales y la superficie del agua, pues se ha comprobado que las interacciones y las dinámicas de las partículas interfaciales son extremadamente sensibles a las impurezas de la intercara. [23]

Una posible explicación de la atracción entre partículas es la acción de fuerzas capilares que surgen debido a la superposición del menisco alrededor de las partículas separadas [22]. En general, la magnitud de la deformación interfacial, caracterizada por el ángulo de contacto ψ , está determinada por la condición $2\pi r_c \gamma \sin\psi = F$, donde γ es la tensión superficial (Fig.18). Esto es, la tensión superficial en su componente normal a la superficie equilibra o contrarresta la fuerza normal externa aplicada. Si la fuerza normal F es debida a la gravedad, $F \propto R^3$ (R =radio de la partícula), por lo que la magnitud de la distorsión superficial decrece rápido con la disminución del tamaño de la microesfera. Típicamente, para $R < 10 \mu\text{m}$, la deformación es tan pequeña que la fuerza capilar debido al menisco es despreciable. Sin embargo, fue sugerido por Nikolaidis *et al.* [23] que para partículas pequeñas, la fuerza normal, F , puede tener un origen electrostático (más que gravitacional), y entonces las distorsiones interfaciales y las fuerzas capilares aparecen, como en el caso de partículas más pesadas y grandes.

Wei Chen *et al.* [24] realizaron un estudio experimental de interacción entre partículas de látex de poliestireno en la intercara aire- agua, y encontraron mesoestructuras formadas por las partículas conforme se incrementaba la concentración de microesferas depositadas en la superficie. También encontraron que estas mesoestructuras se formaban por un cambio en la energía cinética inducido al inyectar periódicamente pequeñas cantidades de agua (0.5ml) en la subfase acuosa y en la superficie. Un análisis de la superficie de las microesferas mediante MAF (Microscopía de Fuerza Atómica) los llevó a concluir que la densidad de carga de las microesferas de

látex no es uniforme, lo cual podría ser la causa de que existan dipolos en el mismo plano que generen esta atracción entre partículas (Fig.19). Además, considerando la anisotropía observada en la monocapa para estas atracciones entre partículas, Wei Chein *et. al.* [24] argumentan que interacciones isotrópicas usuales como las fuerzas capilares y la atracción resultante del mojado son explicaciones menos factibles, y se puede buscar una explicación en las interacciones dipolares entre las partículas. Estos autoras obtuvieron un potencial $U(r)$ incluyendo estas interacciones dipolares atractivas y repulsivas (Fig. 19).

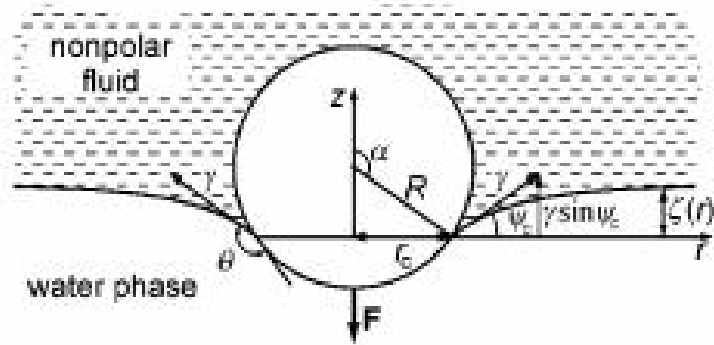


Fig. 18. Esquema de una partícula en la interfase agua – fluido no polar (aire, aceite, etc.). γ es la tensión superficial R y r_c son el radio de la partícula y la línea de contacto de tres fases. α y θ son lo ángulos central y de contacto. Ψ es el ángulo de la pendiente del menisco en la línea d contacto.; F es la fuerza perpendicular ejercida en la partícula que puede ser de origen gravitacional o por carga. [23]

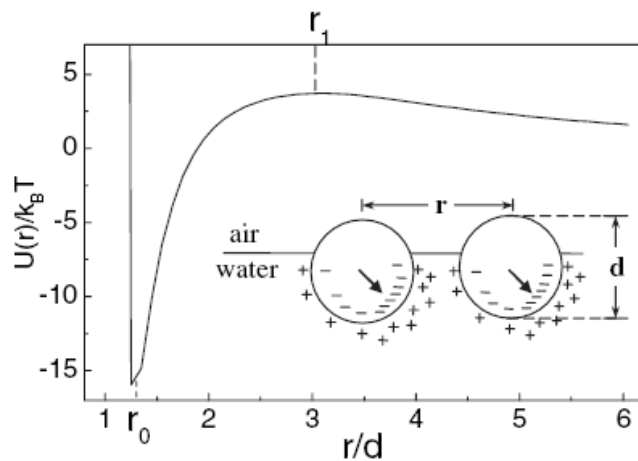


Fig. 19. Potencial de Interacción por Wei Chen *et al.* y esquema de distribución superficial de carga no uniforme y contra-iones cerca de la intercara aire-agua. [24]

La agregación o repulsión de las microesferas de látex en la intercara aire-agua también depende fuertemente del pH de la subfase. Esto es de esperarse dado que un cambio en el pH de la subfase provoca un cambio en la interacción por carga de las

microesferas. Nuestros resultados experimentales muestran agregaciones de partículas a distintos pHs en monocapas de microesferas de látex de 2 μm de diámetro. A un pH de 5.5 y 7 encontramos que la distancia entre partículas es considerablemente mayor que el diámetro de las partículas y presentan movimiento browniano. En los pHs con valores arriba y debajo de 5.5 y 7 las agregaciones de las partículas aumentan y forman dominios grandes donde todas las partículas se encuentran atraídas o agregadas unas con otras.

Si la monocapa de microesferas no se prepara a pH 7 o pH 5.5., el porcentaje de agregaciones se incrementa. También observamos que la contaminación de la subfase lleva a observar islas circulares de partículas rodeadas de tensoactivos. Este fue el caso de microesferas fluorescentes que parecían desprender tensoactivos con el tiempo y agregarse alrededor del contaminante.

El objetivo del estudio realizado a distintos pHs con microesferas de látex suspendidas en la intercara aire- agua era encontrar un pH que resultara útil para experimentos posteriores donde se analizará la interacción de microesferas con monocapas de Langmuir. Es preferible, por ejemplo, que las microesferas estén distribuidas en toda la superficie presentando movimiento browniano, esto hablaría de poca interacción por carga entre el dipolo formado por la microesfera y el dipolo de la monocapa, permitiéndonos un análisis más sencillo de flujos hidrodinámicos.

Experimentos con microesferas de Látex a distintos pHs

Se ha preparado una disolución de microesferas de látex no fluorescentes de 2 μm de diámetro y una disolución de microesferas de látex fluorescentes de 1.4 μm de diámetro con el fin de depositar monocapas de microesferas en la intercara aire- agua y estudiar su interacción. No es posible conocer la concentración exacta de la disolución ya que en el proceso de ultrasonido - centrifugado siempre se pierde un poco de muestra, sin embargo, un depósito de 200 μl de disolución fue cantidad suficiente para que la palangana en su máxima abertura de barreras (200 cm^2) estuviera densamente poblada de partículas. Se depositaron las muestras en agua pura (18.3 $\text{M}\Omega\text{cm}$) al pH normal del agua (5.5. – 5.8 para el agua pura) y se observó su interacción. Posteriormente, se realizaron experimentos cambiando el pH del agua (5.5), con el objetivo de estudiar las modificaciones en la interacción de las partículas y su dependencia con cambio en el pH. Se corroboró con los videos obtenidos por MAB y

mediante las isothermas, que la superficie del agua estuviera limpia, por lo que aseguramos que este factor no interfiere con la interacción de las partículas.

Para las microesferas de látex no fluorescentes depositadas en agua pura ($18.3 \text{ M}\Omega\text{cm}$), al pH normal del agua (5.5. – 5.8 para el agua pura) y a 18.98°C de temperatura se encontró que no hay formación de arreglos o patrones de microesferas, salvo pequeñas agregaciones estables con el tiempo que no resuelve el microscopio detalladamente (resolución de $2 \text{ }\mu\text{m}$). Se muestra una imagen de este proceso después de 15 min., y después de 2 horas (fig. 20).

En todos los casos en que se depositaron microesferas de látex no fluorescentes de $2 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro a 21.8°C de temperatura se observó que a pH 5.5 no hay formación de patrones, y tampoco se forman arreglos que dependan del tiempo (incluso 1 o 2 días después del depósito). Sin embargo, la interacción parece cambiar radicalmente para cada pH.

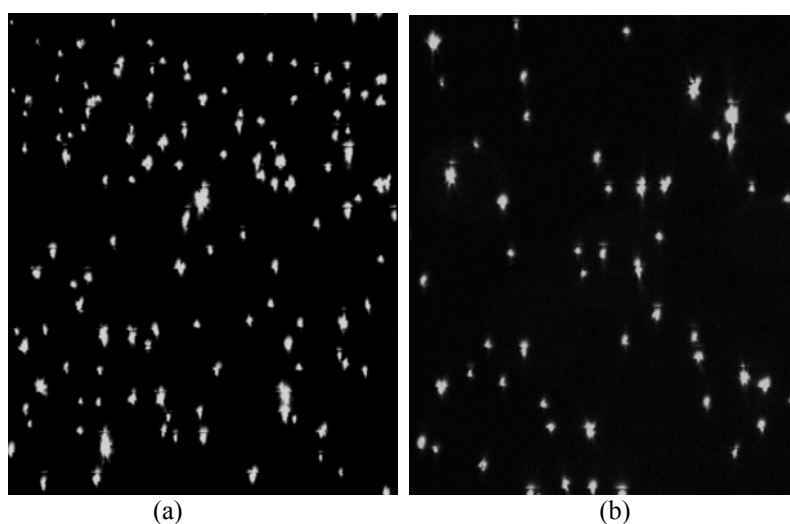


Fig. 20. Microesferas de látex de diámetro $2 \text{ }\mu\text{m}$ en la superficie de agua pura ($18.3 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$). (a) 15 minutos después del depósito en la superficie. (b) 2 horas después del depósito.

A pH 2 y 4, con 21.8°C de temperatura, las microesferas de látex no fluorescentes se agregan en cúmulos. Si cambiamos la subfase a pH 7 y 21.8°C no se generan estos cúmulos, las microesferas se mantienen separadas y desordenadas presentando movimiento browniano. A pH 8 y pH 9 las microesferas se ordenan nuevamente en cúmulos (21.8°C de temperatura). Esto se muestra en la figura 21.

Al depositar microesferas fluorescentes de $1.4 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro (Duke Scientific, California USA) suspendidas en metanol y 21.8°C de temperatura se observó que una hora después del depósito y 3 horas después del depósito, las microesferas de látex

fluorescentes sueltan tensoactivos, los cuales parecen aumentar sus dominios con el tiempo y formar una monocapa de contaminante donde se adhieren las microesferas. Estos tensoactivos en la monocapa de microesferas, por supuesto, dan como resultado un experimento que no funciona, pues la interacción de las partículas coloidales es muy sensible a la presencia de otras sustancias contaminantes de la superficie del agua. Aunque estas partículas han sido sometidas al mismo proceso de limpieza que las microesferas de látex no fluorescentes, parece que la fluorescencia no permite una adecuada limpieza del tensoactivo presente en las soluciones de microesferas. Los huecos que quedan en las microesferas al inyectar la molécula fluorescente pueden ser una causa de la dificultad para limpiar estas soluciones, ya que el tensoactivo no se puede quitar completamente de las partículas. Además, se observa que el metanol no es un disolvente adecuado para estas partículas, pues hace que pierdan la fluorescencia con el tiempo.

En la figura 22 vemos las imágenes de MAB para partículas fluorescentes. Las partículas se ordenan alrededor del tensoactivo y se debe tener cuidado en no confundir este ordenamiento con patrones, ya que dependiendo de la concentración, las microesferas llenarán más los dominios del tensoactivo y darán apariencia de patrones.

De hecho, subiendo el contraste de la foto de tal forma que la oscuridad del fondo no permita ver el tensoactivo, vemos que hay una apariencia de formación de patrones (Figura 22a). El tensoactivo con el tiempo forma dominios circulares o hexagonales y las microesferas se ordenan alrededor de ellos.

Estos experimentos nos dan idea de los cambios en las interacciones entre las partículas cuando modificamos la interacción de la monocapa de microesferas, variando el pH. Las microesferas de látex no fluorescentes forman agregaciones a pH 2, 4, 8, y 9. Estas condiciones no son útiles para el estudio de monocapas de Langmuir y microesferas por dos razones: La primera es que la interacción por carga es notoria en estos arreglos y como sabemos, el dominio de una monocapa de Langmuir se puede ver como un macrodipolo de cierta densidad de carga actuando sobre un dipolo puntual (microesfera), por lo que se tendría que hacer un mapeo del campo dipolar eléctrico y esto significaría que la velocidad de la partícula durante el crecimiento del dominio dependería fuertemente del gradiente del campo dipolar eléctrico (F. Rondelez, 1996) [25], por lo que sería difícil la medición del flujo provocado por el crecimiento de dominios. La segunda razón es que las microesferas están aglomeradas interactuando (la resolución de la imagen del BAM es de 2 micras y no permite distinguir los arreglos) y

al hacer crecer un dominio este no se acercaría a una microesfera sino a un cúmulo de ellas, por lo que un mapeo de velocidades sería técnicamente imposible.

Las microesferas fluorescentes no resultan útiles en el estudio de crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir debido a que se ordenan alrededor del tensoactivo que desprenden con el tiempo y por tanto no sirven como trazadores de la velocidad de flujo. Habría además una alteración grave de la monocapa y de las microesferas debido a impurezas en la superficie del agua.

Fig. 21 Monocapa de microesferas de látex a distintos pHs.

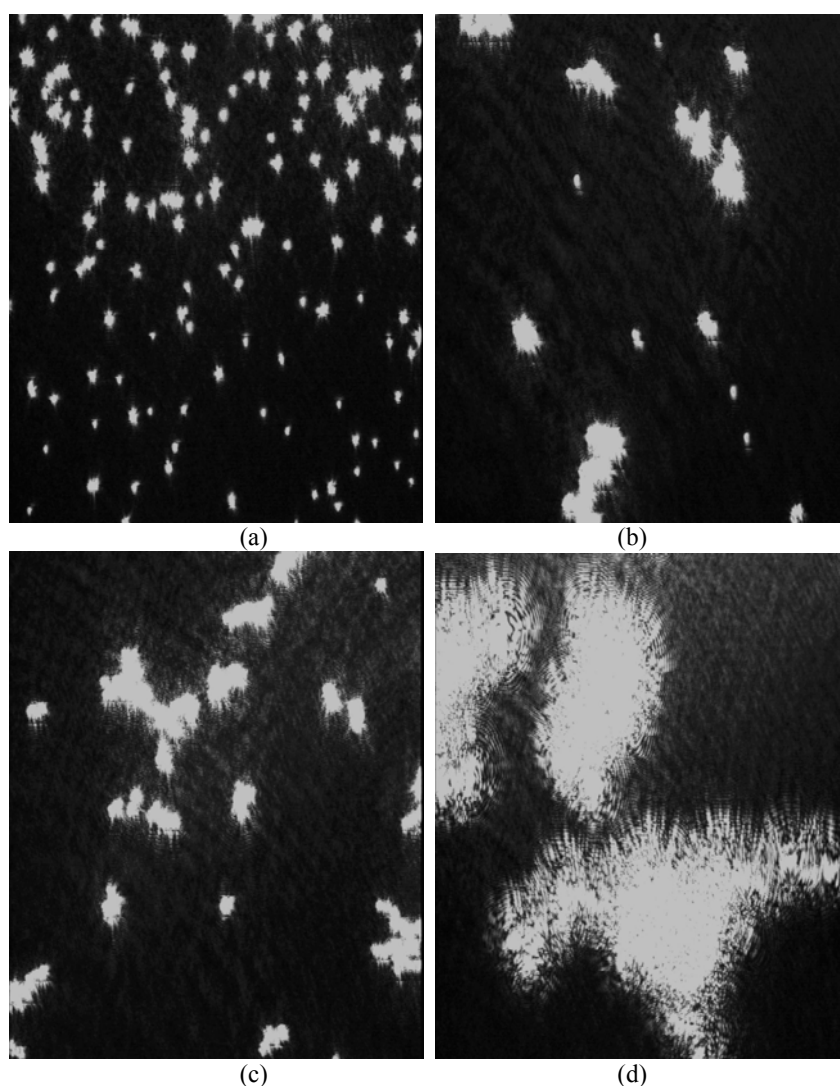


Fig. 21. (a) Microesferas de látex de diámetro 2 μm a pH 2. Vemos que las partículas se agregan en dominios pequeños donde se van aglomerando la mayoría de las partículas. (a) Imagen inmediata al depósito de la solución de microesferas; (b) y (c) Imágenes 10 minutos después del depósito en la esquina; (d) Una hora y media después del depósito. $T = 21.8^\circ\text{C}$

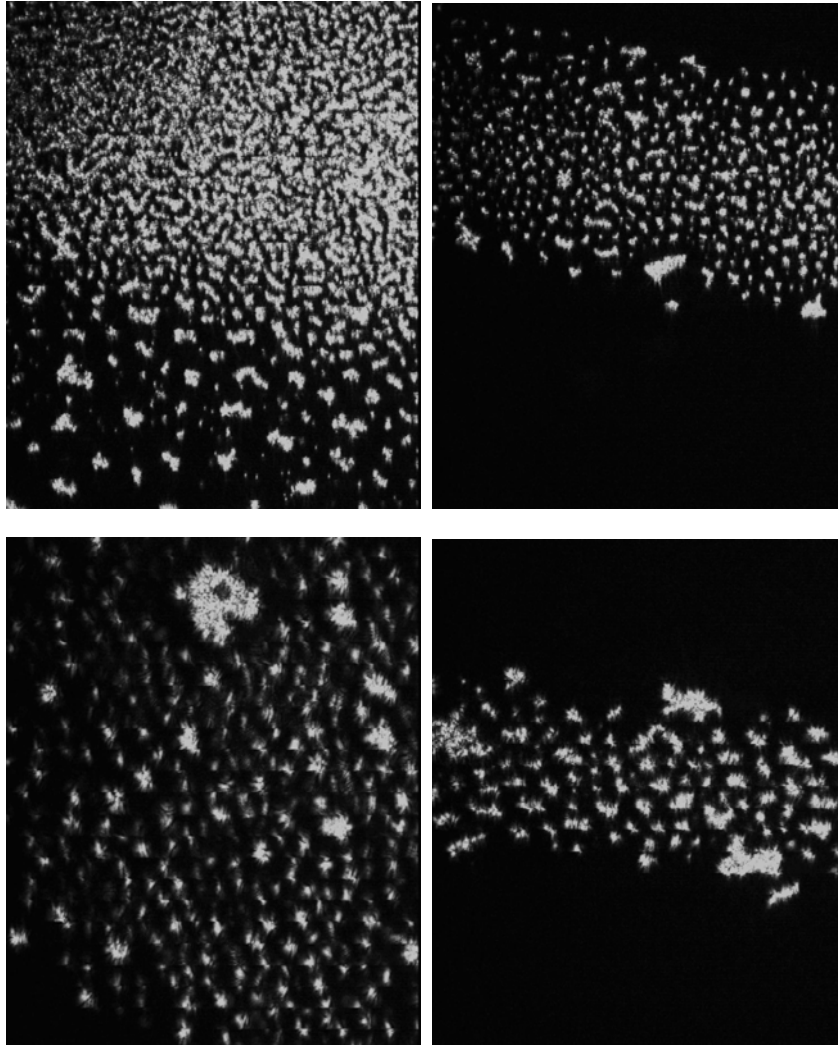
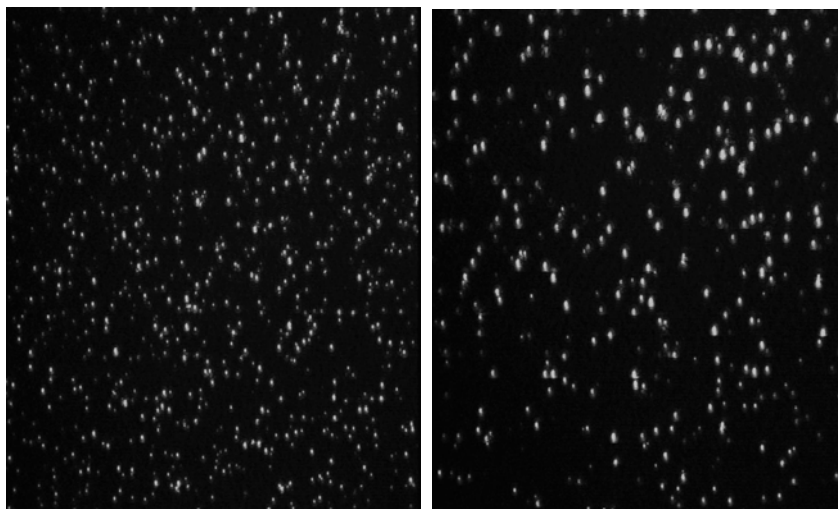


Fig. 21. (b) Microesferas de látex de diámetro $2\ \mu\text{m}$ a pH 4. Vemos que las partículas se agregan en dominios grandes donde se han aglomerado la mayoría de las partículas. Imágenes una hora después del depósito con las barreras en máxima compresión. $T = 21.8^\circ\text{C}$



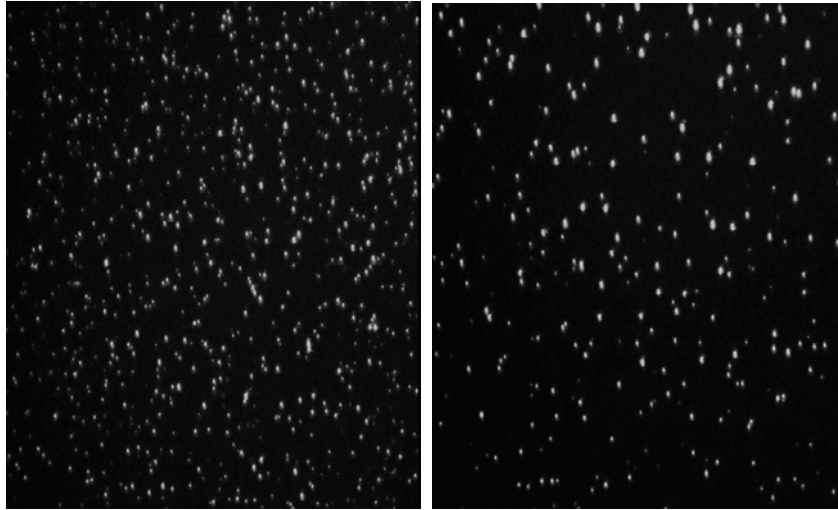


Fig. 21. (c) Microesferas de látex de diámetro de $2\mu\text{m}$ a pH 7. Vemos que las partículas no se agregan en dominios sino que permanecen separadas en desorden. Estas fotos se tomaron 2 horas y 1 día después del depósito, básicamente no hubo cambios con el tiempo. $T = 21.8^\circ\text{C}$

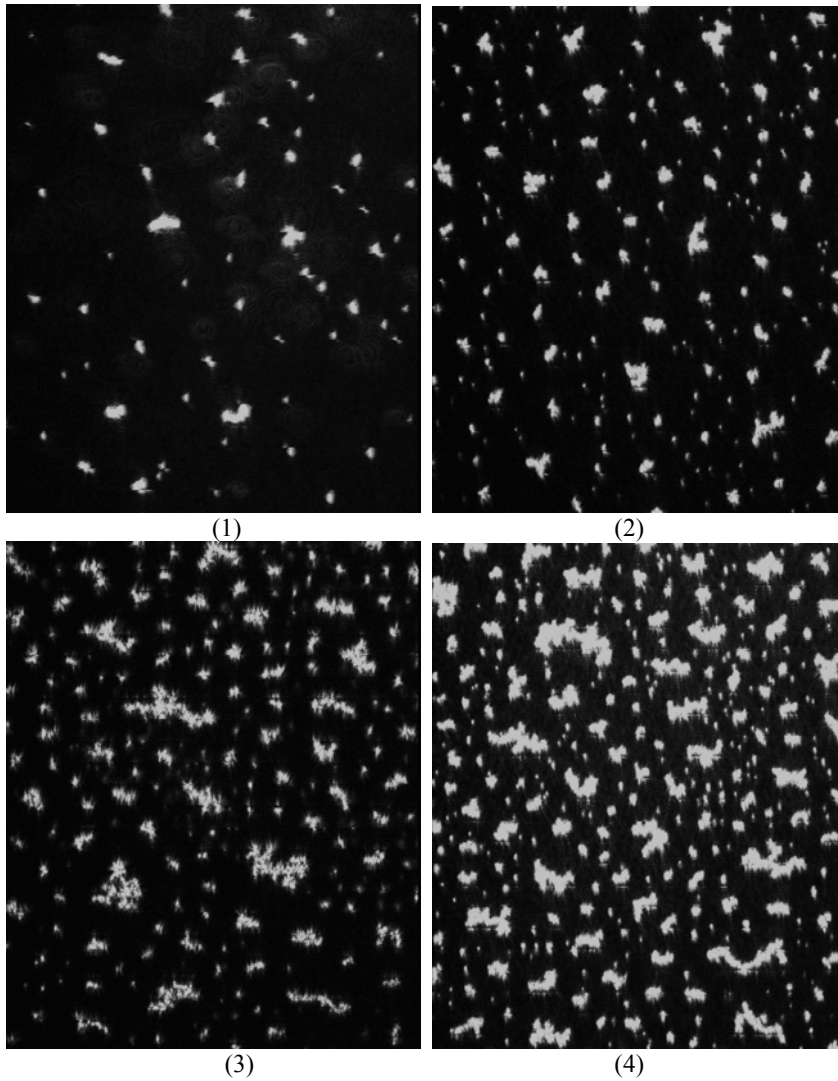


Fig. 21. (d) Microesferas de látex de diámetro de $2\mu\text{m}$ a pH 8. Fotos (1) y (2) 60 minutos después de depositar la solución (3) y (4) un día después. Las microesferas se agregan nuevamente en dominios grandes pero de estructura como la que se muestra. $T = 21.8^\circ\text{C}$

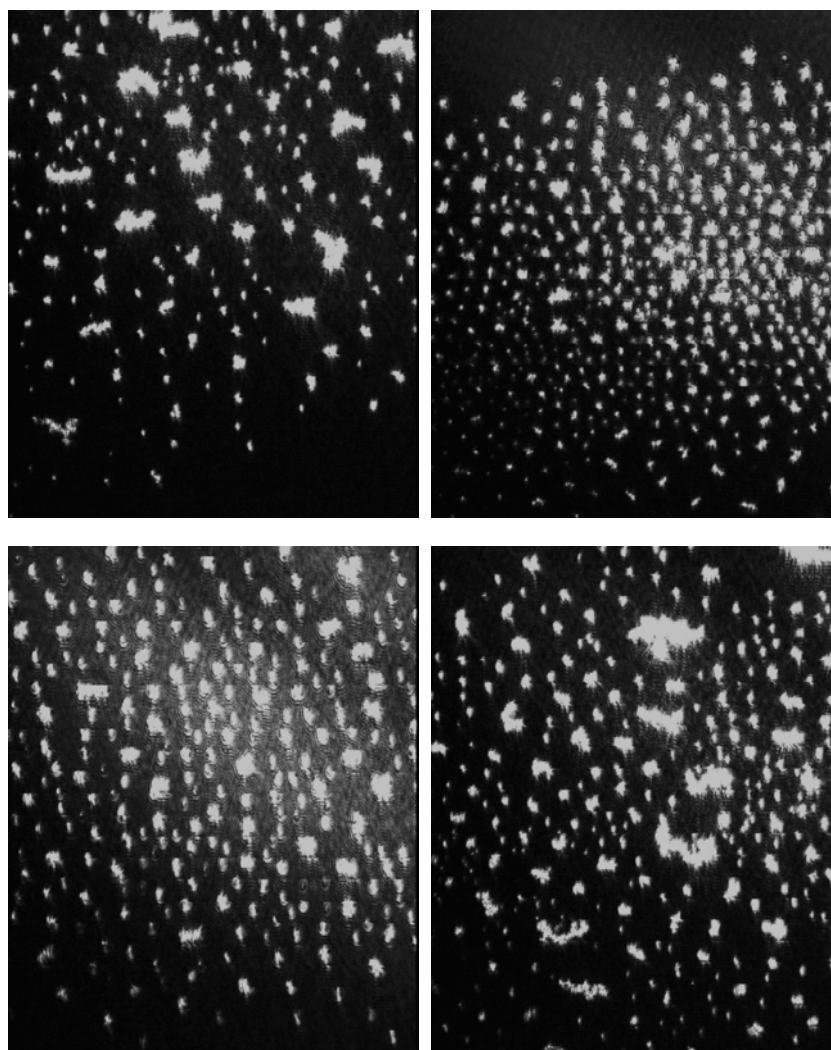


Fig. 21. (e) Microesferas de látex de diámetro de $2\mu\text{m}$ a pH 9. Fotos 25 minutos después de depositar la solución. Las microesferas se agregan nuevamente en dominios grandes. $T = 21.8^\circ\text{C}$

A pH 5 aún hay agregación en algunos lugares de la monocapa [23,24], pero a pH 7 las microesferas se encuentran dispersas sin formar arreglos en toda la superficie y con intenso movimiento browniano. El pH 7 parece ser adecuado para experimentos con monocapas de Langmuir ya que se ha reducido notablemente la interacción por carga entre las microesferas y no representaría un gran problema medir la velocidad. Sin embargo, mantener la subfase a pH 7 es difícil porque el CO_2 del ambiente tiende a disminuirlo rápidamente a menos que utilicemos una solución tampón, que experimentalmente no resulta eficiente. Por estas razones, necesitamos explorar las propiedades de otras microesferas como las de sílice.

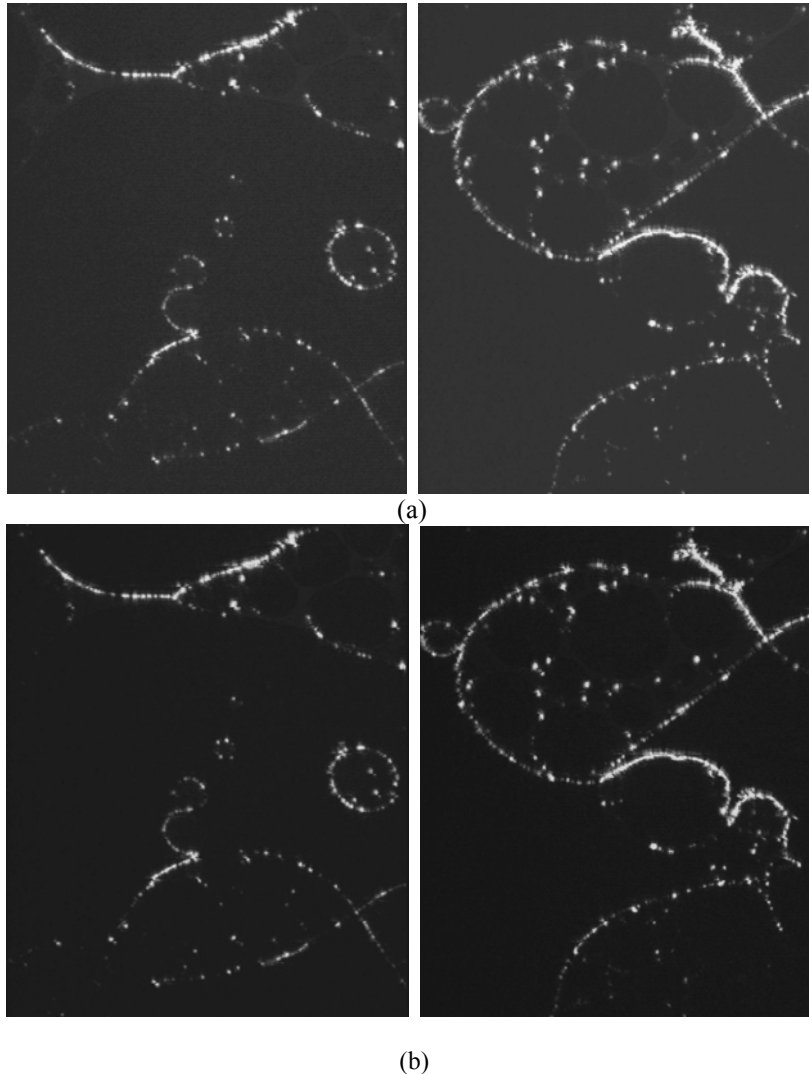


Fig. 22. Monocapa de microesferas Fluorescentes de diámetro $1.4 \mu\text{m}$. (a) y (b) Cambios de contraste que dan apariencia de patrones de microesferas. Vemos partículas formándose alrededor de dominios del tensoactivo que sueltan las microesferas fluorescentes (2 horas después del depósito). $T = 21.8^\circ \text{C}$

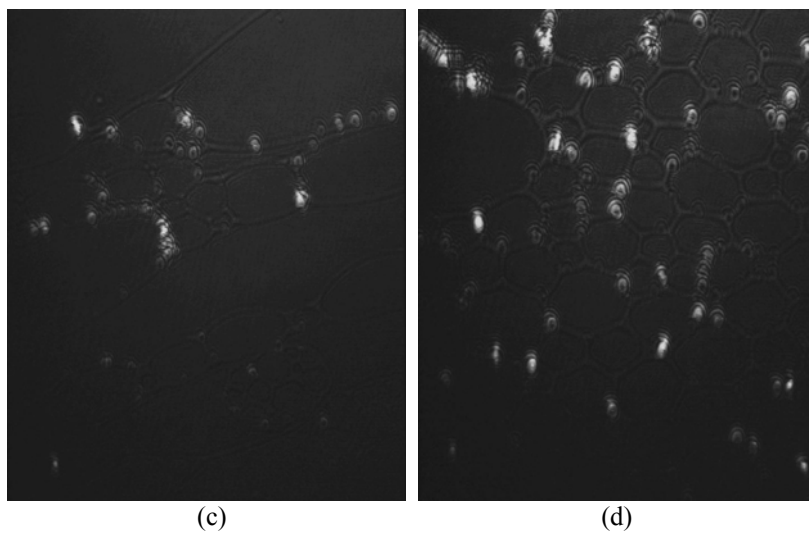


Fig. 22. Monocapa de microesferas Fluorescentes de diámetro $1.4 \mu\text{m}$. (c) Dominios de tensoactivo formados una hora después de depositar. (d) Dominios del tensoactivo después de 3 horas, las microesferas se pegan al tensoactivo. $T = 21.8^\circ \text{C}$.

5.1.2 Microesferas de sílice atrapadas en la intercara aire-agua

Preparación de la muestra:

Las microesferas de sílice fueron compradas en Bangs Laboratories, Inc., con un diámetro de 2.47 μm y una concentración de 10% en sólidos. Se preparó una disolución de microesferas de sílice al 1% en alcohol y cloroformo (repartidos estos dos disolventes en 50% respectivamente). Al depositar la muestra en la superficie del agua, las microesferas de sílice se hunden en su mayoría debido a que su densidad es ligeramente mayor que la del agua, su carga es despreciable y tienen una naturaleza hidrofílica. Sin embargo, al preparar la disolución con cloroformo parece que algunas de las microesferas adquieren una capa hidrofóbica que les permite modificar el ángulo de contacto y mantenerse en la superficie. Esta es la razón por la que usamos cloroformo al preparar la muestra a fin de mantenerlas hidrofóbicas y lograr los experimentos con monocapas.

Limpieza de la muestra y la palangana:

Las microesferas de sílice se sometieron a 8-10 ciclos de sonicado- centrifugado para garantizar la limpieza de la muestra. La limpieza de la palangana solo se lleva a cabo con agua y alcohol, pues el sílice se remueve bien del teflón con estos dos disolventes. Es recomendable lavar la palangana depositando alcohol o agua únicamente absorbiéndolos con una pipeta o lavando suavemente, pues si se talla la superficie con algún material, las microesferas de sílice pueden rayar el teflón.

Depósito de la Muestra:

La disolución de microesferas de sílice se deposita en la superficie del agua con una micro-jeringa de vidrio de 25 μl . Las gotas se depositan a no más de 0.5 cm de la superficie para evitar que las gotas hundan a las microesferas. La muestra se deposita en distintos puntos de la superficie para tener una distribución uniforme en la superficie del agua.

Monocapas de microesferas de sílice:

Se realizaron una serie de experimentos a temperatura $T = 20^\circ\text{C}$ constante, depositando 5 μl de la muestra de microesferas de sílice en la superficie del agua ultra pura a un pH 5.5-5.8 (pH en condiciones ambientales normales) comprimiendo lateralmente a una velocidad de 6 cm^2/min . Se observó movimiento browniano intenso y una distribución uniforme de las microesferas de sílice a lo largo de la superficie (fig.

23). No se detectó formación de arreglos estables con el tiempo en la monocapa de microesferas.

Las propiedades de las microesferas de sílice nos indican que son ideales para nuestros experimentos de velocidad pues la interacción por carga es mínima por lo que no hay formación de arreglos con el tiempo y el movimiento browniano es intenso. Además, el pH utilizado es el ambiental, por lo que no hay que hacer ninguna modificación en la subfase. Otra ventaja, es que los dominios L'_2 de la monocapa etil palmitato (monocapa que se eligió para realizar el mapeo hidrodinámico) no presentan problemas si la subfase está al pH ambiental.

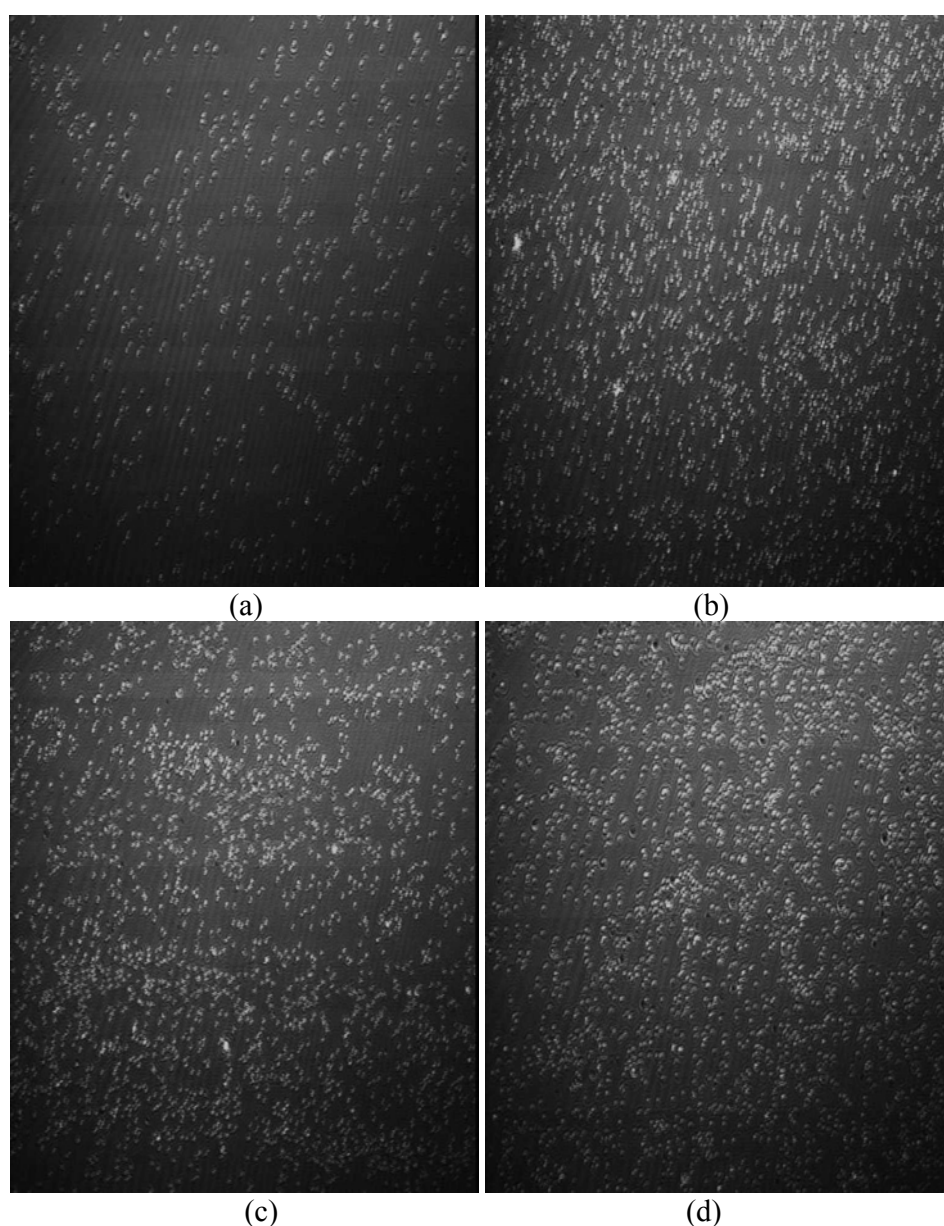


Fig. 23. Monocapa de Microesferas de Sílice a $T= 20^{\circ}\text{C}$. (a) Compresión de microesferas, $\Pi=0.1$ mN/m y $a = 55.2 \text{ \AA}^2/\text{mol}$. (b) $\Pi = 0.1$ mN/cm, $a= 37 \text{ \AA}^2/\text{mol}$. (c) $\Pi = 0.1$ mN/cm, $a= 32.8 \text{ \AA}^2/\text{mol}$. (d) $\Pi =0.2$ mN/m, $a= 26.7 \text{ \AA}^2/\text{mol}$.

5.2 Experimentos con microesferas y monocapas de Langmuir

5.2.1 Monocapa Etil Palmitato y microesferas de sílice

Los experimentos de monocapas y microesferas nos permitirán determinar el orden de magnitud de la velocidad de aproximación del material que forma la fase LE de la monocapa en una vecindad de los dominios L'_2 de etil palmitato cuando estos se encuentran creciendo, así como también obtener información sobre el perfil de densidad que se genera durante el crecimiento de dichos dominios. Esto se logra colocando microesferas en la superficie del agua sobre la monocapa. Los dominios L'_2 crecerán al reducir el área por molécula en una compresión lateral isotérmica y las partículas coloidales colocadas en la superficie del agua nos servirán como trazadores de los flujos hidrodinámicos.

Preparación de la muestra:

Se prepara una monocapa de etil palmitato $C_{18}H_{36}O_2$, disuelta en heptano a una concentración de 1.137 mg/ml y combinada con 0.087 g de la muestra preparada con microesferas de sílice (disueltas en alcohol y cloroformo como se mencionó anteriormente). Utilizamos etil palmitato porque esta monocapa se puede trabajar al pH normal del agua pura (5.5-5.8) y es justo en este pH que nuestros estudios con microesferas de sílice indican que las partículas coloidales se encuentran distribuidas uniformemente en toda la superficie de la subfase acuosa sin formar aglomeraciones. Estas condiciones de distribución de microesferas son adecuadas para observar los dominios de la monocapa creciendo y acercándose a las microesferas no aglomeradas, mapeando así el flujo hidrodinámico.

La monocapa etil palmitato presenta un diagrama de fase como el que se muestra en la figura 24. A las temperaturas de 20-21° C las fases observadas para esta monocapa son LE, L'_2 y LS. La fase LE que sufre una transición de primer orden a una fase más condensada L'_2 que luego presenta una transición de segundo orden a la fase sólida LS. Por tanto, de acuerdo a nuestras condiciones experimentales mapearemos el flujo hidrodinámico de dominios LS y L'_2 creciendo en la fase LE.

Depósito de la muestra en la superficie del agua:

La muestra preparada se depositó con una micro-jeringa de 50 μ l a lo largo de la superficie y cerca de ésta (menos de 0.5 cm de la superficie) para evitar el hundimiento

de las microesferas o la formación de micelas. La razón de preparar una combinación de la monocapa etil palmitato y las microesferas de sílice en una misma muestra tiene que ver con los problemas que presenta el depósito de las muestras por separado en la superficie del agua:

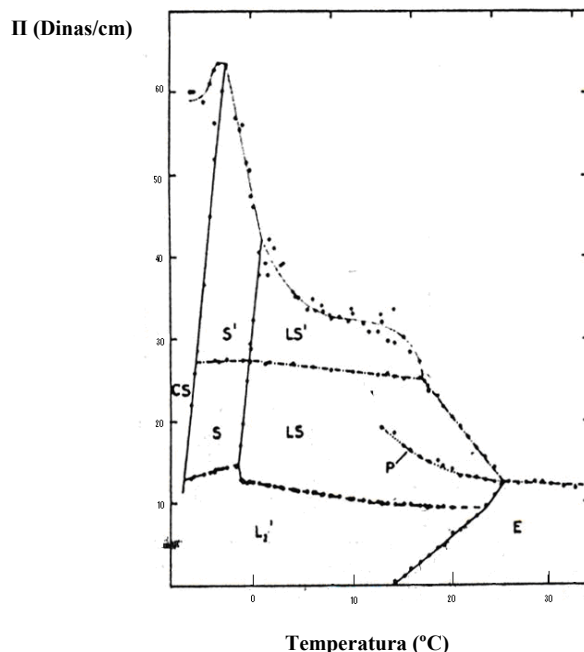


Fig. 24. Diagrama de fase de la monocapa etil palmitato desplazado del etil estereato en 5°C [6,7]

A pesar de mantener la máxima abertura de las barreras de la palangana (460 cm^2), o bien, la máxima área por molécula de los anfifilos, la monocapa de etil palmitato se encuentra en una región de coexistencia LE/G a esta presión. Se requieren densidades demasiado bajas para lograr una fase únicamente gaseosa en cualquier monocapa, lo cual no es factible con los instrumentos que tenemos en el desarrollo de estos experimentos. Al depositar las dos muestras (de microesferas de sílice y de etil palmitato) por separado, el disolvente de la monocapa se esparce en la superficie arrastrando algunas de las microesferas hacia los lados de la palangana y el resto de las microesferas depositadas en gotas quedan atrapadas en los dominios de la monocapa (formados en la coexistencia LE/G), aglomerándose a lo largo de grandes regiones, lo cual no es deseable para el experimento. En particular, si se deposita primero la muestra de microesferas de sílice y luego la monocapa, las microesferas de sílice se hundieren. Sin embargo, haciendo una mezcla de ambas muestras y realizando una sonicación previa al depósito, tendremos que las microesferas quedarán distribuidas en toda la monocapa, lo cual favorece nuestras posteriores observaciones (Fig. 25).

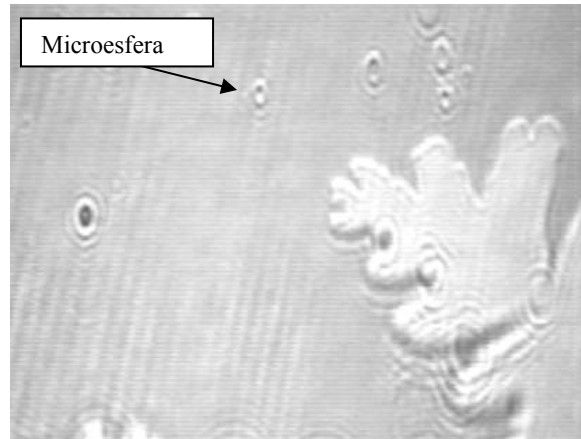


Fig. 25. Dominios L_2 y microesferas de sílice observadas con el microscopio de ángulo de Brewster.

Subfase

La subfase utilizada en casi todos los experimentos fue 10% de glicerina en agua ultra pura (18.6 M Ω). Se utilizó glicerina porque incrementa la viscosidad de la subfase sin modificar el comportamiento de la monocapa, lo que nos permite observar un crecimiento de dominios L_2 más lento, de esta manera, es posible observar el efecto del crecimiento sobre las microesferas de sílice colocadas en la superficie, y el análisis de imagen es más sencillo. Hemos comprobado que la isoterma de la monocapa etil palmitato no se altera al incluir glicerina en la subfase acuosa (Fig. 26) pues las fases coinciden.

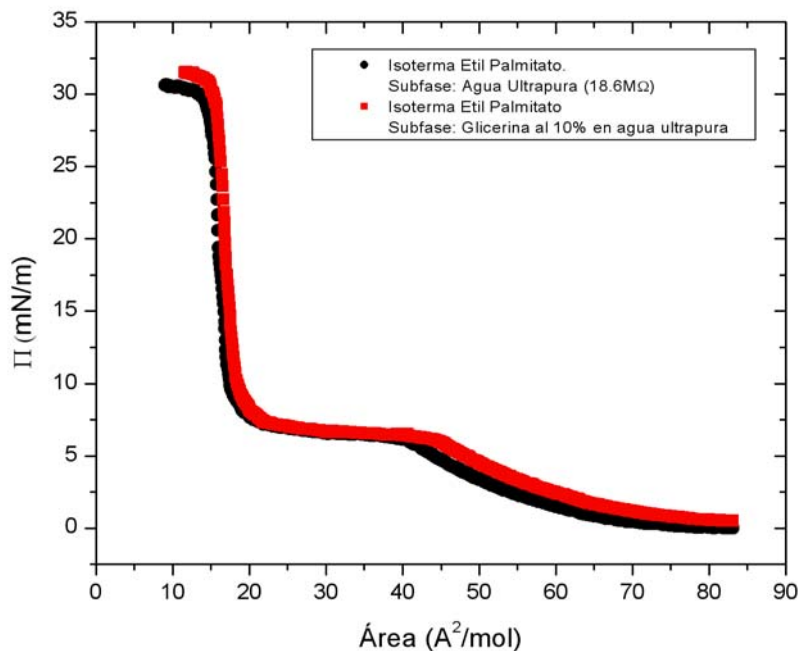


Fig. 26. Isothermas de etil palmitato a $T=21^\circ\text{C}$. La gráfica roja representa una monocapa de etil palmitato depositado en una subfase de agua ultra pura- glicerina al 10%. La gráfica negra representa una monocapa etil palmitato en una subfase de agua ultra pura. Vemos que el uso de glicerina no altera la isoterma y sus fases.

5.2.2 Medición del perfil de velocidades de las microesferas de sílice en la intercara aire-agua durante el crecimiento de dominios L'_2 de Etil Palmitato.

Para obtener un perfil de velocidades de las microesferas de sílice cuando los dominios de la fase L'_2 están creciendo, utilizamos las imágenes del video obtenidas con el microscopio de ángulo de Brewster durante el crecimiento de los dominios. Luego, utilizamos el software de edición de video VirtualDub 1.6.15 (1998-2005 by Avery Lee) para obtener una secuencia de imágenes de video espaciadas por un tiempo de 0.2 s a fin de poder medir los desplazamientos y velocidades de las microesferas y los dominios. Las imágenes obtenidas fueron analizadas con el programa ImageJ 1.36 b (National Institutes of Health, USA) que nos permite medir distancias para cada foto o imagen.

Para hacer una medida de distancia en la imagen necesitamos una equivalencia en píxeles (ImageJ mide distancias en píxeles) y esto lo hacemos tomando la imagen de una rejilla de distancia conocida (100 micras por división) con el microscopio de ángulo de Brewster (Fig. 27) y midiendo su equivalencia en píxeles con ImageJ. Hemos encontrado que 1.44 píxeles = 1 micra.

El láser del microscopio incide a la superficie con cierta inclinación como se muestra en la fig. 28 (ángulo de Brewster), por lo que las imágenes obtenidas necesitan una corrección geométrica. Para corregir la imagen usamos la rejilla de distancia conocida; una foto de la rejilla en posición vertical y otra en posición horizontal nos permitirá saber que re-escalamiento debemos hacer a la imagen en alguno de los ejes para que las distancias conocidas de la rejilla coincidan. La corrección se hizo en el eje vertical, pues la equivalencia 1.44 píxeles = 1 micra se calculó en el eje horizontal y esta medida debía coincidir en ambos ejes. Encontramos que la escala del eje Y debe aumentarse a 1.6 veces con respecto al eje X para que las distancias coincidan en píxeles en ambos ejes (esto se realiza con el programa ImageJ) (Fig. 29).

Sistemas de Referencia y medición de distancias:

Sistema de Referencia Fijo en el Laboratorio:

Utilizamos el programa CorelDraw para establecer un sistema de referencia fijo en el laboratorio y equivalente para todos los cuadros de imagen de la serie obtenida en cada video. Esto se muestra en la Fig. 30 mediante un par de ejes X-Y de color amarillo

fijados en la foto. En este sistema de referencia se han medido las posiciones (X,Y) de tres puntos: El par (x_1, y_1) corresponde a la microesfera de sílice que terminará pegada en la frontera de un dominio L'_2 creciendo en la serie de imágenes del video. (Fig. 30). El error de medida de esta posición registrado fue de $\pm 0.7 \mu\text{m}$ en el caso de todas las microesferas. El par (x_2, y_2) corresponde a la posición de una microesfera alejada de los dominios (a más 50 de micras), la cual consideramos no afectada por el crecimiento del dominio y los flujos provocados por el mismo ya que su posición se mantiene constante salvo por pequeñas variaciones con el movimiento Browniano. Esta posición (x_2, y_2) corresponde a lo que llamaremos *sistema de referencia de la monocapa*. El par (x_3, y_3) corresponde a una posición más aproximada que se localiza en la punta del dominio en cada tiempo de imagen. Este punto es aproximado porque sabemos que la interfase L'_2/LE forma patrones durante el crecimiento y por tanto la interfase cambia de forma al crecer. Sin embargo, si escogemos dominios donde la intercara no cambie abruptamente durante el crecimiento (donde la posición inicial que se toma como punta de la interfase no sufra un doblón que impida localizarlo cuando se aproxima a la microesfera, por ejemplo) podemos localizar la posición de la punta y ubicar su posición (Fig. 31)

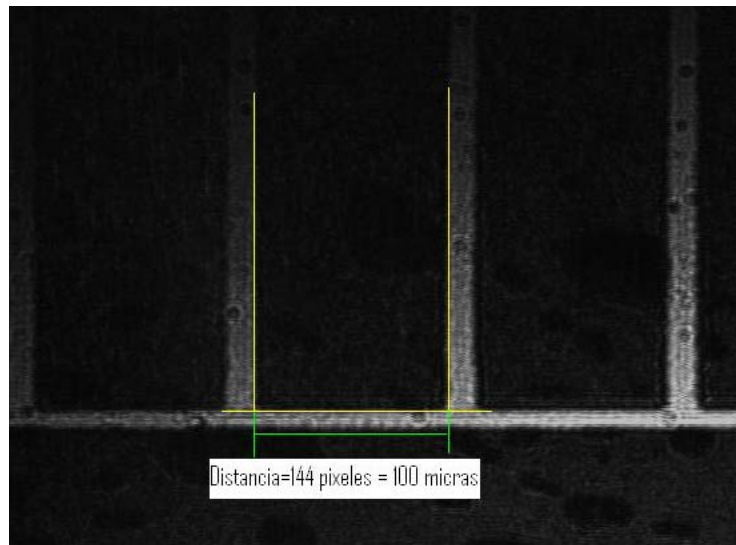


Fig. 27. Rejilla de distancia conocida fotografiada con el BAM para encontrar equivalencia en pixeles.

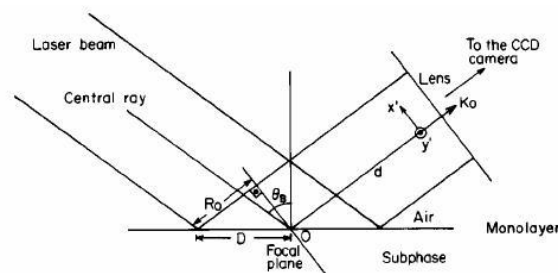


Fig. 28. Intercara iluminada con un rayo polarizado llegando a la superficie en el ángulo de Brewster y el rayo reflejado que forma una imagen al llegar al lente y al ccd.

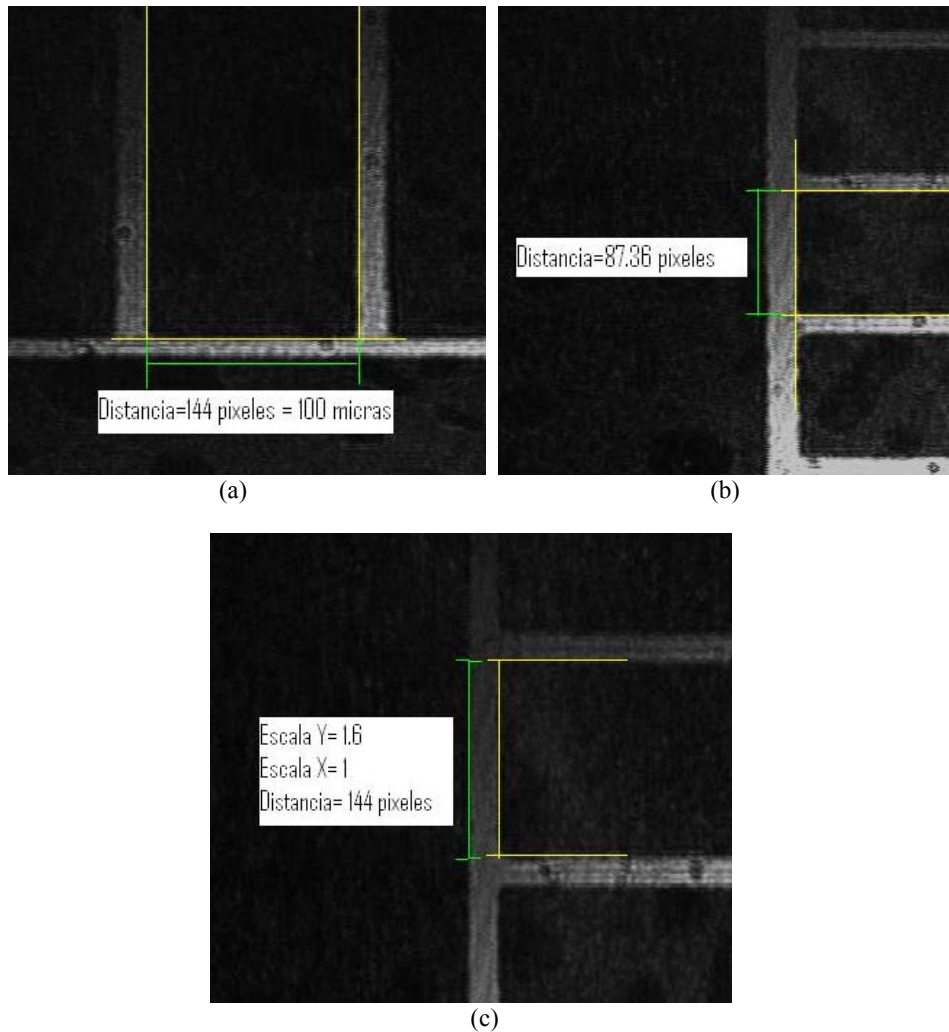


Fig. 29. Corrección geométrica en el eje vertical y horizontal hecha en la imagen de una rejilla de distancia conocida tomada con MAB. La distancia en píxeles debe coincidir en ambas posiciones, esto lo arreglamos re-escalando el eje vertical. Escala X=1 y Escala Y=1.65. (a) Distancia medida en X; (b) distancia medida en Y; (c) corrección de la distancia medida en Y para que la división de la rejilla coincida con la medida en X

En la figura 31 vemos que el dominio no cambia abruptamente de forma. Aunque al final de la serie de imágenes la microesfera toca la interfase en una ramificación del dominio, la posición de este punto (Fig.31 (d)) ha sido localizable en toda la serie de imágenes del crecimiento, por lo que es una buena aproximación para darle posición al dominio durante el mapeo hidrodinámico. Esto simplifica el problema. De otra manera, para medir una velocidad de crecimiento de dominios habría que considerar el problema de una intercara cambiante en el tiempo y creciendo, lo que complicaría las medidas de velocidad. Nuestro verdadero interés es calcular una velocidad de acercamiento de la monocapa a la microesfera, para estimar si la partícula es influenciada por algún flujo durante el crecimiento.

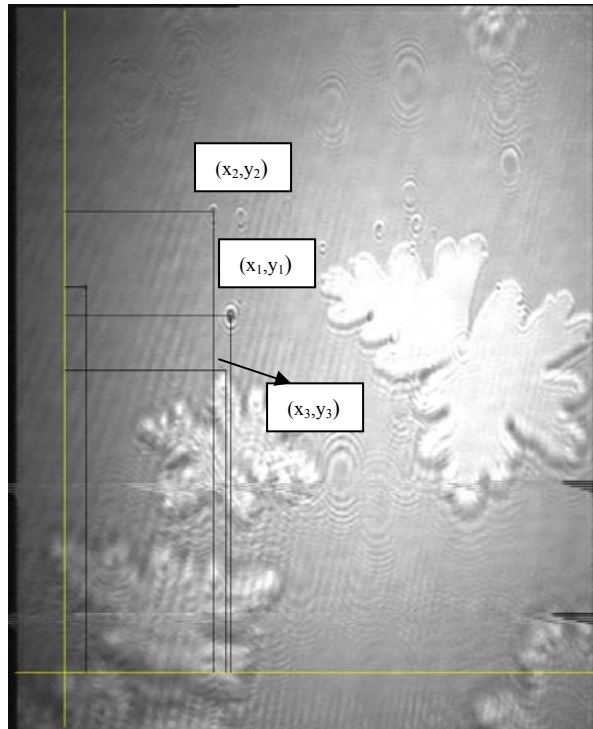


Fig. 30. Medición de distancias en un sistema de referencia fijo. Los ejes de color amarillo se han fijado con el programa CorelDraw en toda la serie de cuadros del video de crecimiento de dominios Etil Palmitato a $T= 21^{\circ}\text{C}$. Las distancias en píxeles con ImageJ se miden para tres posiciones: La microesfera hacia donde crece el dominio, la punta del dominio y un microesfera no afectada por los dominios a más de $50\ \mu\text{m}$.

Sistema de referencia de la monocapa.

El sistema monocapa - microesferas que observamos en imágenes de video mediante el microscopio de ángulo de Brewster presenta tres tipos de movimientos a considerar durante el crecimiento de patrones. Hay un movimiento o desplazamiento global del sistema debido a que éste se encuentra montado en una subfase fluida (agua) y por tanto presenta movimientos generados en toda la monocapa debidos a la compresión, al crecimiento de dominios y a los efectos mínimos de corrientes de aire. Si la densidad de dominios es baja como para que estos no interactúen fuertemente entre ellos, este desplazamiento total se supone sólo debido al movimiento de la monocapa y es considerado como un movimiento no turbulento (la compresión y por tanto el movimiento de las barreras son procesos muy lentos ($6\text{cm}^2/\text{min}$) en una palangana rectangular). Además, durante los tiempos tomados en video para cada dominio seguido con la cámara (aprox. 6 segundos) se considera que este desplazamiento es aproximadamente constante y en una dirección definida. El segundo movimiento que medimos es el crecimiento de los dominios L_2 en la fase LE del etil palmitato. El tercer

movimiento es el de la microesfera de sílice debido a los flujos generados durante el crecimiento de dominios, los cuales provocan su desplazamiento (Fig. 32).

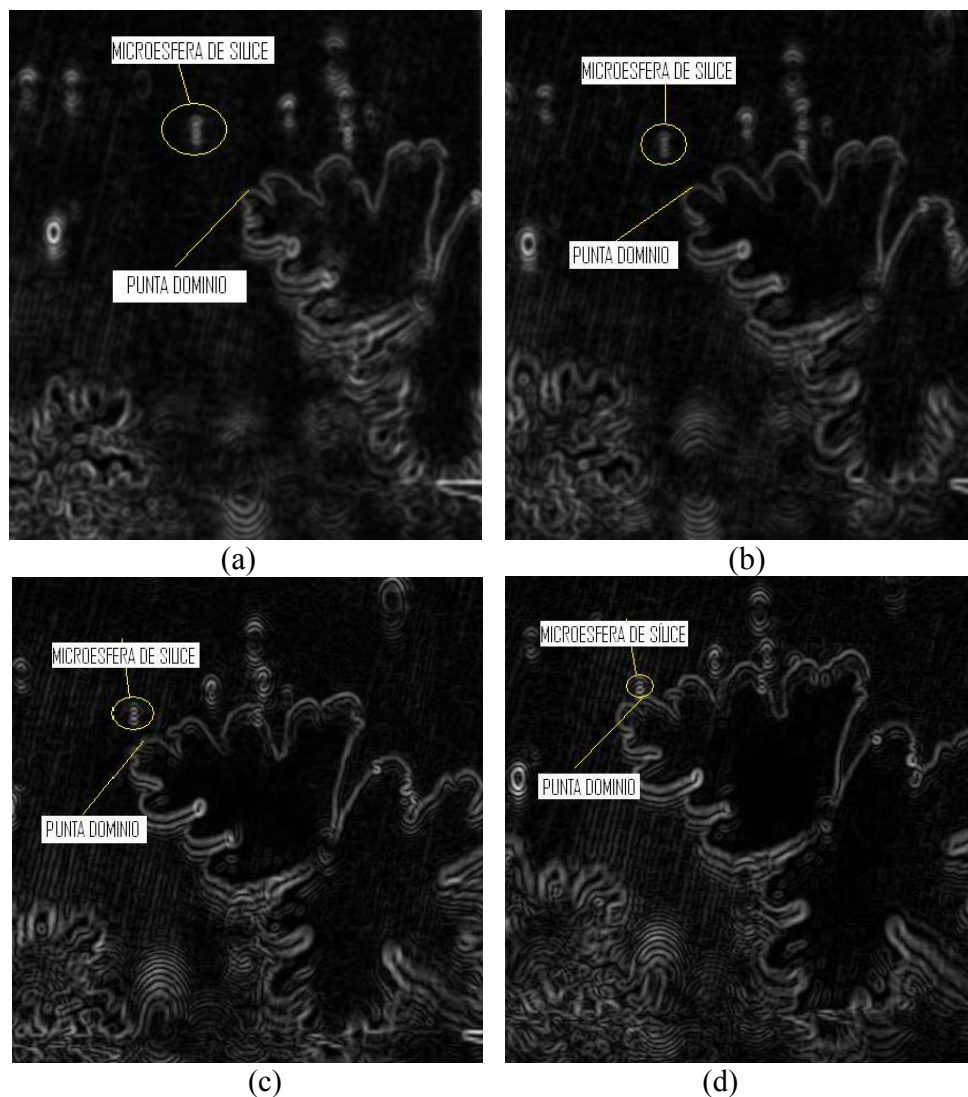


Fig. 31. Medición de la posición de la punta de un dominio en crecimiento. Monocapa etil palmitato. Secuencia de imágenes de video tomadas con el MAB y contrastadas con ImageJ.

Visto desde el sistema de referencia fijo del laboratorio, las posiciones calculadas (x,y) para el dominio, la microesfera y el punto de referencia, presentarán estos tres movimientos. Si queremos obtener el mapeo de la trayectoria que sigue la microesfera de sílice durante el crecimiento de un dominio que se acerca a ella, debemos entonces descontar el movimiento global de la monocapa, es decir, montarnos en el sistema de referencia del movimiento de la monocapa y observar desde ahí el crecimiento de dominios y el movimiento de la microesfera. La única forma de hacer esto experimentalmente, es pararnos en la microesfera de referencia definida por la partícula alejada del dominio que ubicamos desde el sistema de referencia fijo (esta microesfera

no es influenciada por el crecimiento de dominios). Si medimos las posiciones del dominio y de la microesfera desde este punto de referencia, estaremos restando vectorialmente, con buena aproximación, el movimiento global de la monocapa y mapearemos la trayectoria de la microesfera durante el crecimiento de un dominio. A este sistema lo llamamos *sistema de referencia de la monocapa* (y estaría representado por las distancias medidas desde el “punto de referencia” de la fig. 32)

En este sistema medimos las posiciones de la microesfera y el dominio y podemos observar el crecimiento y el flujo por el que es influenciada la microesfera al restar el movimiento global de la monocapa (Fig. 33).

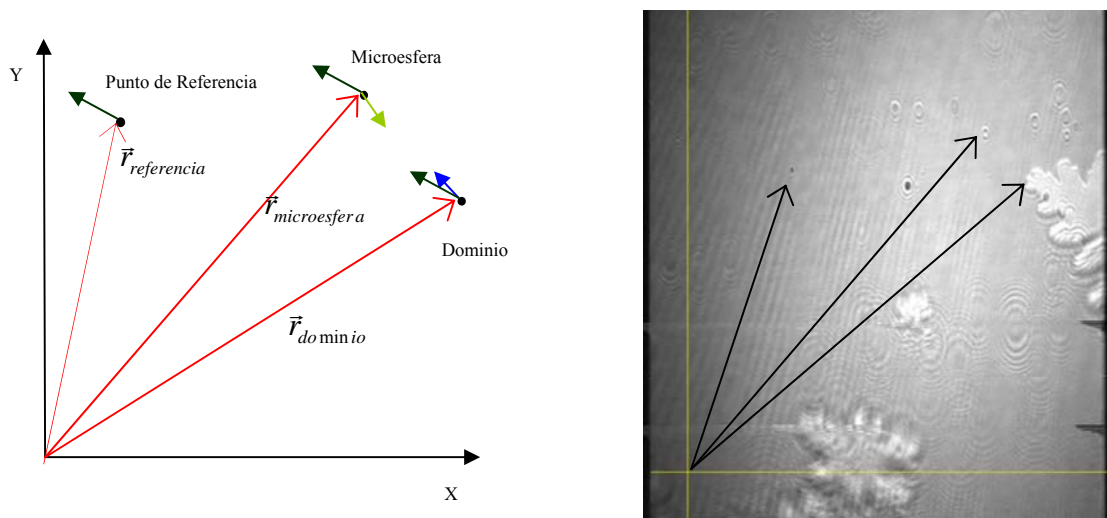


Fig. 32. Sistema de referencia fijo en el laboratorio. Movimientos que sufren las microesferas y la monocapa durante el crecimiento de patrones en monocapas de Langmuir: Desplazamiento total debido a la subfase fluida (flecha verde oscuro); crecimiento del dominio (flecha azul) y desplazamiento de las microesfera debido a flujos generados durante el crecimiento del dominio (flecha verde claro).

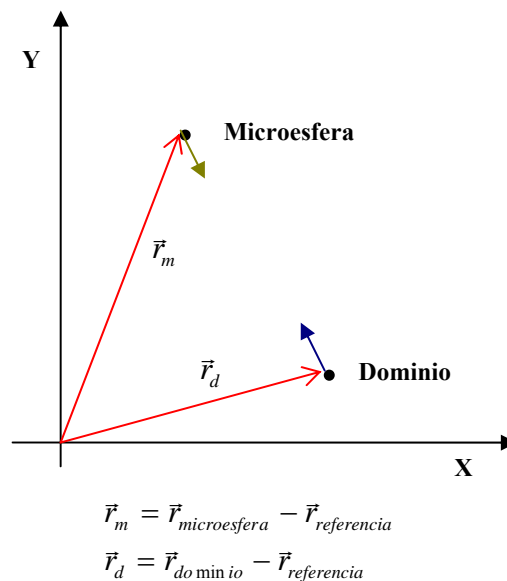


Fig. 33. Sistema de referencia de la monocapa.

Comprobación de que la interacción por carga no es un efecto relevante en el mapeo hidrodinámico durante el crecimiento de dominio en monocapas de Langmuir.

Antes de llevar a cabo el mapeo hidrodinámico, comprobamos que la interacción electrostática entre los dominios de la monocapa y las microesferas de sílice no es un efecto relevante en el mapeo hidrodinámico del movimiento de las partículas durante el crecimiento de dominios. Para realizar esto, tomamos las medidas de posición de microesferas de sílice y de un dominio (fase L'_2 de etil palmitato) sin crecer, es decir, a una Π y T constantes. Como no hay crecimiento del dominio, no esperamos ningún flujo debido al transporte de materia de la fase LE a la fase L'_2 , por lo que no debe haber un acercamiento de la microesfera al dominio debida a este flujo o al crecimiento. Si la microesfera tiene una carga notoria, tendríamos una interacción dipolar eléctrica atractiva entre la partícula y el dominio [18]. Sin embargo, nuestros experimentos con microesferas de sílice muestran que la posición de las partículas no se ve afectada por la presencia de un dominio cuando este no crece (salvo por el movimiento browniano que presentan las microesferas). Las figuras 34, 35 y 36 muestran este resultado. La posición se ha medido desde un sistema de referencia fijo en el laboratorio por 5 segundos; la trayectoria de las microesferas a distintas distancias del dominio (10 μm , 20 μm , 25 μm , 50 μm) es el resultado del movimiento total de la subfase fluida y nunca se cruza con la trayectoria del dominio. Ambas trayectorias son básicamente paralelas entre sí y la distancia dominio-microesfera se mantiene básicamente constante, lo que nos dice que la partícula no se aproxima al dominio en ningún momento y ambas trayectorias siguen el movimiento de la subfase fluida únicamente, salvo por variaciones debidas al movimiento browniano en el caso de las microesferas y la precisión en la medida de posición del dominio ($\pm 0.7 \mu\text{m}$). Esto nos dice que la interacción dipolar eléctrica no es un factor a considerar durante la interacción entre monocapas y microesferas durante el crecimiento de dominios.

La figura 34 muestra las posiciones de una microesfera y un dominio a $T=20.6 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\Pi=10.6 \text{ dinas/cm}$; el dominio no está creciendo. Ambas posiciones (dominio y microesfera) se mantienen a una distancia promedio de 5.95 μm pero la partícula no es atraída hacia el dominio, sólo permanece en intenso movimiento browniano junto al dominio.

La figura 35 muestra otra microesfera cercana a un dominio (sin crecimiento). Ambas posiciones se mantienen por 5 segundos a una distancia promedio de 40.95 μm .

La microesfera no se aproxima al dominio pues sus trayectorias no tienden a acercarse y la distancia promedio se mantiene. La microesfera presenta intenso movimiento browniano. Por lo tanto, no observamos interacción atractiva entre el dominio y la partícula a esta distancia cuando el dominio no se encuentra creciendo.

Finalmente la figura 36 muestra que no hay interacción de la dos microesferas con el dominio (sin crecimiento). Las trayectorias se mantienen básicamente a la misma distancia promedio y paralelas. La microesfera 1 marcada por un punto negro en la gráfica se mantiene a una distancia promedio de $47.62 \mu\text{m}$ del dominio y la microesfera 2 marcada por un punto azul se mantiene a una distancia promedio de $29.01 \mu\text{m}$ del dominio, ambas medidas por 5 segundos y presentado movimiento browniano. La distancia entre las microesferas se mantiene en un promedio de $18.75 \mu\text{m}$. No se observa un acercamiento de microesferas al dominio a estas distancias, por lo que una interacción dipolar eléctrica es despreciable. Este experimento nos lleva a que las microesferas de sílice son adecuadas para realizar un mapeo hidrodinámico durante el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir.

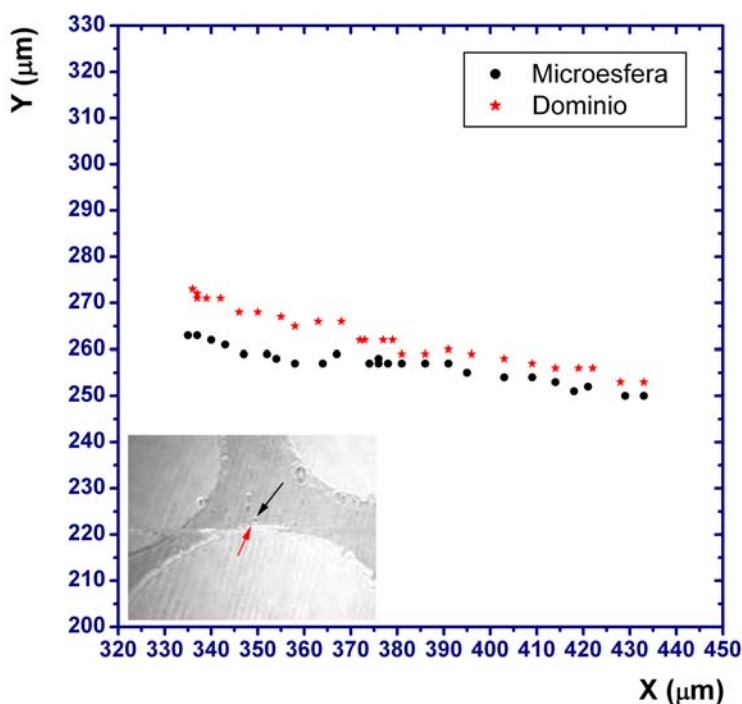


Fig. 34. Mapeo de posición de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L'_2 etil palmitato sin crecimiento (estrellas rojas en la gráfica), a temperatura $T= 20.6^\circ\text{C}$ y presión lateral $\Pi=10.6$ dinas/cm constantes. Las posiciones se midieron por 5 segundos. La flecha roja indica la posición del dominio y la flecha negra la posición de la microesfera en la imagen.

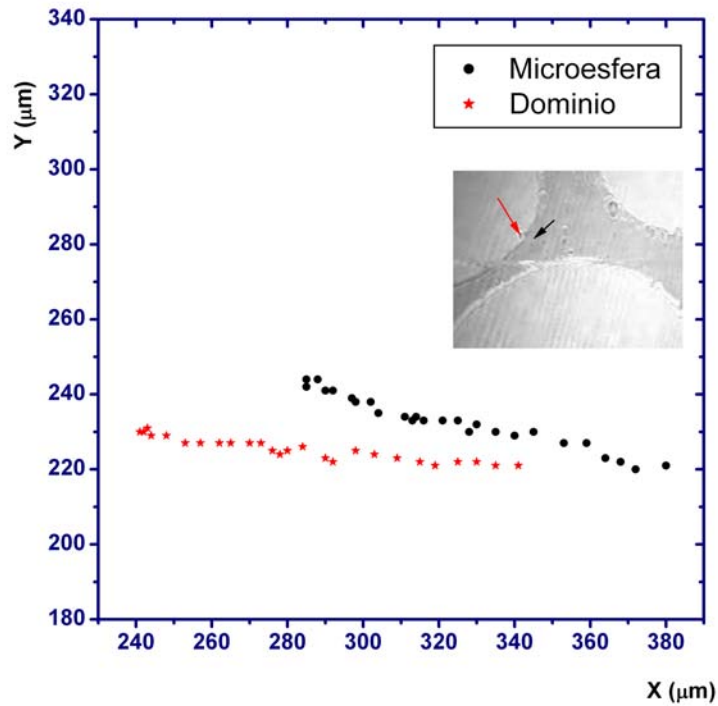


Fig. 35. Mapeo de posición de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L_2 etil palmitato sin crecimiento (estrellas rojas en la gráfica), a temperatura $T=20.6^\circ\text{C}$ y presión lateral $\Pi=10.6$ dinas/cm constantes. Las posiciones se midieron por 5 segundos. La flecha roja indica la posición del dominio y la flecha negra la posición de la microesfera en la imagen.

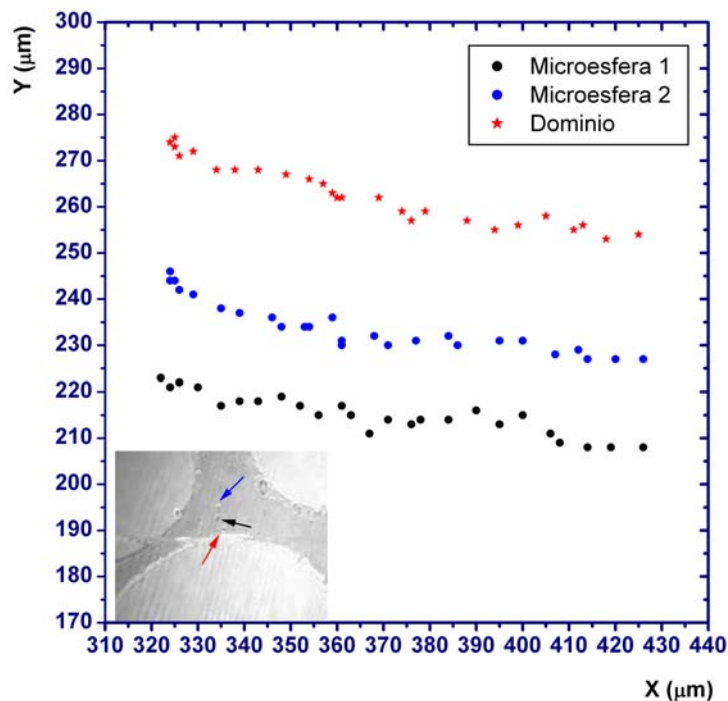


Fig. 36. Mapeo de posición de dos microsferas de sílice (puntos negros y azules en la gráfica) y un dominio L_2 etil palmitato sin crecimiento (estrellas rojas en la gráfica), a temperatura $T=20.6^\circ\text{C}$ y presión lateral $\Pi=10.6$ dinas/cm constantes. Las posiciones se midieron por 5 segundos. La flecha roja indica la posición del dominio y la flecha negra y azul las posiciones de las microsferas en la imagen.

5.2.3 Resultados del mapeo hidrodinámico con microesferas de sílice durante el crecimiento de dominios L'_2 de la monocapa etil palmitato.

Sistema de referencia fijo en el laboratorio

Las posiciones y velocidades para los experimentos realizados con la monocapa etil palmitato y microesferas de sílice se han graficado desde el sistema de referencia fijo (como lo muestran las figuras 37, 38, 39, 40 y 41), donde se presentan las trayectorias de la microesfera cercana al dominio, del dominio y de una microesfera lo suficientemente lejana de los dominios en crecimiento para ser tomada como referencia del movimiento total del sistema en la subfase fluida (aproximadamente alejada a más de $100 \mu\text{m}$ del dominio). A continuación se presentan estos resultados.

En la figura 37 se muestra la trayectoria y la velocidad de una microesfera de sílice cuando la punta del dominio (señalada por la flecha roja en la imagen y por estrellas rojas en la gráfica) crece hacia ella. La microesfera tomada como referencia (representada por una flecha verde en la imagen y por una marca verde en la gráfica) se encuentra a una distancia promedio de $194.7 \mu\text{m}$ del dominio y no sufre influencia alguna por el crecimiento, así que su trayectoria representa el movimiento del sistema total y se considera que su movimiento browniano es despreciable para la velocidad que lleva en su trayectoria. Vemos que la trayectoria de la microesfera no sigue exactamente la trayectoria de la referencia, sino que se desvía y se dirige hacia el dominio (la trayectoria del dominio se intercepta con la trayectoria de la microesfera). Esto significa que la microesfera sufre alguna influencia durante el crecimiento del dominio que la desplaza hacia la monocapa. Si la microesfera siguiera la misma trayectoria que la de referencia, y la trayectoria del dominio se interceptara, pensaríamos que el dominio está creciendo y simplemente la microesfera es alcanzada por la punta del dominio sin afectar su desplazamiento. Sin embargo, el vector promedio de velocidad de la microesfera es $(-104.6 \mu\text{m/s}, -19.5 \mu\text{m/s})$, mientras que el de la referencia es $(-110.2 \mu\text{m/s}, -17.5 \mu\text{m/s})$, por lo que su trayectoria es distinta (Figura 37 b). La microesfera parece desplazarse en un flujo generado durante el crecimiento del dominio que la lleva hacia su punta (en este ejemplo). La figura 37 (b) muestra una comparación entre las trayectorias de la referencia y la microesfera cercana al dominio. Las trayectorias de la referencia y la microesfera aparentemente se desvían una con respecto a la otra a partir del punto negro 5, contando desde del inicio i , de la trayectoria de la

microesfera de sílice cercana al dominio. Esto nos diría que la microesfera siente la influencia del crecimiento a una distancia aproximada de $21.7 \mu\text{m}$ del dominio (Apéndice 1). Si embargo este cálculo es aproximado.

La figura 38 muestra un resultado similar para otra microesfera de sílice. En este caso la referencia se encuentra a una distancia promedio de $118.03 \mu\text{m}$ del dominio, por lo que no siente influencia alguna por el crecimiento del dominio. La trayectoria de la microesfera difiere nuevamente de la trayectoria de la referencia pues sus vectores promedio de velocidad no coinciden: $(-109.4 \mu\text{m/s}, 23.1 \mu\text{m/s})$ para la microesfera y $(-109.1 \mu\text{m/s}, 19.1 \mu\text{m/s})$ para la referencia. Esto nos dice que la velocidad de la microesfera siente la influencia del dominio y esto provoca que se desvíe hacia él (fig. 38 (b)) y aunque este cambio en el vector de velocidad no es grande (varía en $0.3 \mu\text{m/s}$ en el eje X y en $4 \mu\text{m/s}$ en el eje Y), tampoco es producto del error de medida en ambas componentes ($0.7 \mu\text{m}$). La trayectoria de la microesfera de sílice cercana al dominio aparentemente se comienza a desviar de la trayectoria de la referencia a partir del punto negro 6 en la fig. 38 (b) (contado desde el inicio *i* en las posiciones de la microesfera). Este punto se encuentra a una distancia de $23.7 \mu\text{m}$ del dominio, por lo que consideramos que la influencia del flujo generado por el crecimiento se presenta aproximadamente a esta distancia (fig. 38).

Similares resultados se observan en las figuras 39, 40 y 41. La tabla 2 muestra los cálculos de distancias aproximadas en las cuales las microesferas sufren una influencia notoria que las desvía hacia el dominio y presentan una diferencia con la trayectoria de la microesfera referencia. La desviación de trayectoria se representa con la diferencia entre el vector de velocidad promedio de la microesfera cercana al dominio y el vector de velocidad promedio de la microesfera de referencia. Se ha calculado en cada caso la distancia promedio de la referencia a la punta del dominio para considerar que esta no es afectada por el crecimiento de dominios.

Analizando la tabla 2, podemos decir que en los cinco casos mostrados, las microesferas modifican su trayectoria notoriamente cuando la punta del dominio crece aproximándose a ellas, y que esta trayectoria en todos los casos se desvía dirigiéndose hacia el dominio. La distancia promedio a la que se desvían es $28.8 \mu\text{m}$, que representaría el orden de distancia de la zona de influencia en nuestros resultados. En la tabla 3 presentamos los datos de la rapidez promedio de la microesfera (V_{m-l}), el dominio (V_{d-l}) y la referencia (V_{r-l}), todos con respecto al sistema de referencia fijo en el laboratorio, para diez microesferas medidas (las primeras cinco corresponden al orden

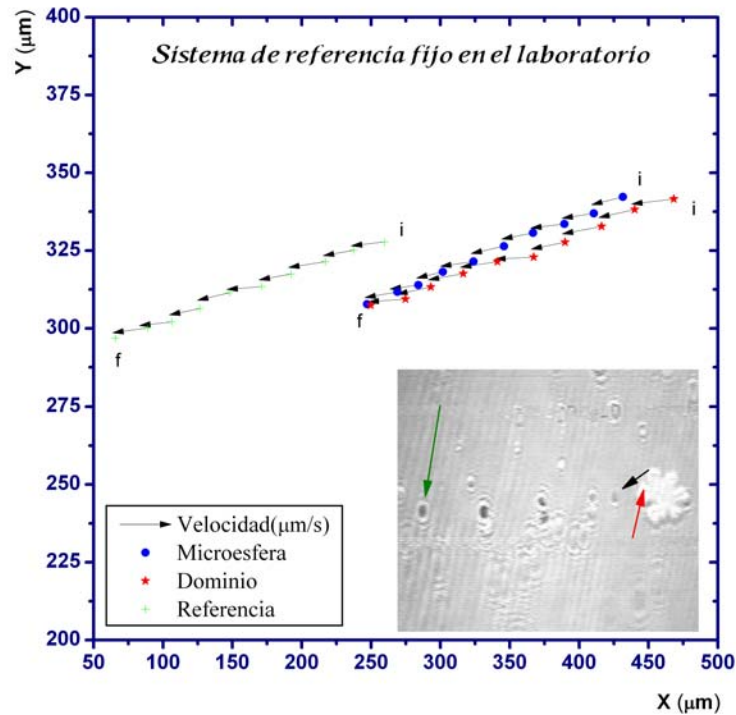
de las cinco figuras anteriores). $\Delta\Pi$ representa la sobresaturación de la monocapa. Calculamos también la rapidez promedio de acercamiento entre el dominio y la microesfera (V_{m-d}), la aceleración promedio (a_m) y el vector de aceleración promedio (\vec{a}_m) de la microesfera (apéndice).

Tabla 2. Medidas del vector de velocidad promedio para las microesferas y las microesferas referencia durante el crecimiento de dominios en ML's. Cálculo aproximado de la distancia de influencia donde la microesfera es afectada por el crecimiento del dominio y distancia de la referencia al dominio (para comprobar que esta está lo suficientemente alejada como para no sufrir su influencia).

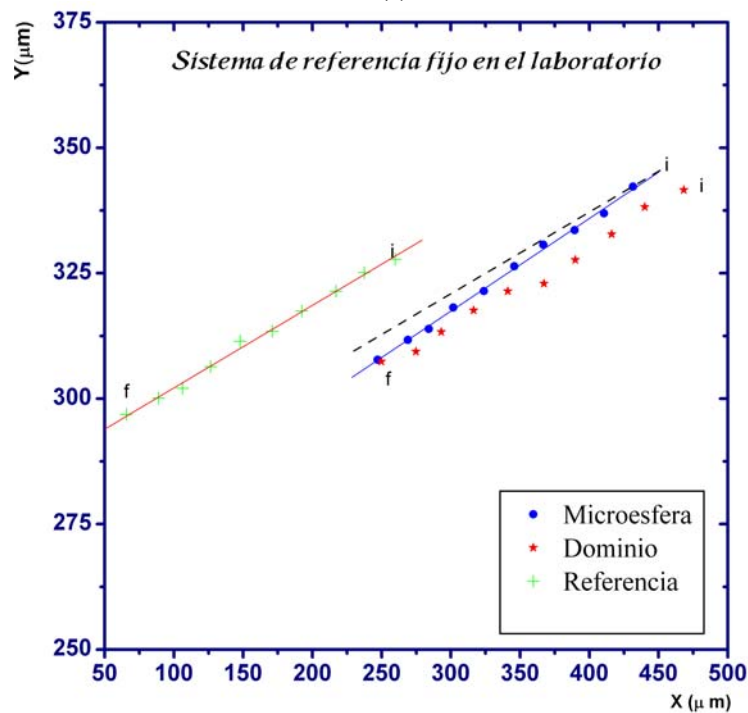
Microesfera de sílice	Vector de velocidad promedio Microesfera ($\mu\text{m/s}$)	Vector de velocidad promedio Referencia ($\mu\text{m/s}$)	Distancia aproximada de influencia debida al crecimiento del dominio (μm)	Distancia promedio de la referencia a la punta del dominio (μm)
Fig. 37	(-104.6, -19.5)	(-110.2, -17.5)	21.7	194.7
Fig. 38	(-109.4 , 23.0)	(-109.1 , 19.1)	23.7	118.0
Fig. 39	(67.3 , 38.0)	(65.9 , 40.9)	35.4	96.7
Fig. 40	(-37.6 , -0.7)	(-31.6 , 0.4)	19.5	305.2
Fig. 41	(13.0 , 1.4)	(11.5 , 3.5)	43.4	107.5

Tabla 3. Diez microesferas medidas con respecto al sistema de referencia fijo en el laboratorio (las primeras cinco corresponden a las gráficas 4-8). Rapidez promedio de la microesfera (V_{m-l}) y rapidez promedio de la referencia (V_{r-l}) durante el crecimiento de dominios en ML's con respecto al sistema de referencia fijo en el laboratorio. La rapidez promedio del dominio está representada por V_{d-l} , también con respecto al sistema de referencia fijo en el laboratorio. Se calculó también la rapidez promedio de acercamiento entre el dominio y la microesfera (V_{m-d}), la aceleración promedio (a_m) y el vector de aceleración promedio (\vec{a}_m) de la microesfera (apéndice). $\Delta\Pi$ representa la sobresaturación.

Microesfera	V_{m-l} ($\mu\text{m/s}$)	V_{d-l} ($\mu\text{m/s}$)	V_{r-l} ($\mu\text{m/s}$)	V_{m-d} ($\mu\text{m/s}$)	a_m ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	\vec{a}_m ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	$\Delta\Pi$ (dinas/cm)
1	106.5	125.6	111.7	21.6	57.1	(-2.7, 4.2)	0
2	111.9	113.9	111.0	17.1	52.0	(2.7,-1.3)	0
3	78.5	86.6	77.5	31.0	232.8	(37.9,-94.0)	1.7
4	37.8	39.5	32.1	12.0	32.5	(2.2,-1.6)	0
5	16.0	11.9	15.2	14.8	63.6	(4.1, 0.5)	2
6	32.3	36.6	31.2	9.9	45.5	(5.0, 6.6)	0
7	64.4	59.2	58.9	25.1	114.8	(-16.3,51.0)	1.7
8	33.8	42.2	31.7	17.0	37.5	(3.4,-1.7)	0
9	28.7	35.4	27.6	17.3	56.0	(-1.3, 1.0)	0
10	16.9	8.6	13.2	13.4	56.7	(7.9,-2.5)	2

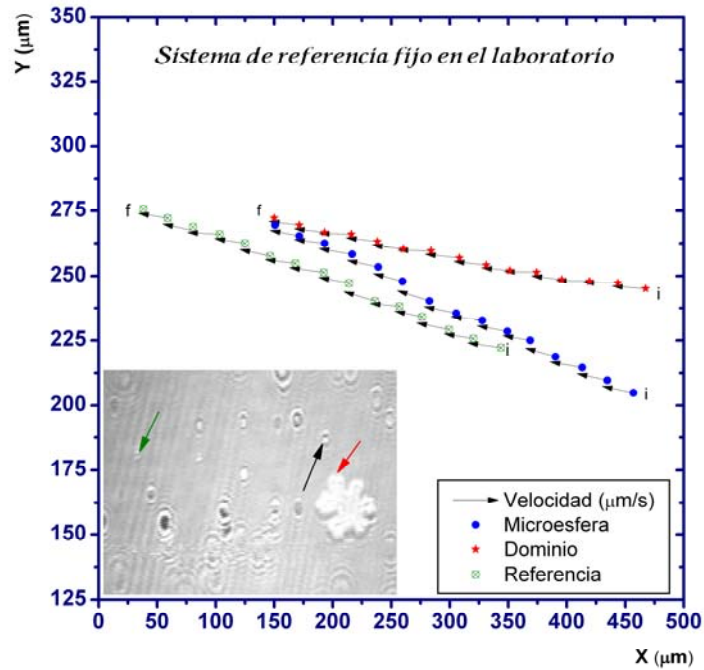


(a)

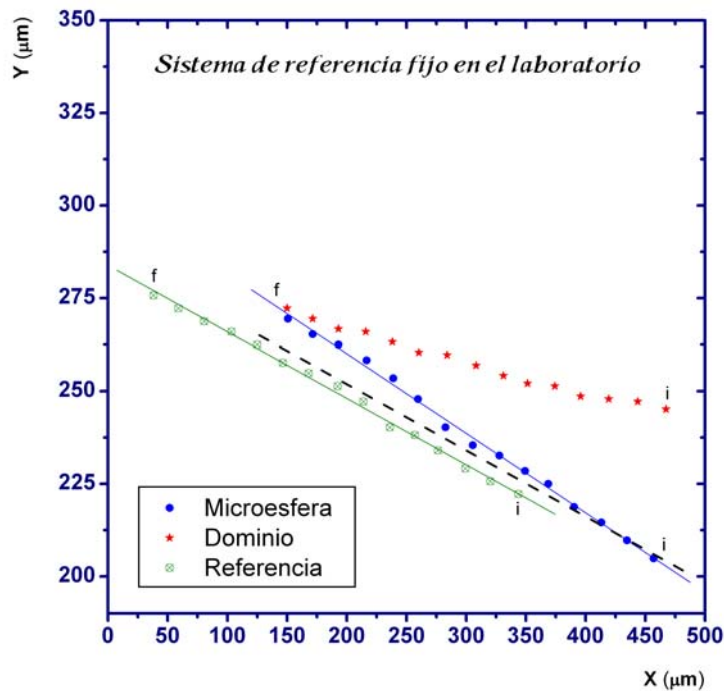


(b)

Fig. 37. (a) Mapeo de la velocidad (flechas negras) y las posiciones de una microesfera de sílice (puntos azules en la gráfica) y un dominio L_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica), a temperatura $T=21^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las marcas verdes representan una microesfera alejada del dominio tomada como referencia del desplazamiento total del sistema en la subfase fluida. i = inicio de la trayectoria, f = fin de la trayectoria. Las posiciones se midieron por 3 segundos. En la imagen de la esquina inferior derecha, la flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera, y la flecha verde la posición de la referencia. (b) Comparación entre la trayectoria de la microesfera cercana al dominio y la microesfera referencia. La trayectoria verde es la seguida por la referencia. La trayectoria punteada es idéntica a la trayectoria de la referencia y tiene el fin de hacer una comparación visual entre esta y la trayectoria seguida por la microesfera cercana al dominio (marcada en azul). Las trayectorias se han ajustado con Origin 7 SR1 (OriginLab Corporation).

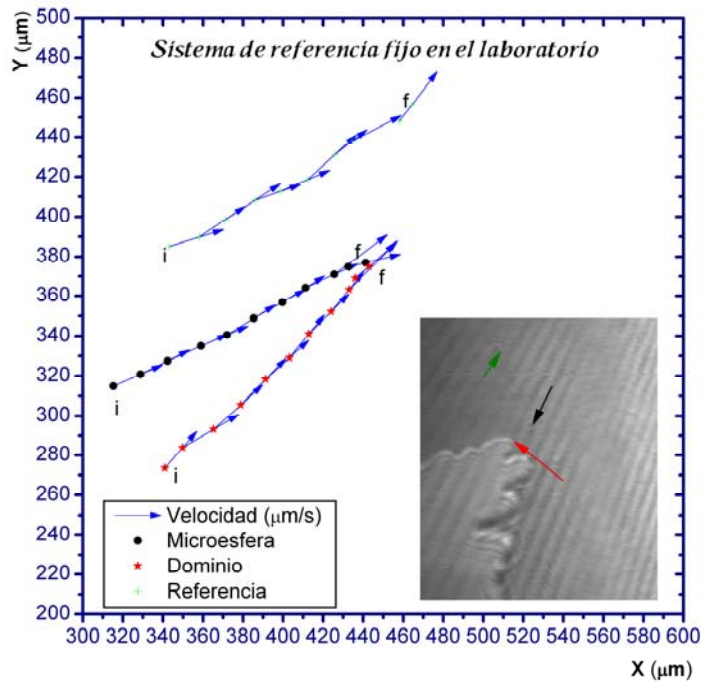


(a)

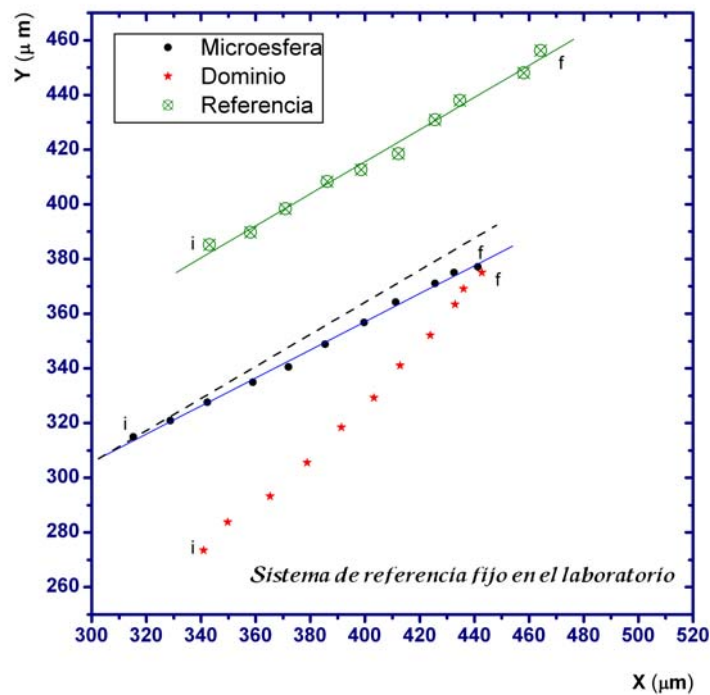


(b)

Fig. 38. (a) Mapeo de la velocidad (flechas negras) y las posiciones de una microesfera de sílice (puntos azules en la gráfica) y un dominio L_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica), a temperatura $T=21^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las marcas verdes representan una microesfera alejada del dominio tomada como referencia del desplazamiento total del sistema en la subfase fluida. i = inicio de la trayectoria, f = fin de la trayectoria. Las posiciones se midieron por 3 segundos. En la imagen de la esquina inferior izquierda, la flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera, y la flecha verde la posición de la referencia. (b) Comparación entre la trayectoria de la microesfera cercana al dominio y la microesfera referencia. La trayectoria verde es la seguida por la referencia. La trayectoria punteada es idéntica a la trayectoria de la referencia y tiene el fin de hacer una comparación visual entre esta y la trayectoria seguida por la microesfera cercana al dominio (marcada en azul). Las trayectorias se han ajustado con Origin 7 SR1 (OriginLab Corporation).

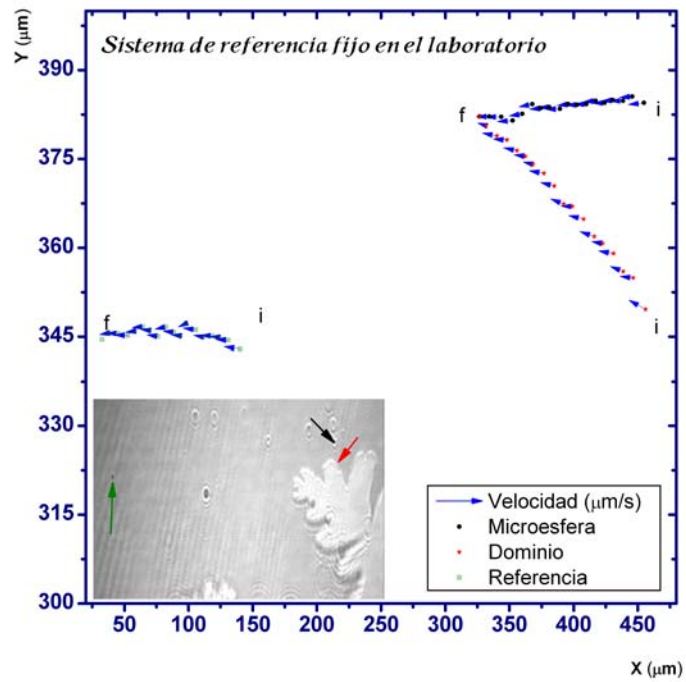


(a)

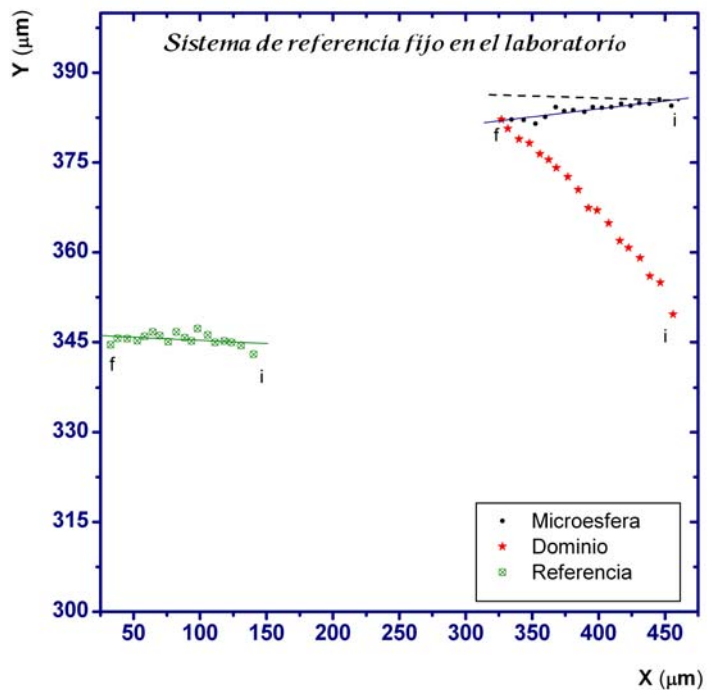


(b)

Fig. 39. (a) Mapeo de la velocidad (flechas azules) y las posiciones de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L'_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica), a temperatura $T=19^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las marcas verdes representan una microesfera alejada del dominio tomada como referencia del desplazamiento total del sistema en la subfase fluida. i = inicio de la trayectoria, f = fin de la trayectoria. Las posiciones se midieron por 3 segundos. En la imagen de la esquina inferior izquierda, la flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera, y la flecha verde la posición de la referencia. (b) Comparación entre la trayectoria de la microesfera cercana al dominio y la microesfera referencia. La trayectoria verde es la seguida por la referencia. La trayectoria punteada es idéntica a la trayectoria de la referencia y tiene el fin de hacer una comparación visual entre esta y la trayectoria seguida por la microesfera cercana al dominio (marcada en azul). Las trayectorias se han ajustado con Origin 7 SR1 (OriginLab Corporation).



(a)



(b)

Fig. 40. (a) Mapeo de la velocidad (flechas azules) y las posiciones de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica), a temperatura $T=21^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las marcas verdes representan una microesfera alejada del dominio tomada como referencia del desplazamiento total del sistema en la subfase fluida. i = inicio de la trayectoria, f = fin de la trayectoria. Las posiciones se midieron por 3 segundos. En la imagen de la esquina inferior izquierda, la flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera, y la flecha verde la posición de la referencia. (b) Comparación entre la trayectoria de la microesfera cercana al dominio y la microesfera referencia. La trayectoria verde es la seguida por la referencia. La trayectoria punteada es idéntica a la trayectoria de la referencia y tiene el fin de hacer una comparación visual entre esta y la trayectoria seguida por la microesfera cercana al dominio (marcada en azul). Las trayectorias se han ajustado con Origin 7 SR1 (OriginLab Corporation)

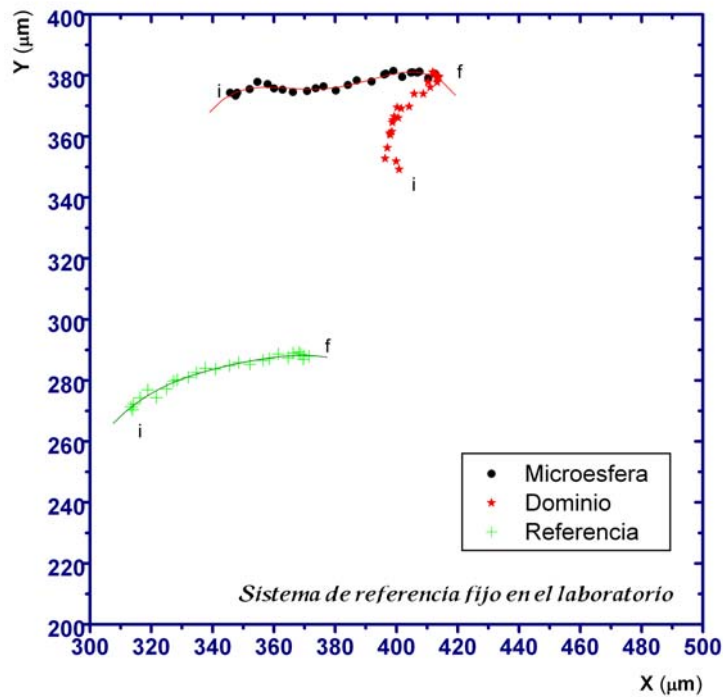
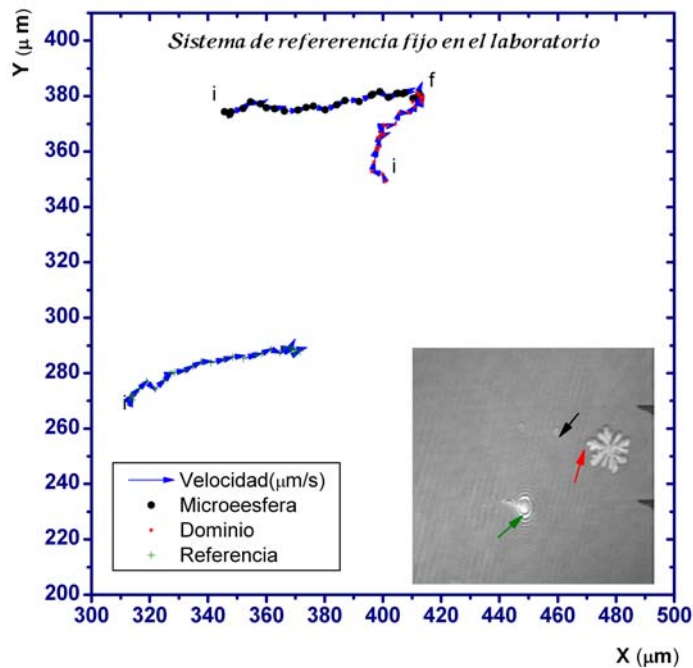


Fig. 41. (a) Mapeo de la velocidad (flechas azules) y las posiciones de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica), a temperatura $T=21.6^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las marcas verdes representan una microesfera alejada del dominio tomada como referencia del desplazamiento total del sistema en la subfase fluida. i = inicio de la trayectoria, f = fin de la trayectoria. Las posiciones se midieron por 3 segundos. En la imagen de la esquina inferior izquierda, la flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera, y la flecha verde la posición de la referencia. (b) Comparación entre la trayectoria de la microesfera cercana al dominio y la microesfera referencia. La trayectoria verde es la seguida por la referencia y se puede comparar con la trayectoria seguida por la microesfera cercana al dominio (marcada en azul). Las trayectorias se han ajustado con Origin 7 SR1 (OriginLab Corporation).

Las velocidades promedio difieren en los diez casos porque esta velocidad realmente no puede ser representativa del desplazamiento real que sufre la microesfera a causa del crecimiento del dominio. Como la medida se ha hecho desde un sistema de referencia fijo, las velocidades están afectadas por el desplazamiento global de la monocapa y su rapidez promedio no nos da información sobre el flujo generado durante el crecimiento de dominios. Con la aceleración pasa lo mismo, la aceleración vectorial de la microesfera es producto del cambio en la velocidad del sistema total, la velocidad del desplazamiento de la microesfera debido al crecimiento del dominio y el movimiento browniano, por tanto, no es claro que se pueda obtener información representativa de ella acerca del flujo generado durante el crecimiento de dominios. Si la velocidad promedio de una microesfera está en dirección del dominio, el vector de aceleración promedio puede ser el resultado del cambio entre la velocidad promedio de la referencia y la velocidad promedio de la microesfera, pero considerando que hay movimiento browniano, pueden haber cambios en la dirección de la aceleración.

En los diez casos mostrados se presenta un acercamiento de la microesfera al dominio y una desviación de la trayectoria de la microesfera con respecto a la referencia. No en todos los casos se ha podido determinar la distancia que representa la zona de influencia debido a que algunas de las microesferas ya estaban en la zona de influencia dirigiéndose hacia el dominio cuando se tomó la medida, o a que las trayectorias que siguen no permiten decidir aproximadamente en que momento se desvía la trayectoria de la microesfera de la trayectoria referencia.

Ante los problemas que representa tomar las medidas en este sistema de referencia hemos decidido tomar los mismos resultados pero desde un sistema de referencia montado en la trayectoria de la microesfera referencia, a fin de descontar el movimiento global de la monocapa y obtener las trayectorias del dominio y la microesfera, esperando observar la zona de influencia durante el crecimiento de dominio L'_2 en etil palmitato.

Sistema de referencia en la monocapa:

A continuación presentamos los resultados del mapeo de posiciones para las microesferas graficadas anteriormente, esta vez medidas desde la posición de la trayectoria referencia. Las figuras 42, 43, 44, 45 y 46 muestran esto.

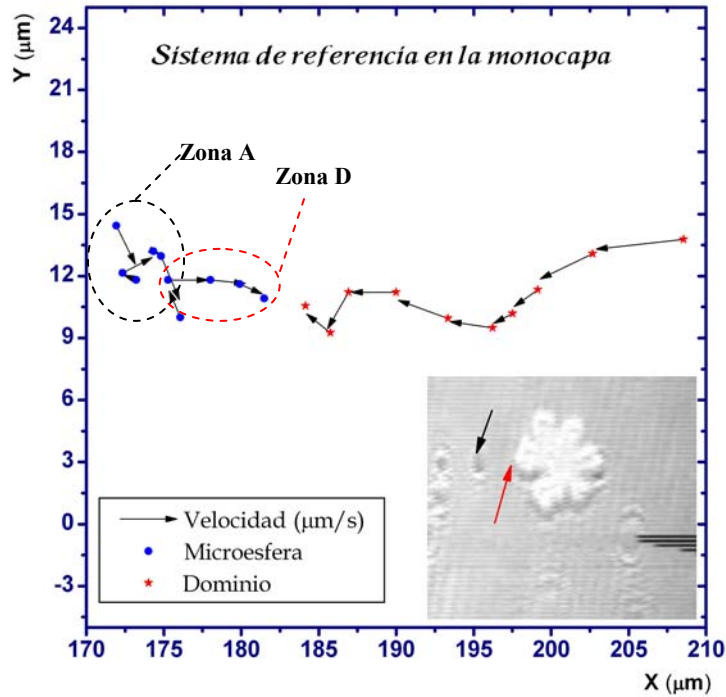


Fig. 42. Mapeo de posición y velocidad (flechas negras) de una microesfera de sílice (puntos azules en la gráfica) y un dominio L'_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica) medidos desde la trayectoria de la microesfera referencia, a temperatura $T=21^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las posiciones se midieron por 3 segundos. En la imagen, la flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera. i = inicio de la trayectoria, f = fin de la trayectoria. **Zona A** (marcas negras): Zona de menor influencia y movimiento browniano. **Zona D** (marcas rojas): Zona de mayor influencia marcada por una dirección más definida de la velocidad durante el crecimiento del dominio.

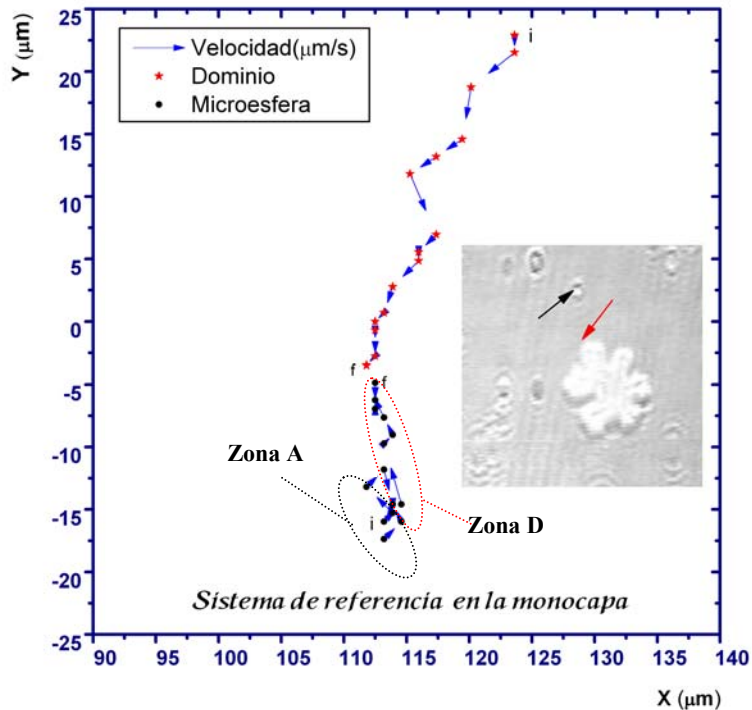


Fig. 43. Mapeo de posición y velocidad (flechas azules) de una microesfera de sílice (puntos azules en la gráfica) y un dominio L'_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica) medidos desde la trayectoria de la microesfera referencia, a temperatura $T=21^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las posiciones se midieron por 3 segundos. La flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera. i = inicio de la trayectoria, f = fin de la trayectoria. **Zona A** (marcas negras): Zona de menor influencia y movimiento browniano. **Zona D** (marcas rojas): Zona de mayor influencia marcada por una dirección más definida de la velocidad durante el crecimiento del dominio.

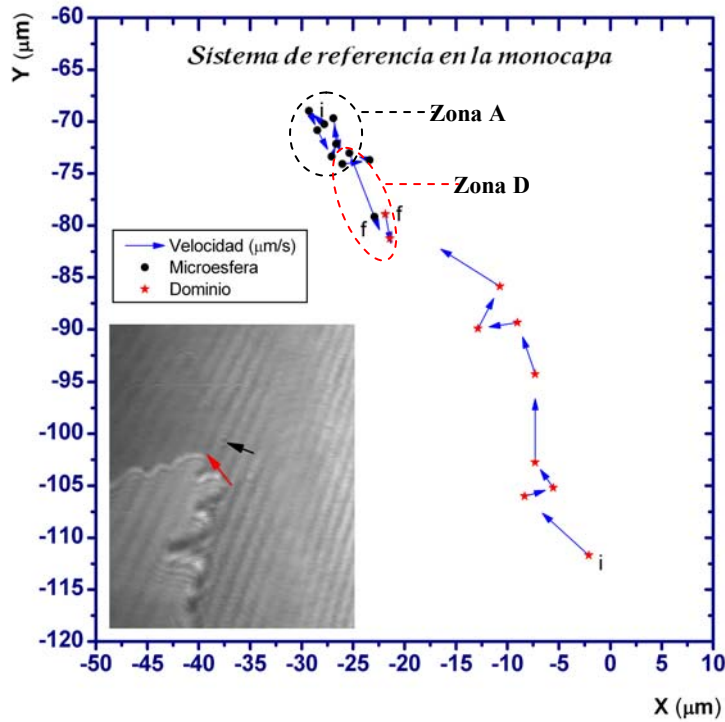


Fig. 44. Mapeo de posición y velocidad (flechas azules) de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L'_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica) medidos desde la trayectoria de la microesfera referencia, a temperatura $T=19^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua pura. Las posiciones se midieron por 3 segundos. La flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera. i = inicio de la trayectoria, f = fin de la trayectoria. **Zona A** (marcas negras): Zona de menor influencia y movimiento browniano. **Zona D** (marcas rojas): Zona de mayor influencia marcada por una dirección más definida de la velocidad durante el crecimiento del dominio.

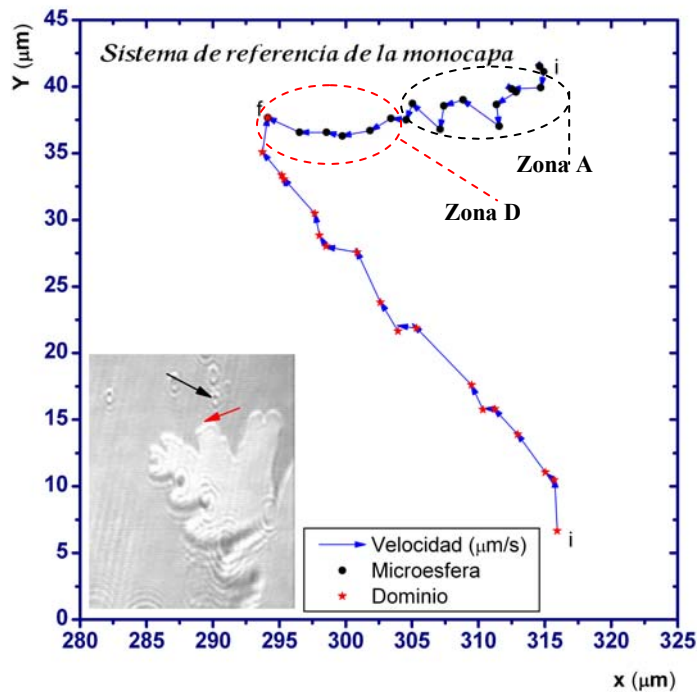


Fig. 45. Mapeo de posición y velocidad (flechas azules) de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L'_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica) medidos desde la trayectoria de la microesfera referencia, a temperatura $T=21^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las posiciones se midieron por 3 segundos. La flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera. i = inicio de la trayectoria, f = fin de la trayectoria. **Zona A** (marcas negras): Zona de menor influencia y movimiento browniano. **Zona D** (marcas rojas): Zona de mayor influencia marcada por una dirección más definida de la velocidad durante el crecimiento del dominio.

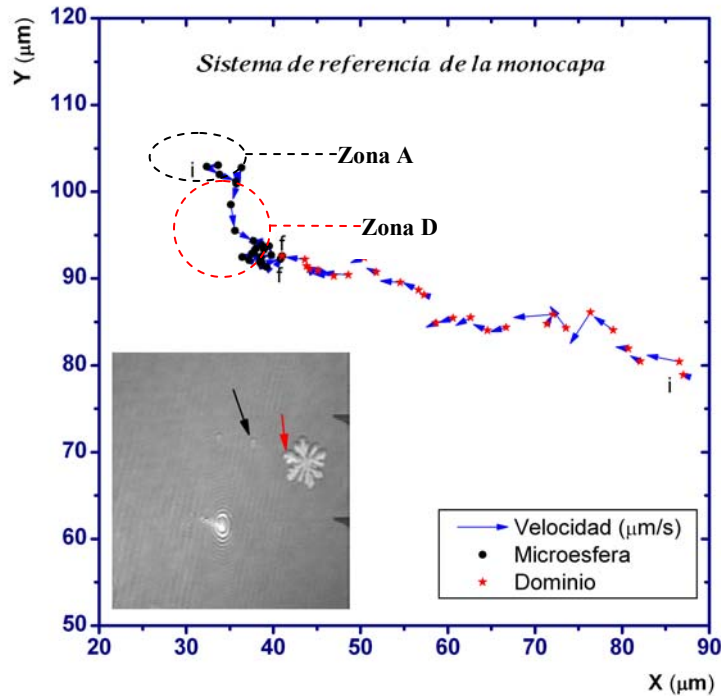


Fig. 46. Mapeo de posición y velocidad (flechas azules) de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica) medidos desde la trayectoria de la microesfera referencia, a temperatura $T=21.6^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las posiciones se midieron por 3 segundos. La flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera. i = inicio de la trayectoria, f = fin de la trayectoria. **Zona A** (marcas negras): Zona de menor influencia y movimiento browniano. **Zona D** (marcas rojas): Zona de mayor influencia marcada por una dirección más definida de la velocidad durante el crecimiento del dominio.

En estos cinco casos típicos de flujos durante el crecimiento de dominios podemos notar dos cosas: primero, las microesferas se desplazan hacia los dominios en crecimiento en todo los casos; segundo, podemos notar una zona de mayor influencia durante el crecimiento del dominio donde la microesfera sufre un “jalón” marcado por dirección de la velocidad más definida hacia el dominio en crecimiento y no por el movimiento browniano de pequeños pasos (Zona B en las figuras 42, 43, 44, 45 y 46).

En la tabla 4 hemos colocado los vectores de velocidad promedio de la microesfera (\bar{v}_m) y la distancia aproximada de la zona de influencia vista desde este sistema de referencia en cada caso (distancia del dominio a la microesfera). También hemos calculado la rapidez promedio del desplazamiento de las microesferas a lo largo de la trayectoria hacia el dominio (V_m) y la rapidez promedio de crecimiento del dominio (V_d). Comparando los vectores de velocidad promedio con las gráficas, observamos que en todos los casos la trayectoria de las microesferas está dirigida en promedio hacia el dominio, por lo que podemos decir que hay un flujo que desplaza las partículas cuando el dominio crece. Este desplazamiento no es producto de la carga

como lo demostramos antes y por tanto se debe únicamente al crecimiento de dominios L'_2 en la fase LE del etil palmitato.

Tabla 4. Datos del vector de velocidad promedio (\bar{v}_m), la rapidez promedio de las microesferas (V_m), la velocidad promedio de crecimiento del dominio (V_d) y la distancia aproximada de la zona de influencia (distancia del dominio a la microesfera donde el crecimiento del dominio provoca un desplazamiento dirigido de la microesfera hacia la interfase) vistos desde el sistema de referencia montado en el punto referencia de la monocapa en cada caso.

Microesfera	\bar{v}_m ($\mu\text{m/s}$)	V_m ($\mu\text{m/s}$)	V_d ($\mu\text{m/s}$)	Distancia de la zona de influencia medida desde la intercara del dominio
1	(5.6,-2.0)	10.4	15.5	14.7
2	(-0.2,4.0)	10.5	13.2	21.7
3	(3.9,-7.3)	16.8	27.7	17.6
4	(-6.0, -1.1)	8.7	12.2	35.0
5	(1.5, -2.1)	6.9	12.2	46.4

La rapidez promedio con la que se acercan las microesferas al dominio se obtuvo para cinco casos adicionales a los mencionados antes (es decir, en total, para las diez microesferas medidas en el sistema de referencia fijo en el laboratorio). El orden de rapidez promedio de acercamiento de una microesfera a un dominio en crecimiento calculado, tomando estos diez casos, es aproximadamente de $10.6 \mu\text{m/s}$. El orden de magnitud de la velocidad para las microesferas medidas en una subfase con glicerina está entre $6-11 \mu\text{m/s}$, y cuando la subfase no tiene glicerina medimos que este orden crecía entre $10-25 \mu\text{m/s}$, así que el cambio no es demasiado grande y tenemos una estimación de la magnitud de la velocidad de acercamiento para las microesferas. Este dato es muy importante, pues no se tenía idea de su magnitud.

Podemos observar en las figuras que las microesferas parecen presentar movimiento browniano, pero el flujo generado durante el crecimiento de dominios las desplaza en la dirección del dominio. A cierta distancia del dominio, en cada trayectoria de la microesfera, se observa un claro “jalón” donde el movimiento browniano está fuertemente dirigido hacia el dominio y la velocidad se encuentra también en una dirección más definida hacia la intercara LE - L'_2 . La distancia promedio de esta zona

de influencia donde la partícula sufre un jalón es $26.4 \mu\text{m}$. Este es otro dato experimental muy importante pues no se tenía idea de la magnitud de esta distancia.

No en todos los casos se nota fácilmente este “jalón” característico para las 5 microesferas adicionales que hemos medido. Aunque en todos los casos existe un desplazamiento de la microesfera al dominio y este desplazamiento está marcado por un movimiento browniano que siente la influencia del flujo en una dirección, no hay un claro “jalón” dominante (figura 47). Sin embargo, debe existir un perfil de velocidades en la intercara del dominio en crecimiento que haga que el flujo generado sea mayor en una dirección que en otra, debido a la inestabilidad intrínseca resultado de la competencia entre la difusión y la fuerza capilar. Si este perfil de velocidades cambia en la intercara esperamos que el “jalón” sea más intenso o menos intenso dependiendo de la posición de la microesfera con respecto al dominio en el momento en el que crece el una punta del dominio hacia ella.

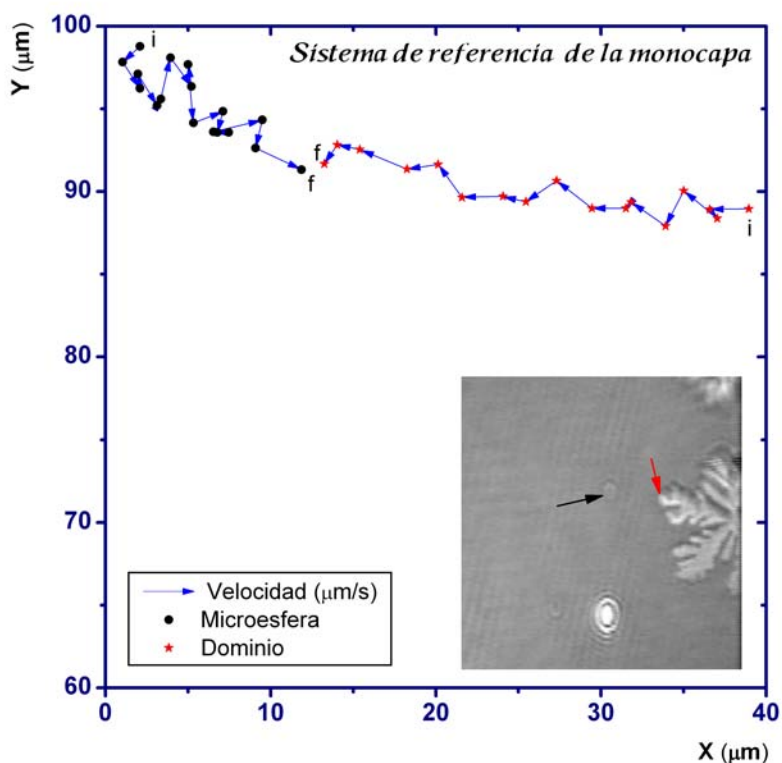


Fig. 47. Mapeo de posición y velocidad (flechas azules) de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica) medidos desde el sistema de referencia de la monocapa, a temperatura $T=21.6^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las posiciones se midieron por 3 segundos. La flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera. **i**= inicio de la trayectoria, **f**= fin de la trayectoria.

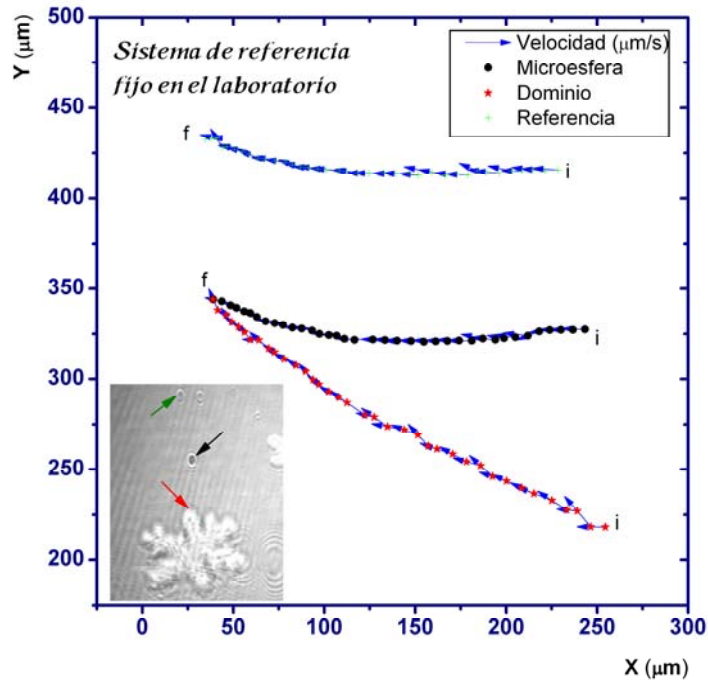


Fig. 48. Mapeo de posición y velocidad (flechas azules) de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L'_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica), a temperatura $T=21^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las marcas verdes representan una microesfera alejada de los dominios tomadas como referencia del desplazamiento total del sistema en la subfase fluida. Las posiciones se midieron por 3 segundos. En la imagen, la flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera, y la flecha verde la posición de la referencia. Sistema de referencia fijo en el laboratorio.

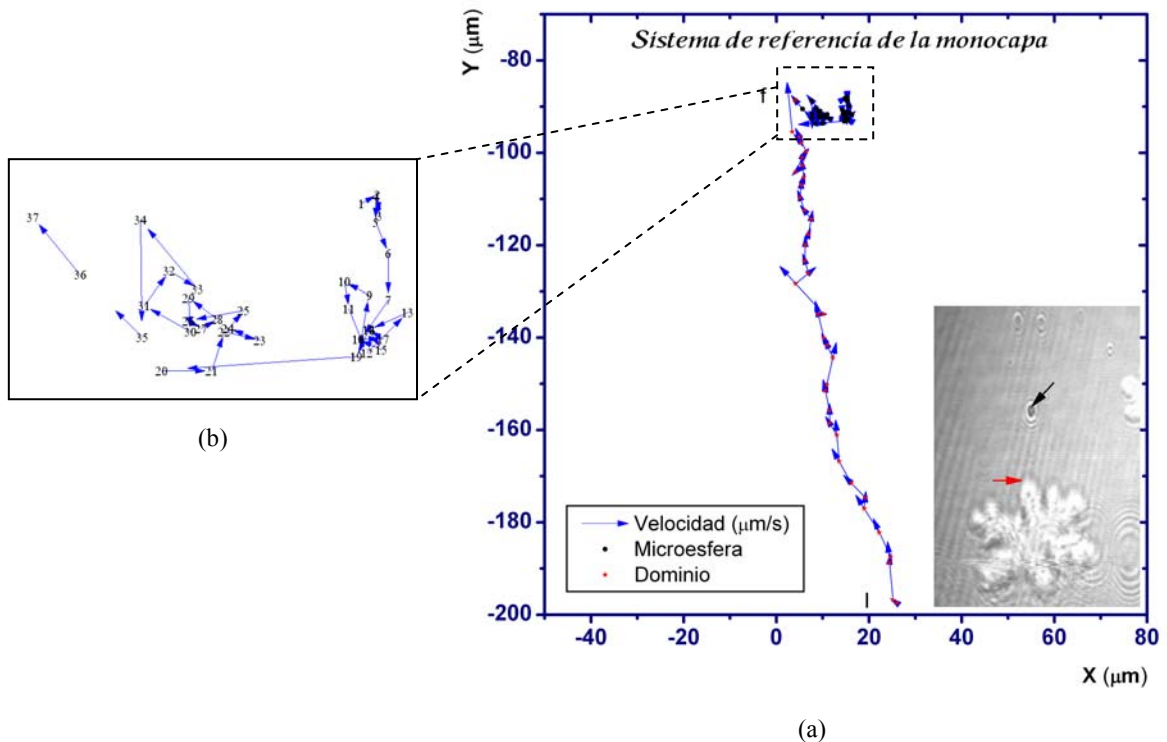


Fig. 49. (a) Mapeo de posición y velocidad (flechas azules) de una microesfera de sílice (puntos negros en la gráfica) y un dominio L'_2 etil palmitato en crecimiento (estrellas rojas en la gráfica) medidos desde la trayectoria de la microesfera referencia, a temperatura $T=21^\circ\text{C}$ y en una subfase de agua con glicerina (al 10%). Las posiciones se midieron por 3 segundos. La flecha roja indica la posición del dominio, la flecha negra la posición de la microesfera. $i=$ inicio de la trayectoria, $f=$ fin de la trayectoria. (b) Trayectoria final ampliada (de la fig. 49^a) de la microesfera durante el crecimiento del dominio.

En las figuras 48 y 49 (sistema de medida desde el laboratorio y desde la monocapa) mostramos un ejemplo de un “jalón” de menor magnitud donde el desplazamiento de la microesfera está marcado por un intenso movimiento browniano pero dirigido hacia el dominio. Sin embargo, el movimiento sigue teniendo la dirección del dominio (vector de velocidad promedio (-1.3 $\mu\text{m/s}$, -0.2 $\mu\text{m/s}$) en la figura 49). La microesfera parece sentir la primera influencia notoria del flujo generado por el crecimiento del dominio en la posición 19 (fig. 49 (b)) a una distancia del dominio de 42.0 μm y después sigue presentando un movimiento browniano dirigido hacia el dominio. Hay un jalón final en la posición 34 (fig. 49 (b)) a las 8.34 μm de distancia y pensaríamos que corresponde al “jalón” observado en las 5 gráficas anteriores.

Discusión

Se ha propuesto que debido a la diferencia tan notable de densidad entre las fases LE y L'_2 (~50%), el transporte de materia de una fase a otra debe generar un perfil de densidad a los alrededores del dominio [2,3], por lo que debe haber una región alrededor del dominio donde la densidad sea aun menor que en LE durante el crecimiento de L'_2 como ilustra la fig. 50. Este perfil de densidad generado durante el crecimiento de dominios puede explicar el comportamiento observado en las figuras obtenidas en la sección de resultados. Durante el crecimiento de los dominios, el transporte de materia de la fase LE a la fase L'_2 debe generar un flujo a los alrededores dirigido desde LE hacia la interfase del dominio L'_2 . El transporte de materia de una fase a otra provoca este flujo. La densidad de LE disminuye en una región cercana al dominio porque L'_2 crece generando una zona relativamente vacía de anfífilos a los alrededores (recordemos que en los modelos no se considera un cambio significativo en la densidad de L'_2 durante el crecimiento pues es una fase más condensada). Si una microesfera que sirve de trazador de este flujo se colocara en la región A marcada por gris oscuro en la Fig. 50, estará influenciada por este flujo que se dirige hacia el dominio en crecimiento, pero esa influencia sería menos significativa entre más alejada estuviese de la intercara y por supuesto se moverá como una partícula browniana con una velocidad efectiva pequeña de aproximación al dominio. Si el dominio continúa creciendo, la microesfera llega a la región D de la fig. 50 donde más anfífilos en LE se transportan a L'_2 (esta región de los alrededores del dominio debe ser así considerando la gran diferencia de

densidades entre las fases), esperamos entonces que la microesfera sufra un “jalón” en esa zona que la desplaza hacia el dominio.

En esta zona D la microesfera sigue en movimiento browniano, aunque por la menor densidad en esta región, el desplazamiento cuadrático medio es mayor, y por otro lado, los anfifilos que forman el baño térmico donde se encuentra la microesfera, chocan con la microesfera preferentemente en la dirección que conduce al dominio. Esto puede ser la causa del “jalón” observado en las microesferas analizadas a una distancia promedio de $26.4 \mu\text{m}$. En resumen, los resultados obtenidos muestran que hay una región donde existe movimiento browniano pero se mueve en dirección del dominio (zona A gris oscuro en la fig. 50) y luego el movimiento se hace más dirigido hacia la intercara del dominio (zona D de la fig. 50) observando el típico jalón que observamos en las microesferas (Fig. 51)

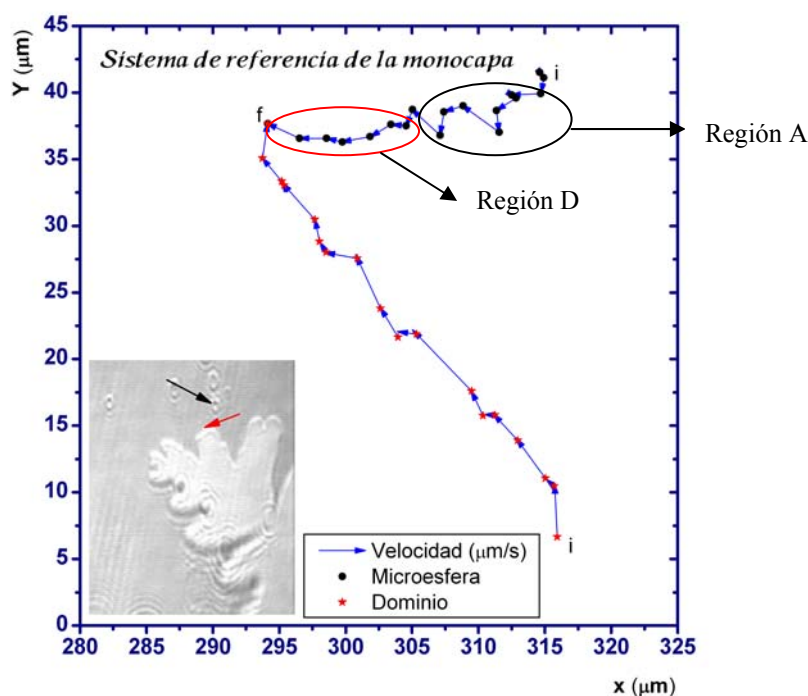


Fig. 51. Ejemplo de la zona A y B en el perfil de densidades obtenida en los resultados del mapeo hidrodinámico durante el crecimiento de dominios con microesferas de sílice.

La información obtenida de estos experimentos nos lleva a concluir que la zona D donde posiblemente hay una disminución notable de la densidad en la fase LE forma una banda alrededor de los dominios con un ancho promedio de alrededor de $26.4 \mu\text{m}$. La velocidad promedio de acercamiento de las microesferas y por lo tanto del fluido en esta banda es del orden de $10.6 \mu\text{m/s}$.

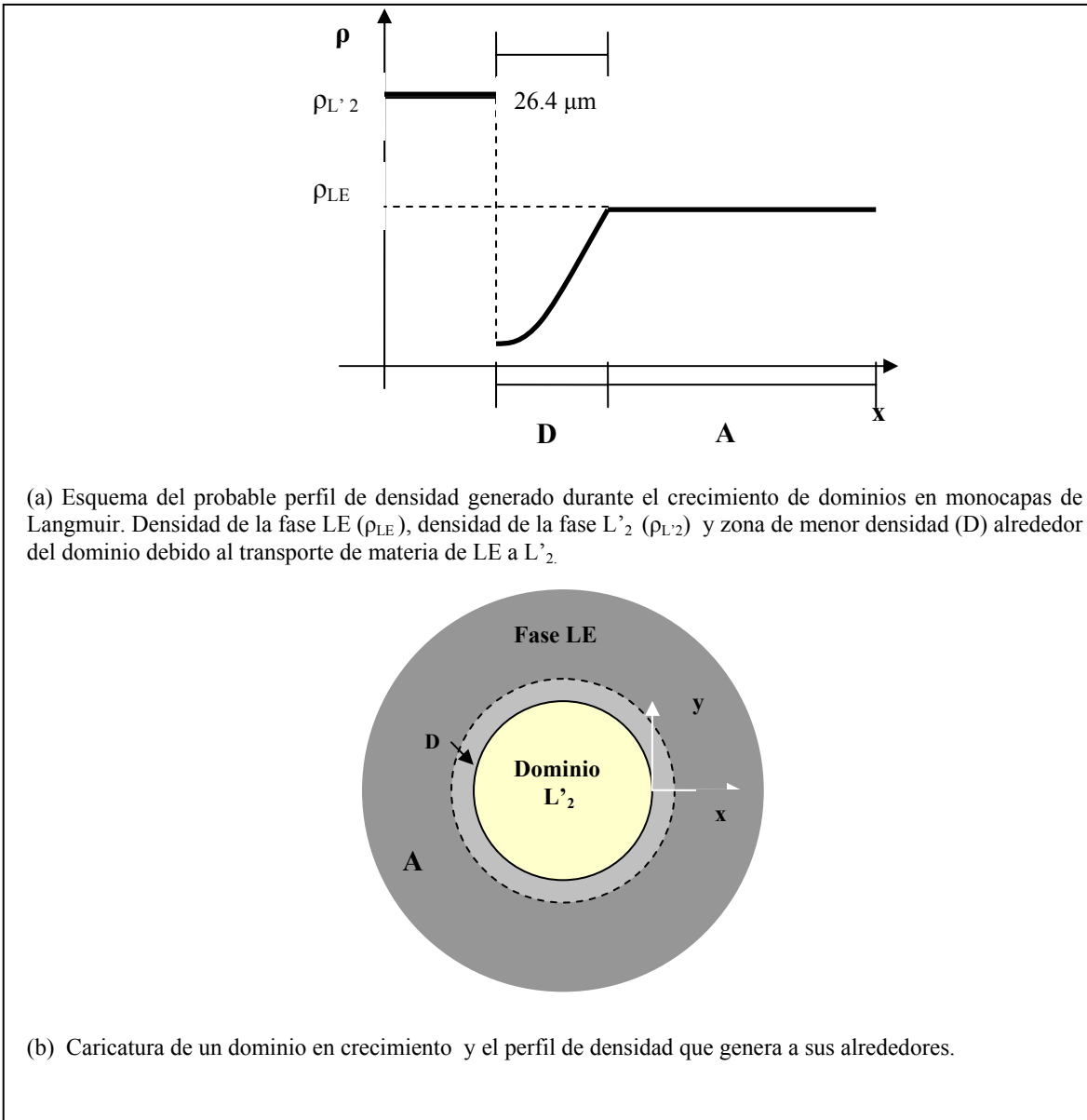


Fig. 50. Perfil de densidad a los alrededores de un dominio de fase condensada creciendo en la fase LE para monocapas de Langmuir

Es difícil decidir observando las trayectorias seguidas por las microesferas si la difusión juega el papel más importante o son los gradientes de tensión superficial los que lo hacen. Por un lado, vemos el movimiento browniano de la partícula coloidal fuertemente dirigido por una corriente hacia la frontera del dominio y llegando a una región donde se incrementa la influencia y se define más la dirección del movimiento. Esta corriente puede ser el resultado de un gradiente de concentración o del efecto Marangoni que produce jalones hacia la frontera del dominio. Sin embargo, al llegar a la zona de influencia no hay un cambio significativo de la magnitud promedio de la velocidad, solo una dirección más definida. Incluso, como mostramos antes,

dependiendo de a que región de la frontera se acerque la microesfera puede pasar que ni siquiera se direcciona claramente la velocidad (fig. 47). Este hecho podría hablarnos de un efecto difusivo que contribuye con el mecanismo de crecimiento de patrones y que no resulta tan despreciable. Podría ser que la dirección más definida de la microesfera hacia la frontera del dominio sea solo el resultado de que en esta zona, debido al gran cambio de densidades de las fases, los anfífilos que se incorporan a la fase condensada chocan con la microesfera preferentemente en la dirección que conduce al dominio. Los jalones donde se repentinamente se aprecia una mayor magnitud de la velocidad si pueden ser resultado de los gradientes de tensión superficial (fig. 49), pero la banda alrededor del dominio donde hay efectos difusivos tampoco parece despreciable observando el comportamiento del trazador coloidal. La teoría difusiva sería entonces una explicación más detallada de la inestabilidad en el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir en condiciones de no equilibrio, a pesar de que efectivamente debe haber una competencia entre los efectos de la tensión superficial y la difusión.

En resumen, la inestabilidad en el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir en condiciones de no-equilibrio, debido a la competencia entre los efectos de la tensión superficial y la difusión de materia generan superficies moduladas con una banda alrededor del dominio donde el perfil de densidad propuesto y una teoría difusiva probablemente explique con mayor detalle la formación de patrones.

6. Conclusiones

El estudio del movimiento de las partículas coloidales en la intercara aire-agua indica que las microesferas de sílice tienen propiedades que resultan adecuadas para funcionar como trazadores del flujo hidrodinámico durante el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir. Esto debido a que la interacción electroestática con los dominios es menor que la interacción que presentan las microesferas de látex. En las microesferas de sílice la interacción por carga es mínima pues no hay formación de arreglos con el tiempo y el movimiento browniano es intenso; esto se comprobó posteriormente midiendo la posición de una microesfera con respecto al dominio cuando este no crece, mostrando que si hay fuerzas, estas son despreciables a distancias de 10, 20 y 50 μm . Si la interacción electroestática es despreciable, no la consideramos como una causa del movimiento de las microesferas durante el crecimiento de dominios y es posible mapear los flujos generados reduciendo el problema al no considerar la interacción dipolar eléctrica entre la microesfera y el dominio.

Usando estos trazadores hidrodinámicos podemos realizar el mapeo de posición y velocidad para dominios y microesferas en la intercara aire –agua utilizando las imágenes obtenidas con la técnica de MAB. En este caso, se ha realizado un mapeo hidrodinámico durante el crecimiento de los dominios L'_2 en la fase LE para etil palmitato midiendo las posiciones y velocidades en dos sistemas de referencia (uno fijo en el laboratorio y otro en la monocapa). Los resultados obtenidos se han analizado y de la técnica desarrollada para realizar estas medidas durante los experimentos podemos concluir lo siguiente:

Los resultados obtenidos para el mapeo hidrodinámico desde ambos sistemas de referencia indican que efectivamente se genera un flujo durante el crecimiento de dominios que desplaza las microesferas hacia los dominios hasta terminar pegadas en la frontera L'_2 - LE. Este desplazamiento está marcado por una región en donde la microesfera presenta movimiento browniano pero sufre cierta influencia que la dirige hacia el dominio y otra región donde se presenta un “jalón” caracterizado por una dirección más definida de la microesfera hacia el dominio.

La explicación de este comportamiento podríamos encontrarla en el perfil de densidad generado durante el transporte de materia de una fase a otra. Durante el crecimiento del dominio probablemente se genera una región alrededor de la intercara

L'_2 – LE donde la densidad de anfifilos disminuye notablemente, debido al transporte de materia y principalmente por la gran diferencia de densidades entre ambas fases (~50%); esto debe generar un perfil de densidad donde encontramos tres regiones: la del dominio (la fase condensada de mayor densidad), la zona de menor densidad formando una banda alrededor del dominio y la zona un poco más densa LE. Una microesfera colocada como trazador en la fase LE a cierta distancia del dominio presentará una influencia debida al flujo (transporte de materia) generado por el crecimiento del dominio. Entre más cerca se encuentre de la intercara, la influencia del flujo debida al crecimiento será mayor. En una región no tan cercana, donde la microesfera sienta una influencia pequeña esperamos un movimiento browniano intenso y dirigido hacia el dominio. Si la microesfera entra en la zona donde el perfil de densidad decrece notoriamente esperamos que sufra un “jalón” caracterizado por un desplazamiento cuadrático medio de la microesfera mayor y donde los anfifilos chocan con la microesfera preferentemente en la dirección que conduce al dominio, ya que esta es la zona de influencia alrededor del dominio donde hay un mayor transporte de materia de la fase LE a L'_2

Si este análisis es correcto, nuestras medidas indicarían que esta zona de influencia en donde se presenta el “jalón” de la microesfera se encuentra a una distancia promedio de 26.4 μm . Además, podemos concluir que el flujo generado durante el crecimiento de los dominios está dirigido hacia el dominio, tal y como se obtiene del promedio vectorial de la velocidad calculado para todas las trayectorias seguidas por las microesferas durante el crecimiento de los dominios, y que la rapidez promedio con la que la microesfera se acerca al dominio a lo largo de esta trayectoria es de 10.6 $\mu\text{m/s}$. Es posible también decir que el perfil de velocidades del flujo generado por el crecimiento de dominios produce cambios en la intensidad del “jalón” dependiendo de que región de la intercara a la que se esté acercando la microesfera (los dominios crecen más rápido en una dirección que en otra) y es por ello que en algunas mediciones es más claro el jalón que en otras. Sin embargo, siempre se presenta un flujo dirigido hacia el dominio que desplaza a la microesfera, aunque a veces esta zona de mayor influencia es menos notoria.

Como la velocidad de acercamiento al dominio obtenida es del orden de 10.6 $\mu\text{m/s}$, parece que su magnitud es pequeña en comparación con el orden de 100-200 $\mu\text{m/s}$ obtenido en el modelo basado en el flujo de Marangoni [1,40] para explicar la inestabilidad durante el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir, por lo que

podría ser que la difusión esté jugando un papel más fundamental en el transporte de materia y que la zona de influencia no resulte del orden de angstroms como se menciona en la Ref. [1], sino que es de alrededor de $26.4 \mu\text{m}$.

Es importante mencionar que hay algunas desventajas en las medidas realizadas porque en nuestro sistema no podemos evitar el desplazamiento total de la monocapa en un subfase fluida y esto hace difícil el mapeo de posiciones por tiempos más largos y en distancias más alejadas del dominio para observar toda la zona de influencia y el movimiento de las microesferas. Aunque obtuvimos una buena aproximación restando vectorialmente este desplazamiento al pararnos en el sistema de referencia de una partícula alejada considerada como no afectada por el crecimiento de patrones, su propio movimiento browniano introduce un pequeño error en la medida.

Finalmente es importante agregar que se ha desarrollado una técnica experimental que permite mapear las velocidades de crecimiento de dominios y contribuir a la explicación de la formación de patrones y sus transiciones morfológicas en condiciones de no equilibrio para monocapas de Langmuir. Sin embargo, es necesario mejorar esta técnica para evitar por ejemplo, el desplazamiento total de la monocapa, o poder medir la posición y velocidad de la microesfera por tiempos más largos y a mayores distancias de la intercara del dominio. De esta manera podríamos conseguir un mapeo de los flujos que se generan durante el crecimiento de dominios con mayor precisión aclarando que es lo que pasa en la zona de los alrededores de la intercara. Esto podría ser útil para explorar la validez de los modelos y explicar cual es el mecanismo de inestabilidad durante el crecimiento de dominios en condiciones de no equilibrio.

7. Apéndice

En este apéndice se muestran las coordenadas de posición (x,y) y velocidad (v_x, v_y) obtenidas para dos sistemas de referencia. En la primera parte se presenta el sistema de referencia fijo en el laboratorio y en la segunda parte el sistema de referencia de la monocapa. Los datos se obtuvieron de las imágenes de video captadas con el microscopio de ángulo de Brewster y se midieron con el programa ImageJ 1.36 b (National Institutes of Health, USA). El error de medida de distancia calculado para todas las tablas es de $\pm 0.7 \mu\text{m}$.

Sistema de referencia fijo en el laboratorio

Coordenadas de posición (x,y) y velocidad (v_x, v_y) de las microesferas de sílice utilizadas como trazadores del perfil de densidad en la vecindad cercana a la interfase L'_2/LE , los dominios L'_2 de etil palmitato y las microesferas de sílice utilizadas como referencia del desplazamiento total de la monocapa.

Microesfera 1

Tiempo	Microesfera		Dominio		Referencia	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
8.16	431.5972222	342.245139	468.229167	341.579861	259.664583	327.806944
8.36	410.6458333	336.923611	440.104167	338.194444	237.413194	325.115972
8.56	389.3520833	333.564583	416.145833	332.754861	217.013889	321.411806
8.76	366.7534722	330.671528	389.930556	327.661806	192.41875	317.477083
8.96	345.8333333	326.388889	367.245139	322.916667	171.006944	313.425694
9.16	323.8715278	321.455556	341.145833	321.4125	147.801389	311.458333
9.36	301.7361111	318.171528	316.435417	317.592361	126.446528	306.365972
9.56	284.14375	313.888889	293.055556	313.310417	106.134028	302.083333
9.72	268.9243056	311.71875	274.76875	309.375	89.0048611	300.115972
9.92	247.10625	307.754861	249.76875	307.409722	65.625	296.845833

Microesfera		Dominio		Referencia	
V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)
-104.756944	-26.6076389	-140.625	-16.9270833	-111.256944	-13.4548611
-106.46875	-16.7951389	-119.791667	-27.1979167	-101.996528	-18.5208333
-112.993056	-14.4652778	-131.076389	-25.4652778	-122.975694	-19.6736111
-104.600694	-21.4131944	-113.427083	-23.7256944	-107.059028	-20.2569444
-109.809028	-24.6666667	-130.496528	-7.52083333	-116.027778	-9.83680556
-110.677083	-16.4201389	-123.552083	-19.1006944	-106.774306	-25.4618056
-87.9618056	-21.4131944	-116.899306	-21.4097222	-101.5625	-21.4131944
-95.1215278	-13.5633681	-114.292535	-24.5963542	-107.057292	-12.2960069
-109.090278	-19.8194444	-125	-9.82638889	-116.899306	-16.3506944

Microesfera 2

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio		Referencia	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
8.64	456.944444	204.861111	467.361111	245.138889	343.75	222.222222
8.84	434.722222	209.722222	443.75	247.222222	320.138889	225.694444
9.04	413.194444	214.583333	419.444444	247.916667	299.305556	229.166667
9.24	390.277778	218.75	395.833333	248.611111	276.388889	234.027778
9.44	368.75	225	374.305556	251.388889	256.944444	238.194444
9.64	349.305556	228.472222	351.388889	252.083333	236.111111	240.277778
9.84	327.777778	232.638889	331.25	254.166667	213.888889	247.222222
10.04	305.555556	235.416667	308.333333	256.944444	192.361111	251.388889
10.24	282.638889	240.277778	284.027778	259.722222	168.055556	254.861111
10.44	259.722222	247.916667	260.416667	260.416667	146.527778	257.638889
10.64	238.888889	253.472222	238.194444	263.194444	125	262.5
10.84	216.666667	258.333333	215.972222	265.972222	103.472222	265.972222
11.04	193.055556	262.5	193.055556	266.666667	80.555556	267.361111
11.24	171.527778	265.277778	171.527778	269.444444	59.027778	272.222222
11.44	150.694444	269.444444	150	272.222222	38.194444	275.694444

Microesfera		Dominio		Referencia	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
-111.111111	24.3055556	-118.055556	10.4166667	-118.055556	17.3611111
-107.638889	24.3055556	-121.527778	3.47222222	-104.166667	17.3611111
-114.583333	20.8333333	-118.055556	3.47222222	-114.583333	24.3055556
-107.638889	31.25	-107.638889	13.8888889	-97.2222222	20.8333333
-97.2222222	17.3611111	-114.583333	3.47222222	-104.166667	10.4166667
-107.638889	20.8333333	-100.694444	10.4166667	-111.111111	34.7222222
-111.111111	13.8888889	-114.583333	13.8888889	-107.638889	20.8333333
-114.583333	24.3055556	-121.527778	13.8888889	-121.527778	17.3611111
-114.583333	38.1944444	-118.055556	3.47222222	-107.638889	13.8888889
-104.166667	27.7777778	-111.111111	13.8888889	-107.638889	24.3055556
-111.111111	24.3055556	-111.111111	13.8888889	-107.638889	17.3611111
-118.055556	20.8333333	-114.583333	3.47222222	-114.583333	6.94444444
-107.638889	13.8888889	-107.638889	13.8888889	-107.638889	24.3055556
-104.166667	20.8333333	-107.638889	13.8888889	-104.166667	17.3611111

Microesfera 3

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio		Referencia	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
31.64	315.277778	314.930556	340.972222	273.495139	343.055556	385.185417
31.84	328.819444	320.833333	349.769444	283.796528	358.104167	389.814583
32.04	342.361111	327.548611	365.277778	293.171528	370.833333	398.379861
32.24	359.028472	334.953472	378.819444	305.555556	386.111111	408.333333
32.44	371.990972	340.509028	391.319444	318.402778	398.611111	412.673611
32.64	385.373611	348.828472	403.240972	329.166667	412.26875	418.51875
32.84	399.652778	356.829167	412.847222	340.972222	425.694444	430.902778
33.04	411.284722	364.236806	423.958333	352.083333	434.664583	437.963194
33.24	425.607639	371.007639	432.986111	363.368056		
33.32	432.638889	375	436.111111	369.097222	457.986111	448.032639

33.36	434.375	377.604167	440.972222	371.527778		
33.44	441.319444	377.083333	442.824306	375	464.236111	456.25

Microesfera		Dominio		Referencia	
V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)
67.7083333	29.5138889	43.9861111	51.5069444	75.2430556	23.1458333
67.7083333	33.5763889	77.5416667	46.875	63.6458333	42.8263889
83.3368056	37.0243056	67.7083333	61.9201389	76.3888889	49.7673611
64.8125	27.7777778	62.5	64.2361111	62.5	21.7013889
66.9131944	41.5972222	59.6076389	53.8194444	68.2881944	29.2256944
71.3958333	40.0034722	48.03125	59.0277778	67.1284722	61.9201389
58.1597222	37.0381944	55.5555556	55.5555556	44.8506944	35.3020833
71.6145833	33.8541667	45.1388889	56.4236111	83.2911706	35.9623016
73.0613426	54.9710648	66.5509259	67.9976852		
43.4027778	65.1041667	121.527778	60.7638889		
72.337963	17.3611111	55.943287	49.1898148	52.0833333	68.4780093

Microesfera 4

Tiempo	Microesfera		Dominio		Referencia	
t (s)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
28.92	454.861111	384.490972	456.192361	349.624306	140.249306	342.96875
29.12	445.833333	385.532639	446.614583	354.890278	130.902778	344.415972
29.32	438.425694	384.838194	438.772917	355.960417	123.728472	344.909722
29.52	430.786806	384.953472	431.25	359.027778	118.286806	345.138889
29.72	424.189583	384.490972	422.569444	360.70625	111.343056	344.907639
29.92	417.100694	384.838194	416.088194	361.921528	105.729167	346.180556
30.12	409.838194	384.259028	407.754861	364.814583	98.2638889	347.222222
30.32	402.546528	384.14375	399.032639	367.013889	93.6923611	345.138889
30.52	395.833333	384.259028	392.361111	367.361111	88.4256944	345.717361
30.72	389.352083	383.449306	384.866667	370.428472	82.2340278	346.64375
30.92	381.01875	383.754861	376.852083	372.569444	75.9840278	345.023611
31.12	374.305556	383.564583	368.286806	374.074306	69.7486111	346.064583
31.32	367.881944	384.259028	362.5	375.463194	64.4673611	346.64375
31.52	360.069444	382.638889	355.902778	376.418056	58.2173611	345.949306
31.72	352.546528	381.48125	348.145833	378.240972	52.7777778	345.197222
31.92	343.634028	382.118056	340.277778	378.877083	45.08125	345.54375
32.12	334.490972	382.175694	331.713194	380.671528	37.9638889	345.602083
32.32	326.852083	382.175694	326.852083	382.175694	32.6972222	344.502778

Microesfera		Dominio		Referencia	
V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)
-45.1388889	5.20833333	-47.8888889	26.3298611	-46.7326389	7.23611111
-37.0381944	-3.47222222	-39.2083333	5.35069444	-35.8715278	2.46875
-38.1944444	0.57638889	-37.6145833	15.3368056	-27.2083333	1.14583333
-32.9861111	-2.3125	-43.4027778	8.39236111	-34.71875	-1.15625
-35.4444444	1.73611111	-32.40625	6.07638889	-28.0694444	6.36458333
-36.3125	-2.89583333	-41.6666667	14.4652778	-37.3263889	5.20833333
-36.4583333	-0.57638889	-43.6111111	10.9965278	-22.8576389	-10.4166667
-33.5659722	0.57638889	-33.3576389	1.73611111	-26.3333333	2.89236111

-32.40625	-4.04861111	-37.4722222	15.3368056	-30.9583333	4.63194444
-41.6666667	1.52777778	-40.0729167	10.7048611	-31.25	-8.10069444
-33.5659722	-0.95138889	-42.8263889	7.52430556	-31.1770833	5.20486111
-32.1180556	3.47222222	-28.9340278	6.94444444	-26.40625	2.89583333
-39.0625	-8.10069444	-32.9861111	4.77430556	-31.25	-3.47222222
-37.6145833	-5.78819444	-38.7847222	9.11458333	-27.1979167	-3.76041667
-44.5625	3.18402778	-39.3402778	3.18055556	-38.4826389	1.73263889
-45.7152778	0.28819444	-42.8229167	8.97222222	-35.5868056	0.29166667
-38.1944444	0	-24.3055556	7.52083333	-26.3333333	-5.49652778

Microesfera 5

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio		Referencia	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
15.68	347.511806	373.379861	400.868056	349.189583	313.83125	270.3125
15.88	345.746528	374.305556	399.913194	351.822917	313.368056	271.411806
16.08	348.011806	374.305556	396.281944	352.777778	314.178472	272.338194
16.28	352.083333	375.520833	397.048611	356.25	316.349306	274.349306
16.48	354.629861	377.89375	397.829861	361.024306	318.865972	276.968056
16.68	357.986111	377.140972	398.032639	360.474306	321.64375	274.349306
16.88	360.069444	375.752778	398.524306	361.545139	324.942361	277.256944
17.08	362.847222	375.347222	398.66875	364.583333	327.256944	279.831944
17.28	366.203472	374.536806	400.579167	366.088194	328.472222	280.208333
17.48	370.833333	374.884028	398.842361	365.39375	332.147222	281.01875
17.68	373.669444	375.810417	399.305556	366.550694	334.751389	282.523611
17.88	376.215278	376.388889	400.23125	369.502083	337.615972	283.970139
18.08	380.208333	375.058333	401.5625	369.184028	340.972222	283.738889
18.28	384.14375	376.852083	404.166667	369.791667	345.486111	284.925
18.48	387.036806	378.35625	405.758333	373.958333	348.466667	285.850694
18.68	391.898611	378.009028	408.796528	373.958333	352.140972	285.300694
18.88	396.006944	380.295139	411.053472	376.128472	356.481944	286.574306
19.08	396.527778	380.555556	410.300694	377.835417	358.506944	287.095139
19.28	399.015972	381.510417	411.892361	381.076389	361.458333	288.657639
19.48	401.909722	379.513889	413.310417	377.777778	364.699306	287.384028
19.68	405.208333	381.01875	413.888889	379.45625	368.779167	288.541667
19.88	407.523611	381.25	413.541667	379.6875	369.734028	288.252778
20.08	404.6875	380.903472	413.194444	379.282639	366.261806	289.004861
20.28	406.886806	380.902778	412.384028	380.381944	368.258333	289.322917
20.48	410.416667	379.166667	413.252083	379.109028	369.618056	286.921528
20.68	412.557639	380.555556	412.557639	380.555556	371.527778	287.963194

Microesfera		Dominio		Referencia	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
-8.82638889	4.62847222	-4.77430556	13.1666667	-2.31597222	5.49652778
11.3263889	0	-18.15625	4.77430556	4.05208333	4.63194444
20.3576389	6.07638889	3.83333333	17.3611111	10.8541667	10.0555556
12.7326389	11.8645833	3.90625	23.8715278	12.5833333	13.09375
16.78125	-3.76388889	1.01388889	-2.75	13.8888889	-13.09375
10.4166667	-6.94097222	2.45833333	5.35416667	16.4930556	14.5381944
13.8888889	-2.02777778	0.72222222	15.1909722	11.5729167	12.875

16.78125	-4.05208333	9.55208333	7.52430556	6.07638889	1.88194444
23.1493056	1.73611111	-8.68402778	-3.47222222	18.375	4.05208333
14.1805556	4.63194444	2.31597222	5.78472222	13.0208333	7.52430556
12.7291667	2.89236111	4.62847222	14.7569444	14.3229167	7.23263889
19.9652778	-6.65277778	6.65625	-1.59027778	16.78125	-1.15625
19.6770833	8.96875	13.0208333	3.03819444	22.5694444	5.93055556
14.4652778	7.52083333	7.95833333	20.8333333	14.9027778	4.62847222
24.3090278	-1.73611111	15.1909722	0	18.3715278	-2.75
20.5416667	11.4305556	11.2847222	10.8506944	21.7048611	6.36805556
2.60416667	1.30208333	-3.76388889	8.53472222	10.125	2.60416667
12.4409722	4.77430556	7.95833333	16.2048611	14.7569444	7.8125
14.46875	-9.98263889	7.09027778	-16.4930556	16.2048611	-6.36805556
16.4930556	7.52430556	2.89236111	8.39236111	20.3993056	5.78819444
11.5763889	1.15625	-1.73611111	1.15625	4.77430556	-1.44444444
-14.1805556	-1.73263889	-1.73611111	-2.02430556	-17.3611111	3.76041667
10.9965278	-0.00347222	-4.05208333	5.49652778	9.98263889	1.59027778
17.6493056	-8.68055556	4.34027778	-6.36458333	6.79861111	-12.0069444
10.7048611	6.94444444	-3.47222222	7.23263889	9.54861111	5.20833333

Microesfera 6

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio		Referencia	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
32.32	296.296528	397.685417	309.60625	377.314583	140.249306	342.96875
32.52	288.541667	396.990972	300.115972	378.240972	130.902778	344.415972
32.72	280.613194	397.916667	291.030556	379.571528	123.728472	344.909722
32.92	272.10625	398.611111	283.159722	382.638889	118.286806	345.138889
33.12	264.236111	398.611111	273.147917	381.829167	111.343056	344.907639
33.32	256.915278	400.376389	266.782639	385.648611	105.729167	346.180556
33.52	249.884722	400.579167	260.185417	387.615972	98.2638889	347.222222
33.72	244.039583	399.074306	251.852083	387.963194	93.6923611	345.138889
33.92	237.904861	401.041667	246.759028	391.898611	88.4256944	345.717361
34.12	232.638889	402.777778	240.827778	393.2875	82.2340278	346.64375
34.32	226.909722	403.356944	234.028472	394.907639	75.9840278	345.023611
34.52	221.701389	403.588194	228.472917	394.936111	69.7486111	346.064583
34.72	216.898611	405.7875	223.958333	400.810417	64.4673611	346.64375
34.92	210.272222	408.072917	217.939583	402.661806	58.2173611	345.949306
35.12	204.166667	407.638889	209.461806	403.819444	52.7777778	345.197222
35.32	198.032639	410.995833	205.845139	406.857639	45.08125	345.54375
35.52	193.865972	412.557639	199.479167	410.995139	37.9638889	345.602083
35.72	189.0625	415.190972	193.51875	412.847222	32.6972222	344.502778
35.92	183.564583	417.129861	187.5	416.898611	27.1993056	344.097222
36.12	179.381944	421.209722	183.333333	421.444444	18.8083333	346.875694

Microesfera		Dominio		Referencia	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
-38.7743056	-3.47222222	-47.4513889	4.63194444	-46.7326389	7.23611111
-39.6423611	4.62847222	-45.4270833	6.65277778	-35.8715278	2.46875
-42.5347222	3.47222222	-39.3541667	15.3368056	-27.2083333	1.14583333
-39.3506944	0	-50.0590278	-4.04861111	-34.71875	-1.15625
-36.6041667	8.82638889	-31.8263889	19.0972222	-28.0694444	6.36458333
-35.1527778	1.01388889	-32.9861111	9.83680556	-37.3263889	5.20833333

-29.2256944	-7.52430556	-41.6666667	1.73611111	-22.8576389	-10.4166667
-30.6736111	9.83680556	-25.4652778	19.6770833	-26.3333333	2.89236111
-26.3298611	8.68055556	-29.65625	6.94444444	-30.9583333	4.63194444
-28.6458333	2.89583333	-33.9965278	8.10069444	-31.25	-8.10069444
-26.0416667	1.15625	-27.7777778	0.14236111	-31.1770833	5.20486111
-24.0138889	10.9965278	-22.5729167	29.3715278	-26.40625	2.89583333
-33.1319444	11.4270833	-30.09375	9.25694444	-31.25	-3.47222222
-30.5277778	-2.17013889	-42.3888889	5.78819444	-27.1979167	-3.76041667
-30.6701389	16.7847222	-18.0833333	15.1909722	-38.4826389	1.73263889
-20.8333333	7.80902778	-31.8298611	20.6875	-35.5868056	0.29166667
-24.0173611	13.1666667	-29.8020833	9.26041667	-26.3333333	-5.49652778
-27.4895833	9.69444444	-30.09375	20.2569444	-27.4895833	-2.02777778
-20.9131944	20.3993056	-20.8333333	22.7291667	-41.9548611	13.8923611

Microesfera 7

Tiempo	Microesfera		Dominio		Referencia	
t (s)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
1.8	441.666667	306.944444	457.407639	333.911806	296.354167	253.820139
2	437.26875	313.310417	450	340.220139	289.004861	261.516667
2.2	432.407639	322.800694	441.319444	347.916667	282.291667	267.361111
2.4	428.819444	335.243056	432.407639	356.25	272.222222	278.125
2.6	421.18125	346.64375	425.78125	363.194444	264.118056	286.689583
2.8	417.477083	354.947917	418.171528	372.743056	257.609722	294.097222
3	409.375	368.229167	409.809028	380.208333	251.852083	302.6625
3.12	404.395833	379.398611	403.385417	387.586806	244.907639	309.490972

Microesfera		Dominio		Referencia	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
-21.9895833	31.8298611	-37.0381944	31.5416667	-36.7465278	38.4826389
-24.3055556	47.4513889	-43.4027778	38.4826389	-33.5659722	29.2222222
-17.9409722	62.2118056	-44.5590278	41.6666667	-50.3472222	53.8194444
-38.1909722	57.0034722	-33.1319444	34.7222222	-40.5208333	42.8229167
-18.5208333	41.5208333	-38.0486111	47.7430556	-32.5416667	37.0381944
-40.5104167	66.40625	-41.8125	37.3263889	-28.7881944	42.8263889
-41.4930556	93.0787037	-53.5300926	61.4872685	-57.8703704	56.9039352

Microesfera 8

Tiempo	Microesfera		Dominio		Referencia	
t (s)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
31.92	258.188889	382.870833	275.636806	358.622917	45.08125	345.54375
32.12	251.157639	384.027778	264.120139	357.407639	37.9638889	345.602083
32.32	245.254861	383.102083	256.713194	360.590278	32.6972222	344.502778
32.52	237.963194	382.522917	244.907639	361.574306	27.1993056	344.097222
32.72	229.919444	382.522917	236.16875	364.294444	18.8083333	346.875694
32.92	221.470139	382.060417	225.926389	366.001389	10.4743056	348.032639
33.12	214.236111	381.365972	217.824306	368.634722	4.6875	347.511806
33.32	208.68125	382.754861	210.272222	368.836806	0	347.685417
33.52	201.273611	383.217361	201.736111	372.916667	-8.27777778	346.961806
33.72	195.3125	382.234028	193.75	374.76875	-13.8326389	347.801389
33.92	190.046528	382.754861	188.947222	377.140972	-18.8659722	348.408333

34.12	183.738194	383.680556	185.069444	380.324306	-24.1902778	350.173611
34.32	179.397917	383.333333	179.166667	382.060417	-28.4729167	349.884028

Microesfera		Dominio		Referencia	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
-35.15625	5.78472222	-57.5833333	-6.07638889	-35.5868056	0.29166667
-29.5138889	-4.62847222	-37.0347222	15.9131944	-26.3333333	-5.49652778
-36.4583333	-2.89583333	-59.0277778	4.92013889	-27.4895833	-2.02777778
-40.21875	0	-43.6944444	13.6006944	-41.9548611	13.8923611
-42.2465278	-2.3125	-51.2118056	8.53472222	-41.6701389	5.78472222
-36.1701389	-3.47222222	-40.5104167	13.1666667	-28.9340278	-2.60416667
-27.7743056	6.94444444	-37.7604167	1.01041667	-23.4375	0.86805556
-37.0381944	2.3125	-42.6805556	20.3993056	-41.3888889	-3.61805556
-29.8055556	-4.91666667	-39.9305556	9.26041667	-27.7743056	4.19791667
-26.3298611	2.60416667	-24.0138889	11.8611111	-25.1666667	3.03472222
-31.5416667	4.62847222	-19.3888889	15.9166667	-26.6215278	8.82638889
-21.7013889	-1.73611111	-29.5138889	8.68055556	-21.4131944	-1.44791667

Microesfera 9

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio		Referencia	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
29.72	243.286806	327.430556	254.513889	218.172222	228.472222	415.625
29.92	236.689583	327.199306	246.527778	218.2875	221.354167	415.104167
30.12	230.092361	327.140972	239.120833	226.967361	214.699306	415.740972
30.32	223.958333	327.083333	233.333333	227.546528	208.680556	415.046528
30.52	218.171528	326.360417	225.115972	232.957639	202.89375	415.1625
30.72	211.979167	323.958333	215.277778	236.747917	196.296528	413.772917
30.92	205.034722	323.147917	208.565278	239.814583	189.352083	414.467361
31.12	198.843056	322.569444	200.23125	243.634722	184.027778	415.161806
31.32	194.010417	321.788194	192.477083	246.180556	178.935417	412.963194
31.52	187.181944	322.454167	185.966667	252.140972	172.916667	413.194444
31.72	181.077083	321.238194	178.182639	254.340278	166.667361	412.847222
31.92	174.131944	321.296528	170.602083	258.564583	159.14375	414.352083
32.12	167.709028	321.064583	161.979167	261.284722	151.388889	412.789583
32.32	161.342361	320.891667	157.176389	262.963889	146.296528	413.194444
32.52	154.745833	320.602083	151.504861	269.154861	139.29375	413.542361
32.72	147.685417	321.065278	143.98125	271.990972	132.986111	413.657639
32.92	140.046528	321.180556	134.779861	273.727083	124.536806	413.773611
33.12	133.449306	321.6	127.430556	278.935417	118.402778	413.888889
33.32	126.736111	321.875694	122.309028	280.121528	112.095139	415.046528
33.52	116.666667	321.64375	112.5	286.950694	108.333333	415.277778
33.72	110.995139	322.338194	107.986111	289.930556	101.041667	415.972222
33.92	106.771528	323.958333	102.546528	292.939583	96.4125	416.319444
34.12	102.488194	324.363194	97.2222222	297.10625	90.9722222	417.013889
34.32	97.3958333	325	93.8659722	299.652778	86.9222222	417.245833
34.52	93.2875	326.852083	89.8152778	304.167361	82.2916667	418.51875
34.72	87.6736111	327.951389	84.4916667	307.522917	78.4722222	419.965278
34.92	82.5229167	328.472222	78.0090278	311.053472	72.9166667	420.717361
35.12	77.3729167	329.91875	72.6854167	314.930556	67.2472222	421.875
35.32	72.7430556	330.964583	69.4444444	316.897917	63.5416667	422.222222
35.52	67.7090278	331.945139	64.0625	321.556944	58.4493056	424.305556

35.72	62.9631944	334.375	59.4041667	321.788194	55.2083333	425.868056
35.92	59.2590278	336.574306	56.25	325.925694	50.6944444	426.968056
36.12	56.01875	337.5	53.0090278	328.704167	46.5277778	428.472222
36.32	51.7361111	339.409722	49.0743056	331.597222	44.0972222	428.125
36.52	48.4375	340.798611	46.1229167	335.532639	40.7423611	433.333333
36.92	43.75	342.997917	41.49375	338.078472	38.0791667	433.506944
37.12	38.9618056	344.068056	38.9618056	344.068056	34.8381944	432.696528

Microesfera		Dominio		Referencia	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
-32.9861111	-1.15625	-39.9305556	0.57638889	-35.5902778	-2.60416667
-32.9861111	-0.29166667	-37.0347222	43.3993056	-33.2743056	3.18402778
-30.6701389	-0.28819444	-28.9375	2.89583333	-30.09375	-3.47222222
-28.9340278	-3.61458333	-41.0868056	27.0555556	-28.9340278	0.57986111
-30.9618056	-12.0104167	-49.1909722	18.9513889	-32.9861111	-6.94791667
-34.7222222	-4.05208333	-33.5625	15.3333333	-34.7222222	3.47222222
-30.9583333	-2.89236111	-41.6701389	19.1006944	-26.6215278	3.47222222
-24.1631944	-3.90625	-38.7708333	12.7291667	-25.4618056	-10.9930556
-34.1423611	3.32986111	-32.5520833	29.8020833	-30.09375	1.15625
-30.5243056	-6.07986111	-38.9201389	10.9965278	-31.2465278	-1.73611111
-34.7256944	0.29166667	-37.9027778	21.1215278	-37.6180556	7.52430556
-32.1145833	-1.15972222	-43.1145833	13.6006944	-38.7743056	-7.8125
-31.8333333	-0.86458333	-24.0138889	8.39583333	-25.4618056	2.02430556
-32.9826389	-1.44791667	-28.3576389	30.9548611	-35.0138889	1.73958333
-35.3020833	2.31597222	-37.6180556	14.1805556	-31.5381944	0.57638889
-38.1944444	0.57638889	-46.0069444	8.68055556	-42.2465278	0.57986111
-32.9861111	2.09722222	-36.7465278	26.0416667	-30.6701389	0.57638889
-33.5659722	1.37847222	-25.6076389	5.93055556	-31.5381944	5.78819444
-50.3472222	-1.15972222	-49.0451389	34.1458333	-18.8090278	1.15625
-28.3576389	3.47222222	-22.5694444	14.8993056	-36.4583333	3.47222222
-21.1180556	8.10069444	-27.1979167	15.0451389	-23.1458333	1.73611111
-21.4166667	2.02430556	-26.6215278	20.8333333	-27.2013889	3.47222222
-25.4618056	3.18402778	-16.78125	12.7326389	-20.25	1.15972222
-20.5416667	9.26041667	-20.2534722	22.5729167	-23.1527778	6.36458333
-28.0694444	5.49652778	-26.6180556	16.7777778	-19.0972222	7.23263889
-25.7534722	2.60416667	-32.4131944	17.6527778	-27.7777778	3.76041667
-25.75	7.23263889	-26.6180556	19.3854167	-28.3472222	5.78819444
-23.1493056	5.22916667	-16.2048611	9.83680556	-18.5277778	1.73611111
-25.1701389	4.90277778	-26.9097222	23.2951389	-25.4618056	10.4166667
-23.7291667	12.1493056	-23.2916667	1.15625	-16.2048611	7.8125
-18.5208333	10.9965278	-15.7708333	20.6875	-22.5694444	5.5
-16.2013889	4.62847222	-16.2048611	13.8923611	-20.8333333	7.52083333
-21.4131944	9.54861111	-19.6736111	14.4652778	-12.1527778	-1.73611111
-16.4930556	6.94444444	-14.7569444	19.6770833	-16.7743056	26.0416667
-11.71875	5.49826389	-11.5729167	6.36458333	-6.65798611	0.43402778
-23.9409722	5.35069444	-12.6597222	29.9479167	-16.2048611	-4.05208333

Microesfera 10

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio		Referencia	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
20.2	373.379861	386.458333	410.243056	376.620833	371.296528	287.673611
20.4	374.189583	386.111111	409.722222	377.199306	373.147917	288.28125
20.6	376.736111	385.300694	411.689583	377.430556	374.652778	289.0625
20.8	380.381944	385.300694	413.425694	378.240972	378.414583	288.194444
21	384.259028	383.9125	415.046528	376.620139	381.134722	288.715278
21.2	388.541667	384.027778	417.013889	377.777778	385.185417	288.426389
21.4	392.129861	386.631944	419.704861	377.518056	388.194444	288.541667
21.6	397.222222	384.201389	421.470139	376.822917	392.013889	287.847222
21.8	399.21875	384.085417	421.527778	377.054167	394.213194	286.400694
22	401.33125	381.770833	421.470139	376.996528	396.006944	287.615972
22.2	403.935417	381.655556	420.890972	376.504861	396.817361	286.805556
22.4	405.324306	381.713194	420.138889	377.777778	398.553472	288.1375
22.6	407.465278	381.597222	420.138889	379.658333	400	288.020833
22.8	409.201389	380.642361	420.920139	378.385417	402.6625	287.036806
23	413.657639	381.654861	419.560417	379.861111	404.166667	287.326389
23.2	417.534722	379.085417	422.482639	379.282639	408.449306	286.458333
23.4	423.090278	377.256944	424.479167	377.604167	411.227083	285.9375

Microesfera		Dominio		Referencia	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
4.04861111	-1.73611111	-2.60416667	2.89236111	9.25694444	3.03819444
12.7326389	-4.05208333	9.83680556	1.15625	7.52430556	3.90625
18.2291667	0	8.68055556	4.05208333	18.8090278	-4.34027778
19.3854167	-6.94097222	8.10416667	-8.10416667	13.6006944	2.60416667
21.4131944	0.57638889	9.83680556	5.78819444	20.2534722	-1.44444444
17.9409722	13.0208333	13.4548611	-1.29861111	15.0451389	0.57638889
25.4618056	-12.1527778	8.82638889	-3.47569444	19.0972222	-3.47222222
9.98263889	-0.57986111	0.28819444	1.15625	10.9965278	-7.23263889
10.5625	-11.5729167	-0.28819444	-0.28819444	8.96875	6.07638889
13.0208333	-0.57638889	-2.89583333	-2.45833333	4.05208333	-4.05208333
6.94444444	0.28819444	-3.76041667	6.36458333	8.68055556	6.65972222
10.7048611	-0.57986111	0	9.40277778	7.23263889	-0.58333333
8.68055556	-4.77430556	3.90625	-6.36458333	13.3125	-4.92013889
22.28125	5.0625	-6.79861111	7.37847222	7.52083333	1.44791667
19.3854167	-12.8472222	14.6111111	-2.89236111	21.4131944	-4.34027778
27.7777778	-9.14236111	9.98263889	-8.39236111	13.8888889	-2.60416667

Sistema de referencia de la monocapa

Coordenadas de posición (x,y) y velocidad (vx,vy) de las microesferas de sílice utilizadas como trazadores del perfil de densidad en la vecindad cercana a la interfase L'2 /LE y los dominios L'2 de etil palmitato, medidas en el sistema de referencia de la monocapa.

Microesfera 1

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
8.16	171.9326389	14.4381944	208.564583	13.7729167
8.36	173.2326389	11.8076389	202.690972	13.0784722
8.56	172.3381944	12.1527778	199.131944	11.3430556
8.76	174.3347222	13.1944444	197.511806	10.1847222
8.96	174.8263889	12.9631944	196.238194	9.49097222
9.16	176.0701389	9.99722222	193.344444	9.95416667
9.36	175.2895833	11.8055556	189.988889	11.2263889
9.56	178.0097222	11.8055556	186.921528	11.2270833
9.72	179.9194444	11.6027778	185.763889	9.25902778
9.92	181.48125	10.9090278	184.14375	10.5638889

Microesfera		Dominio	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
6.5	-13.1527778	-29.3680556	-3.47222222
-4.47222222	1.72569444	-17.7951389	-8.67708333
9.98263889	5.20833333	-8.10069444	-5.79166667
2.45833333	-1.15625	-6.36805556	-3.46875
6.21875	-14.8298611	-14.46875	2.31597222
-3.90277778	9.04166667	-16.7777778	6.36111111
13.6006944	0	-15.3368056	0.00347222
11.9357639	-1.26736111	-7.23524306	-12.3003472
7.80902778	-3.46875	-8.10069444	6.52430556

Microesfera 2

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
8.64	113.194444	-17.3611111	123.611111	22.9166667
8.84	114.583333	-15.9722222	123.611111	21.5277778
9.04	113.888889	-14.5833333	120.138889	18.75
9.24	113.888889	-15.2777778	119.444444	14.5833333
9.44	111.805556	-13.1944444	117.361111	13.1944444
9.64	113.194444	-11.8055556	115.277778	11.8055556
9.84	113.888889	-14.5833333	117.361111	6.94444444
10.04	113.194444	-15.9722222	115.972222	5.55555556
10.24	114.583333	-14.5833333	115.972222	4.86111111
10.44	113.194444	-9.72222222	113.888889	2.77777778
10.64	113.888889	-9.02777778	113.194444	0.69444444
10.84	113.194444	-7.63888889	112.5	0
11.04	112.5	-4.86111111	112.5	-0.69444444
11.24	112.5	-6.94444444	112.5	-2.77777778
11.44	112.5	-6.25	111.805556	-3.47222222

Microesfera		Dominio	
V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)
6.94444444	6.94444444	-2.8422E-13	-6.94444444
-3.47222222	6.94444444	-17.3611111	-13.8888889
-2.8422E-13	-3.47222222	-3.47222222	-20.8333333
-10.4166667	10.4166667	-10.4166667	-6.94444444
6.94444444	6.94444444	-10.4166667	-6.94444444
3.47222222	-13.8888889	10.4166667	-24.3055556
-3.47222222	-6.94444444	-6.94444444	-6.94444444
6.94444444	6.94444444	-2.8422E-13	-3.47222222
-6.94444444	24.3055556	-10.4166667	-10.4166667
3.47222222	3.47222222	-3.47222222	-10.4166667
-3.47222222	6.94444444	-3.47222222	-3.47222222
-3.47222222	13.8888889	7.1054E-14	-3.47222222
-7.1054E-14	-10.4166667	-7.1054E-14	-10.4166667
7.1054E-14	3.47222222	-3.47222222	-3.47222222

Microesfera 3

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
31.64	-27.7777778	-70.2548611	-2.08333333	-111.690278
31.84	-29.2847222	-68.98125	-8.33472222	-106.018056
32.04	-28.4722222	-70.83125	-5.55555556	-105.208333
32.24	-27.0826389	-73.3798611	-7.29166667	-102.777778
32.44	-26.6201389	-72.1645833	-7.29166667	-94.2708333
32.64	-26.8951389	-69.6902778	-9.02777778	-89.3520833
32.84	-26.0416667	-74.0736111	-12.8472222	-89.9305556
33.04	-23.3798611	-73.7263889	-10.70625	-85.8798611
33.32	-25.3472222	-73.0326389	-21.875	-78.9354167
33.44	-22.9166667	-79.1666667	-21.4118056	-81.25

Microesfera		Dominio	
V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)
-7.53472222	6.36805556	-31.2569444	28.3611111
4.0625	-9.25	13.8958333	4.04861111
6.94791667	-12.7430556	-8.68055556	12.1527778
2.3125	6.07638889	0	42.5347222
-1.375	12.3715278	-8.68055556	24.59375
4.26736111	-21.9166667	-19.0972222	-2.89236111
13.3090278	1.73611111	10.7048611	20.2534722
-7.02628968	2.47767857	-39.8883929	24.8015873
20.2546296	-51.1168981	3.8599537	-19.2881944

Microesfera 4

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
28.92	314.611806	41.5222222	315.943056	6.65555556
29.12	314.930556	41.1166667	315.711806	10.4743056
29.32	314.697222	39.9284722	315.044444	11.0506944

29.52	312.5	39.8145833	312.963194	13.8888889
29.72	312.846528	39.5833333	311.226389	15.7986111
29.92	311.371528	38.6576389	310.359028	15.7409722
30.12	311.574306	37.0368056	309.490972	17.5923611
30.32	308.854167	39.0048611	305.340278	21.875
30.52	307.407639	38.5416667	303.935417	21.64375
30.72	307.118056	36.8055556	302.632639	23.7847222
30.92	305.034722	38.73125	300.868056	27.5458333
31.12	304.556944	37.5	298.538194	28.0097222
31.32	303.414583	37.6152778	298.032639	28.8194444
31.52	301.852083	36.6895833	297.685417	30.46875
31.72	299.76875	36.2840278	295.368056	33.04375
31.92	298.552778	36.5743056	295.196528	33.3333333
32.12	296.527083	36.5736111	293.749306	35.0694444
32.32	294.154861	37.6729167	294.154861	37.6729167

Microesfera		Dominio	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
1.59375	-2.02777778	-1.15625	19.09375
-1.16666667	-5.94097222	-3.33680556	2.88194444
-10.9861111	-0.56944444	-10.40625	14.1909722
1.73263889	-1.15625	-8.68402778	9.54861111
-7.375	-4.62847222	-4.33680556	-0.28819444
1.01388889	-8.10416667	-4.34027778	9.25694444
-13.6006944	9.84027778	-20.7534722	21.4131944
-7.23263889	-2.31597222	-7.02430556	-1.15625
-1.44791667	-8.68055556	-6.51388889	10.7048611
-10.4166667	9.62847222	-8.82291667	18.8055556
-2.38888889	-6.15625	-11.6493056	2.31944444
-5.71180556	0.57638889	-2.52777778	4.04861111
-7.8125	-4.62847222	-1.73611111	8.24652778
-10.4166667	-2.02777778	-11.5868056	12.875
-6.07986111	1.45138889	-0.85763889	1.44791667
-10.1284722	-0.00347222	-7.23611111	8.68055556
-11.8611111	5.49652778	2.02777778	13.0173611

Microesfera 5

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio	
	x (micras)	y (micras)	x (micras)	y (micras)
15.68	33.6805556	103.067361	87.0368056	78.8770833
15.88	32.3784722	102.89375	86.5451389	80.4111111
16.08	33.8333333	101.967361	82.1034722	80.4395833
16.28	35.7340278	101.171528	80.6993056	81.9006944
16.48	35.7638889	100.925694	78.9638889	84.05625
16.68	36.3423611	102.791667	76.3888889	86.125
16.88	35.1270833	98.4958333	73.5819444	84.2881944
17.08	35.5902778	95.5152778	71.4118056	84.7513889
17.28	37.73125	94.3284722	72.1069444	85.8798611
17.48	38.6861111	93.8652778	66.6951389	84.375
17.68	38.9180556	93.2868056	64.5541667	84.0270833

17.88	38.5993056	92.41875	62.6152778	85.5319444
18.08	39.2361111	91.3194444	60.5902778	85.4451389
18.28	38.6576389	91.9270833	58.6805556	84.8666667
18.48	38.5701389	92.5055556	57.2916667	88.1076389
18.68	39.7576389	92.7083333	56.6555556	88.6576389
18.88	39.525	93.7208333	54.5715278	89.5541667
19.08	38.0208333	93.4604167	51.79375	90.7402778
19.28	37.5576389	92.8527778	50.4340278	92.41875
19.48	37.2104167	92.1298611	48.6111111	90.39375
19.68	36.4291667	92.4770833	45.1097222	90.9145833
19.88	37.7895833	92.9972222	43.8076389	91.4347222
20.08	38.4256944	91.8986111	46.9326389	90.2777778
20.28	38.6284722	91.5798611	44.1256944	91.0590278
20.48	40.7986111	92.2451389	43.6340278	92.1875
20.68	41.0298611	92.5923611	41.0298611	92.5923611

Microesfera		Dominio	
V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)
-6.51041667	-0.86805556	-2.45833333	-0.86805556
7.27430556	-4.63194444	-22.20833333	-4.63194444
9.50347222	-3.97916667	-7.02083333	-3.97916667
0.14930556	-1.22916667	-8.67708333	-1.22916667
2.89236111	9.32986111	-12.875	9.32986111
-6.07638889	-21.4791667	-14.0347222	-21.4791667
2.31597222	-14.9027778	-10.8506944	-14.9027778
10.7048611	-5.93402778	3.47569444	-5.93402778
4.77430556	-2.31597222	-27.0590278	-2.31597222
1.15972222	-2.89236111	-10.7048611	-2.89236111
-1.59375	-4.34027778	-9.69444444	-4.34027778
3.18402778	-5.49652778	-10.125	-5.49652778
-2.89236111	3.03819444	-9.54861111	3.03819444
-0.4375	2.89236111	-6.94444444	2.89236111
5.9375	1.01388889	-3.18055556	1.01388889
-1.16319444	5.0625	-10.4201389	5.0625
-7.52083333	-1.30208333	-13.8888889	-1.30208333
-2.31597222	-3.03819444	-6.79861111	-3.03819444
-1.73611111	-3.61458333	-9.11458333	-3.61458333
-3.90625	1.73611111	-17.5069444	1.73611111
6.80208333	2.60069444	-6.51041667	2.60069444
3.18055556	-5.49305556	15.625	-5.49305556
1.01388889	-1.59375	-14.0347222	-1.59375
10.8506944	3.32638889	-2.45833333	3.32638889
1.15625	1.73611111	-13.0208333	1.73611111

Microesfera 6

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio	
	x (micras)	y (micras)	t (s)	x (micras)
32.32	156.047222	54.7166667	169.356944	34.3458333
32.52	157.638889	52.575	169.213194	33.825
32.72	156.884722	53.0069444	167.302083	34.6618056
32.92	153.819444	53.4722222	164.872917	37.5

33.12	152.893056	53.7034722	161.804861	36.9215278
33.32	151.186111	54.1958333	161.053472	39.4680556
33.52	151.620833	53.3569444	161.921528	40.39375
33.72	150.347222	53.9354167	158.159722	42.8243056
33.92	149.479167	55.3243056	158.333333	46.18125
34.12	150.404861	56.1340278	158.59375	46.64375
34.32	150.925694	58.3333333	158.044444	49.8840278
34.52	151.952778	57.5236111	158.724306	48.8715278
34.72	152.43125	59.14375	159.490972	54.1666667
34.92	152.054861	62.1236111	159.722222	56.7125
35.12	151.388889	62.4416667	156.684028	58.6222222
35.32	152.951389	65.4520833	160.763889	61.3138889
35.52	155.902083	66.9555556	161.515278	65.3930556
35.72	156.365278	70.6881944	160.821528	68.3444444
35.92	156.365278	73.0326389	160.300694	72.8013889
36.12	160.573611	74.3340278	164.525	74.56875

Microesfera		Dominio	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
7.95833333	-10.7083333	-0.71875	-2.60416667
-3.77083333	2.15972222	-9.55555556	4.18402778
-15.3263889	2.32638889	-12.1458333	14.1909722
-4.63194444	1.15625	-15.3402778	-2.89236111
-8.53472222	2.46180556	-3.75694444	12.7326389
2.17361111	-4.19444444	4.34027778	4.62847222
-6.36805556	2.89236111	-18.8090278	12.1527778
-4.34027778	6.94444444	0.86805556	16.7847222
4.62847222	4.04861111	1.30208333	2.3125
2.60416667	10.9965278	-2.74652778	16.2013889
5.13541667	-4.04861111	3.39930556	-5.0625
2.39236111	8.10069444	3.83333333	26.4756944
-1.88194444	14.8993056	1.15625	12.7291667
-3.32986111	1.59027778	-15.1909722	9.54861111
7.8125	15.0520833	20.3993056	13.4583333
14.7534722	7.51736111	3.75694444	20.3958333
2.31597222	18.6631944	-3.46875	14.7569444
1.4211E-13	11.7222222	-2.60416667	22.2847222
21.0416667	6.50694444	21.1215278	8.83680556

Microesfera 7

Tiempo	Microesfera		Dominio	
t (s)	x (micras)	y (micras)	t (s)	x (micras)
1.8	145.3125	53.1243056	161.053472	80.0916667
2	148.263889	51.79375	160.995139	78.7034722
2.2	150.115972	55.4395833	159.027778	80.5555556
2.4	156.597222	57.1180556	160.185417	78.125
2.6	157.063194	59.9541667	161.663194	76.5048611
2.8	159.867361	60.8506944	160.561806	78.6458333
3	157.522917	65.5666667	157.956944	77.5458333
3.12	159.488194	69.9076389	158.477778	78.0958333

Microesfera		Dominio	
V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)
14.7569444	-6.65277778	-0.29166667	-6.94097222
9.26041667	18.2291667	-9.83680556	9.26041667
32.40625	8.39236111	5.78819444	-12.1527778
2.32986111	14.1805556	7.38888889	-8.10069444
14.0208333	4.48263889	-5.50694444	10.7048611
-11.7222222	23.5798611	-13.0243056	-5.5
16.3773148	36.1747685	4.34027778	4.58333333

Microesfera 8

Tiempo	Microesfera		Dominio	
t (s)	x (micras)	y (micras)	t (s)	x (micras)
31.92	213.107639	37.3270833	230.555556	13.0791667
32.12	213.19375	38.4256944	226.15625	11.8055556
32.32	212.557639	38.5993056	224.015972	16.0875
32.52	210.763889	38.4256944	217.708333	17.4770833
32.72	211.111111	35.6472222	217.360417	17.41875
32.92	210.995833	34.0277778	215.452083	17.96875
33.12	209.548611	33.8541667	213.136806	21.1229167
33.32	208.68125	35.0694444	210.272222	21.1513889
33.52	209.551389	36.2555556	210.013889	25.9548611
33.72	209.145139	34.4326389	207.582639	26.9673611
33.92	208.9125	34.3465278	207.813194	28.7326389
34.12	207.928472	33.5069444	209.259722	30.1506944
34.32	207.870833	33.4493056	207.639583	32.1763889

Microesfera		Dominio	
V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)
0.43055556	5.49305556	-21.9965278	-6.36805556
-3.18055556	0.86805556	-10.7013889	21.4097222
-8.96875	-0.86805556	-31.5381944	6.94791667
1.73611111	-13.8923611	-1.73958333	-0.29166667
-0.57638889	-8.09722222	-9.54166667	2.75
-7.23611111	-0.86805556	-11.5763889	15.7708333
-4.33680556	6.07638889	-14.3229167	0.14236111
4.35069444	5.93055556	-1.29166667	24.0173611
-2.03125	-9.11458333	-12.15625	5.0625
-1.16319444	-0.43055556	1.15277778	8.82638889
-4.92013889	-4.19791667	7.23263889	7.09027778
-0.28819444	-0.28819444	-8.10069444	10.1284722

Microesfera 9

Tiempo	Microesfera		Dominio	
t (s)	x (micras)	y (micras)	t (s)	x (micras)
29.72	14.8145833	-88.1944444	26.0416667	-197.452778
29.92	15.3354167	-87.9048611	25.1736111	-196.816667
30.12	15.3930556	-88.6	24.4215278	-188.773611
30.32	15.2777778	-87.9631944	24.6527778	-187.5
30.52	15.2777778	-88.8020833	22.2222222	-182.204861

30.72	15.6826389	-89.8145833	18.98125	-177.025
30.92	15.6826389	-91.3194444	19.2131944	-174.652778
31.12	14.8152778	-92.5923611	16.2034722	-171.527083
31.32	15.075	-91.175	13.5416667	-166.782639
31.52	14.2652778	-90.7402778	13.05	-161.053472
31.72	14.4097222	-91.6090278	11.5152778	-158.506944
31.92	14.9881944	-93.0555556	11.4583333	-155.7875
32.12	16.3201389	-91.725	10.5902778	-151.504861
32.32	15.0458333	-92.3027778	10.8798611	-150.230556
32.52	15.4520833	-92.9402778	12.2111111	-144.3875
32.72	14.6993056	-92.5923611	10.9951389	-141.666667
32.92	15.5097222	-92.5930556	10.2430556	-140.046528
33.12	15.0465278	-92.2888889	9.02777778	-134.953472
33.32	14.6409722	-93.1708333	10.2138889	-134.925
33.52	8.33333333	-93.6340278	4.16666667	-128.327083
33.72	9.95347222	-93.6340278	6.94444444	-126.041667
33.92	10.3590278	-92.3611111	6.13402778	-123.379861
34.12	11.5159722	-92.6506944	6.25	-119.907639
34.32	10.4736111	-92.2458333	6.94375	-117.593056
34.52	10.9958333	-91.6666667	7.52361111	-114.351389
34.72	9.20138889	-92.0138889	6.01944444	-112.442361
34.92	9.60625	-92.2451389	5.09236111	-109.663889
35.12	10.1256944	-91.95625	5.43819444	-106.944444
35.32	9.20138889	-91.2576389	5.90277778	-105.324306
35.52	9.25972222	-92.3604167	5.61319444	-102.748611
35.72	7.75486111	-91.4930556	4.19583333	-104.079861
35.92	8.56458333	-90.39375	5.55555556	-101.042361
36.12	9.49097222	-90.9722222	6.48125	-99.7680556
36.32	7.63888889	-88.7152778	4.97708333	-96.5277778
36.52	7.69513889	-92.5347222	5.38055556	-97.8006944
36.92	5.67083333	-90.5090278	3.41458333	-95.4284722
37.12	4.12361111	-88.6284722	4.12361111	-88.6284722

Microesfera		Dominio	
V_x (micras/s)	V_y (micras/s)	V_x (micras/s)	V_y (micras/s)
2.60416667	1.44791667	-4.34027778	3.18055556
0.28819444	-3.47569444	-3.76041667	40.2152778
-0.57638889	3.18402778	1.15625	6.36805556
0	-4.19444444	-12.1527778	26.4756944
2.02430556	-5.0625	-16.2048611	25.8993056
-1.4211E-13	-7.52430556	1.15972222	11.8611111
-4.33680556	-6.36458333	-15.0486111	15.6284722
1.29861111	7.08680556	-13.3090278	23.7222222
-4.04861111	2.17361111	-2.45833333	28.6458333
0.72222222	-4.34375	-7.67361111	12.7326389
2.89236111	-7.23263889	-0.28472222	13.5972222
6.65972222	6.65277778	-4.34027778	21.4131944
-6.37152778	-2.88888889	1.44791667	6.37152778
2.03125	-3.1875	6.65625	29.2152778
-3.76388889	1.73958333	-6.07986111	13.6041667
4.05208333	-0.00347222	-3.76041667	8.10069444

-2.31597222	1.52083333	-6.07638889	25.4652778
-2.02777778	-4.40972222	5.93055556	0.14236111
-31.5381944	-2.31597222	-30.2361111	32.9895833
8.10069444	-2.8422E-13	13.8888889	11.4270833
2.02777778	6.36458333	-4.05208333	13.3090278
5.78472222	-1.44791667	0.57986111	17.3611111
-5.21180556	2.02430556	3.46875	11.5729167
2.61111111	2.89583333	2.89930556	16.2083333
-8.97222222	-1.73611111	-7.52083333	9.54513889
2.02430556	-1.15625	-4.63541667	13.8923611
2.59722222	1.44444444	1.72916667	13.5972222
-4.62152778	3.49305556	2.32291667	8.10069444
0.29166667	-5.51388889	-1.44791667	12.8784722
-7.52430556	4.33680556	-7.08680556	-6.65625
4.04861111	5.49652778	6.79861111	15.1875
4.63194444	-2.89236111	4.62847222	6.37152778
-9.26041667	11.2847222	-7.52083333	16.2013889
0.28125	-19.0972222	2.01736111	-6.36458333
-5.06076389	5.06423611	-4.91493056	5.93055556
-7.73611111	9.40277778	3.54513889	34

Microesfera 10

Tiempo t (s)	Microesfera		Dominio	
	x (micras)	y (micras)	t (s)	x (micras)
20.2	2.08333333	98.7847222	38.9465278	88.9472222
20.4	1.04166667	97.8298611	36.5743056	88.9180556
20.6	2.08333333	96.2381944	37.0368056	88.3680556
20.8	1.96736111	97.10625	35.0111111	90.0465278
21	3.12430556	95.1972222	33.9118056	87.9048611
21.2	3.35625	95.6013889	31.8284722	89.3513889
21.4	3.93541667	98.0902778	31.5104167	88.9763889
21.6	5.20833333	96.3541667	29.45625	88.9756944
21.8	5.00555556	97.6847222	27.3145833	90.6534722
22	5.32430556	94.1548611	25.4631944	89.3805556
22.2	7.11805556	94.85	24.0736111	89.6993056
22.4	6.77083333	93.5756944	21.5854167	89.6402778
22.6	7.46527778	93.5763889	20.1388889	91.6375
22.8	6.53888889	93.6055556	18.2576389	91.3486111
23	9.49097222	94.3284722	15.39375	92.5347222
23.2	9.08541667	92.6270833	14.0333333	92.8243056
23.4	11.8631944	91.3194444	13.2520833	91.6666667

Microesfera		Dominio	
V _x (micras/s)	V _y (micras/s)	V _x (micras/s)	V _y (micras/s)
-5.20833333	-4.77430556	-11.8611111	-0.14583333
5.20833333	-7.95833333	2.3125	-2.75
-0.57986111	4.34027778	-10.1284722	8.39236111
5.78472222	-9.54513889	-5.49652778	-10.7083333
1.15972222	2.02083333	-10.4166667	7.23263889
2.89583333	12.4444444	-1.59027778	-1.875
6.36458333	-8.68055556	-10.2708333	-0.00347222

-1.01388889	6.65277778	-10.7083333	8.38888889
1.59375	-17.6493056	-9.25694444	-6.36458333
8.96875	3.47569444	-6.94791667	1.59375
-1.73611111	-6.37152778	-12.4409722	-0.29513889
3.47222222	0.00347222	-7.23263889	9.98611111
-4.63194444	0.14583333	-9.40625	-1.44444444
14.7604167	3.61458333	-14.3194444	5.93055556
-2.02777778	-8.50694444	-6.80208333	1.44791667
13.8888889	-6.53819444	-3.90625	-5.78819444

8. Bibliografía

- [1] Bruinsma R., Rondelez F., Levine A., *Eur. Phys. J.E.*, 6, (2001) 191.
- [2] Flores A.L., Corvera-Poiré E., Garza C., Castillo R., *Eur. Phys. Lett.* (2006)
- [3] Flores A.L., Corvera- Poiré E., Garza C., Castillo R., *J.Phys. Chem. B*, 110, (2006) 4824
- [4] Conformación Trans: http://www.biorom.uma.es/contenido/av_biomo/Mat2b.html
- [5] Bibo, A. M.; Knobler, C. M.; Peterson, I. R., *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 5591.
- [6] Lundquist, M., *Chem. Ser. 1*, (1971) 5
- [7] Lundquist, M., *Chem. Ser. 1*, (1971) 197
- [8] Stenhagen, E.; Ställberg-Stenhagen, S., *Nature*, 156 (1945) 239
- [9] Overbeck, G.A.; Möbius, D., *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7999
- [10] Castillo, R.; Ramos, S., *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7021
- [11] Lin, B.; Peng, J.B.; Ketterson, J.B.; Dutta, P.; Thomas, B.N.; Buontempo, J.; Rice, S.A., *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 2393
- [12] Shih, M.C.; Bohanon , T.M.; Mikrut, J.M.; Zschack, P.; Dutta, P., *J. Chem. Phys.*, 97 (1992b) 1556
- [13] Langer, J.S., *Rev. Mod. Phys.*, 52, (1980) 1.
- [14] Ivantsov, G.P. *Dolk. Akad. Nauk. SSSR* 58, (1947) 567
- [15] Glicksman, M.E.; Schaefer, R.J.; Ayers, J.D., *Metall. Mater. Trans A*, 7 (1976) 1747
- [16] Mullins, W.W.; Sekerka, F.F., *J. Appl. Phys.* 35, (1964) 444
- [17] Ben Amar, M.; Pomeau, Y., *Europhys. Lett.*, 2 (1986) 307
- [18] Langer, J.S., *Science*, 243 (1989) 1150
- [19] Brener E., Müller- Krumbhaar H., Temkin D., Abel T., *Physica A*, (1998) 249
- [20] Flores, A.; Ize, P.; Ramos, S.; Castillo, R. *J. Chem. Phys.* 119, (2003) 5644
- [21] Millar, A.; Möhwald, H., *J. Chem. Phys.*, 86, (1987) 4258
- [22] Danov, K.; Kralchevky, P., Boneva, M., *Langmuir* 20, (2004) 6139-6151

- [23] Nikolaides, M. G; Baush A. R.; Hsu, M.F.; Dinsmore, A. D.; Brenner, M.P.; Gay, C.;Weltz D. A. *Nature* 420, (2002) 299.
- [24] Chein Wei; Tan Susheng, Ng Tai-Kai; Ford, T. Warren, Tong, Penger, *PRL* 95, (2005) 218301
- [25] Nassoy, P.;Birch, R. W.; Andelman, D.; Rondelez, F.,*PRL* 76 (1996) 3
- [26] Kanager, M.V.; Möhwald H.; Dutta P., *Rev. Mod. Phys.*, 71 (1999) 779.
- [27] Andelman D.; Brochard F., Knobler C.; Rondelez F., *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*, editado por M. Gelbart, A. Ben Shaul, y D. Roux (Springer, New York), (1994) 559.
- [28] Ruiz-García, J.; Ivlev I., B., *Mol. Phys.*, 2, (1998) 371
- [29] Ruiz-García, J.; Gámez-Corrales, R.; Ivlev I., B., *Physica A*, 236 (1997) 97
- [30] Flores, A.L.; Ize, P.; Ramos, S.; Castillo, R., *J. Chem. Phys.*, 119 (2006) 5644
- [31] Ruiz-García, J.; Gámez-Corrales, R.; Ivlev, I., *Phys. Rev. E*, 58 (1998) 660
- [32] Earnshaw J.C.; Robinson D.J.; *J. Phys.: Condens. Matter*, 2 (1990) 9199
- [33] Danov, K.; Kralchevky, P., Boneva, M., *American Chemical Society, Published on Web*, (2006) 14.7
- [34] Armstrong J., A.; Mockler R., C.; O’Sullivan J., W., *J. Phys.: Condens. Matter*, 1 (1989) 1707-1730
- [35] Ben-Jacob, E.; *Contemporary Physics*, 34 (1993) 247-273
- [36] Martin P., Szablewski M., en *Langmuir-Blodgett Troughs Operating Manual*, editado por Grunfeld F. (Nima Technology Ltd) (2002) 18.
- [37] Hecht, E., *Óptica*. Editado por *Pearson Addison Wesley*, (2000) 87-129
- [38] *I-Elli2000 tutorial*: file: //N:\Produkte\manual\tutorial intro.htm
- [39] *Grupo del Dr. e Rolando Castillo, Instituto de Física UNAM*: <http://www.fisica.unam.mx/liquids>
- [40] Muruganathan, R. M.; Fischer Th. M., *J. Phys. Chem. Lett. B*, (2006) 2.5