



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**COMPORTAMIENTO DE FASE EN MEZCLAS DE SUSPENSIONES
COLOIDALES**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. SAMUEL LÓPEZ GODOY

**DRA. ANNA KOZINA
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2022



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

COMPORTAMIENTO DE FASE EN MEZCLAS DE SUSPENSIONES
COLOIDALES

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. SAMUEL LÓPEZ GODOY

Dra. ANNA KOZINA
INSTITUTO DE QUÍMICA



Ciudad de México, mayo 2022

Agradecimientos

- A mi tutora la Dra. Anna Kozina por su gran interés, tiempo y esfuerzo que ha demostrado tener en mi formación dentro de la ciencia permaneciendo siempre pendiente al avance académico y del proyecto investigación.
- A mi jurado: Dr. Luis Fernando Olguín Contreras, Dr. Jesús Gracia Fadrique, Dr. David Quintanar Guerrero, Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira y Dr. Ernesto Carrillo Nava; todos ellos por su interés en revisar y evaluar mi trabajo.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante los estudios de maestría, número de CVU: 1027765
- Al Instituto de Química por permitir el uso de sus instalaciones, especialmente el laboratorio 1-6 para llevar a cabo este proyecto.
- A Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el apoyo económico al proyecto de investigación con la clave del proyecto: IN100322.
- Al Dr. Pedro Días-Leyva (UAM-I) por proporcionar el programa para calcular la función de correlación utilizado en los experimentos que se realizaron.

1 Introducción

Una suspensión coloidal es un sistema en el que partículas sólidas se encuentran dispersas dentro de un líquido. Es un caso particular de los diferentes sistemas coloidales que existen, y como la mayoría de ellos, las suspensiones son termodinámicamente inestables, mientras cinéticamente estables sí. Una suspensión coloidal modelo es análoga a un sistema atómico o molecular, en donde las partículas sólidas corresponden a átomos o moléculas. Al igual que un sistema atómico puede estar en fase gaseosa, líquida o sólida, una suspensión coloidal puede estar en diferentes fases [1]. La fase en la que se encuentra un sistema coloidal dependerá de diferentes parámetros, tales como la temperatura, concentración de partículas e interacciones entre ellas. A estas fases y las transiciones entre ellas se le llama comportamiento de fase de una suspensión coloidal [2].

El caso más sencillo de una suspensión coloidal es un sistema de partículas del mismo tamaño, a lo que se le llama una suspensión monodispersa. En el caso de una suspensión binaria, o sea que tiene dos tamaños de partícula, el comportamiento de fase se enriquece debido a que depende de nuevos parámetros, que son la relación de tamaños α y la composición de la mezcla. Un caso muy particular ocurre cuando $\alpha < 0.1$. En este sistema se observa que entre las partículas grandes hay una fuerza de atracción, llamada atracción por exclusión de volumen [3]. Esto es un fenómeno entrópico y espontáneo. Así, introducir un tamaño de partícula pequeño a un sistema de partículas grandes es equivalente a introducir una interacción atractiva entre partículas grandes.

En tres dimensiones (3D) el comportamiento de fase de las suspensiones coloidales ha sido ampliamente estudiado, tanto para el caso más sencillo (modelo de esfera dura) como para sistemas más complejos, como en el caso donde hay atracción por exclusión de volumen (modelo de Asakura-Oosawa) [3]. Por el contrario, no hay suficiente información sobre la atracción por exclusión de volumen en dos dimensiones (2D). Incluso, el comportamiento de fase de esfera dura es diferente en 2D con respecto al modelo en 3D, por lo cual, no sorprende que también haya diferencias en cuanto a otro tipo de interacciones cuando se reduce la dimensionalidad [4]. En este trabajo se pretende estudiar experimentalmente el comportamiento de suspensiones coloidales de mezclas binarias en 2D. Se entiende por suspensión coloidal en 2D a un sistema

de partículas dispersas en un medio líquido considerado continuo. Al igual que en sistemas en 3D las partículas de sistemas en 2D pueden encontrarse en diferentes fases y mantienen movimiento Browniano [5-7]. Las suspensiones en 2D resultan de particular interés en sistemas modelo como los en los que las partículas son vesículas lipídicas [8,9], o cuando se pretende estudiar el auto ensamblado de glóbulos rojos en canales bidimensionales [10].

1.1 Hipótesis

Si en las suspensiones de mezclas binarias con las que se trabaje existe atracción por exclusión de volumen en 2D, habrá un cambio en la estructura adoptada por las partículas de mayor tamaño.

2 Marco teórico

2.1 Suspensiones coloidales

Los sistemas coloidales son mezclas heterogéneas constituidos por dos o más fases, al menos una fase del sistema se encuentra dispersa dentro de otra fase que es considerada como continua; así es posible hacer una diferencia entre fase dispersa y fase continua. Tanto la fase dispersa como la continua se pueden encontrar en los diferentes estados de agregación, lo que abre la posibilidad a diferentes tipos de dispersiones coloidales. En las suspensiones la fase continua es líquida, mientras que la fase dispersa son partículas sólidas. Las suspensiones, como muchos otros sistemas coloidales, pertenecen al grupo de dispersiones liofóbicas, es decir que la fase dispersa no es afín al medio y la formación de superficie entre ambas fases no es favorable debido al aumento de energía superficial, por lo cual, las dos fases del sistema tienden a separarse a través de la agregación [11]. De esta forma, termodinámicamente son sistemas inestables. Además, es importante tomar en cuenta la posible sedimentación de partículas debido a la gravedad, lo que puede promover la desestabilización de una suspensión. Sin embargo, el tiempo en el que la separación de las fases ocurre puede retrasarse por diferentes factores. Así la suspensión sería cinéticamente estable, como ocurre con muchas de las suspensiones que se

conocen y utilizan en la vida diaria: alimentos, farmacos, esmaltes, entre otros.

2.2 Fases y estructura de una suspensión coloidal

Las partículas sólidas pueden ser consideradas como análogos a átomos o moléculas inmersas dentro de un continuo. De la misma forma, como un sistema atómico se puede encontrar en diferentes fases, un sistema de partículas coloidales puede encontrarse en fases análogas a estas: gas, líquido, sólido, e incluso, diferentes fases sólidas. Una fase coloidal se caracteriza por su estructura y dinámica. Si se hace un recorrido a través de la misma fase se encontrará la misma estructura del sistema y la dinámica de partículas. La fase de una suspensión coloidal depende de diferentes parámetros como la temperatura, presión, e interacciones entre partículas. A las diferentes fases y sus transiciones se le llama comportamiento de fase. De forma análoga a las sustancias simples conformadas por átomos o moléculas, el comportamiento de fase de sistemas coloidales se puede describir con un diagrama de fase [1,2]. Estos diagramas relacionan a las diferentes variables del sistema prediciendo la fase en la cual se encuentra. En la ecuación de estado de sistemas coloidales, la presión barométrica es remplazada por la presión osmótica [1]. Debido a que la presión osmótica es proporcional a la concentración de partículas presentes en el sistema, es común encontrar a la concentración como una de estas variables, la cual se puede expresar como fracción de volumen Φ , lo que representa la relación del volumen ocupado por partículas con respecto al volumen total de la suspensión, y tiene un valor entre 0 y 1. En sustancias simples es común encontrar como una de las variables a la temperatura que está relacionada con la energía del sistema. En suspensiones se suele utilizar una variable que relacione a la interacción entre partículas, esta variable se llama energía potencial de interacción U , y es negativa para interacciones atractivas y positiva para interacciones repulsivas.

El modelo más sencillo para estudiar el comportamiento de fase en una suspensión es el modelo de esfera dura [12,13]. Se asume que las partículas son esferas que no interactúan a distancias mayores que a la de contacto, donde se repelen con potencial infinito. El comportamiento de fase de esferas duras ha sido bien descrito teóricamente y en experimentos, Figura 1 a) [1]. A bajas fracciones de volumen se tiene un fluido, en el cual las partículas se mueven con total libertad por todo el sistema. Al aumentar la fracción de volumen hasta un valor de $\Phi = 0.494$, fracción denotada como Φ_f , el sistema presenta coexistencia de líquido y sólido.

Cuando $\Phi = 0.545$ denotada como Φ_m , el sistema se congela, y las partículas vibran sobre sus sitios. Al aumentar aún más la fracción de volumen hasta $\Phi = 0.58$, fracción identificada como Φ_g , el sistema entra a una región de estado cinético conocido como estado vítreo, en donde las partículas están desordenadas y su movimiento está restringido debido a la cercanía con sus vecinos. A partir de $\Phi = 0.64$ denotada como Φ_{rcp} , que corresponde a empaquetamiento aleatorio, las partículas se organizan en cristal más empaquetado tipo fcc o hcp. El máximo empaquetamiento que se puede obtener es cuando la fracción de volumen es $\Phi = 0.74$, conocida como Φ_{cp} .

El comportamiento de fase para esferas duras que se acaba de describir es un modelo tridimensional (3D). En dos dimensiones (2D) el comportamiento de fases es diferente. La primera diferencia con respecto al modelo en 3D es que el orden de largo alcance no se observa en 2D, y solo se puede observar orden de cuasi largo alcance [14], lo que ha sido observado experimentalmente como un cristal 2D con defectos topológicos [6]. El modelo más sencillo en 2D es también el de discos duros con el área ocupada por partículas η en lugar de fracción de volumen Φ . El arreglo más compacto de un cristal en 2D es hexagonal, en donde cada partícula tiene seis vecinos inmediatos, se mantiene un orden posicional y un orden orientacional, este arreglo compacto de alcanza en $\eta \approx 0.91$. El orden orientacional se refiere al hecho de que todas las partículas tienen el mismo número de partículas vecinas, en este caso seis, y estos arreglos hexagonales están orientados en la misma dirección. Mientras que el orden posicional se refiere a que las partículas se mantienen en sus posiciones fijas en el espacio a la misma distancia una de otra de forma sucesiva. La teoría ampliamente aceptada para explicar el comportamiento de fase en 2D es la teoría KTHNY (Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson y Young) [15–19]. De acuerdo con esta teoría, el proceso de fusión de un sólido ocurre a través de dos transiciones de fase, Figura 1 b). La primera es de la fase sólida a la fase hexática. En el sólido se preservan dos ordenes: posicional y orientacional hexagonal. En la fase hexática se pierde el orden posicional pero se mantiene el orden orientacional. El rango η para partículas con repulsiones de muy corto alcance donde se puede observar la fase hexática es bastante pequeño: aproximadamente entre $\eta = 0.71$ y $\eta = 0.72$. Sin embargo, experimentalmente ha sido observada [20]. Además, se sabe que la fase hexática es sensible al aumento de la polidispersidad del sistema y que desaparece si la polidispersidad aumenta ligeramente [21]. La

segunda transición es la de fase hexática a líquido, donde se pierden los dos ordenes: posicional y orientacional. Se sabe que las interacciones adicionales a las de esfera dura pueden modificar el comportamiento de fase significativamente. Al introducir un nuevo tipo de interacción es posible observar estructuras bastante diferentes de las que se esperan para esferas duras, en el equilibrio.

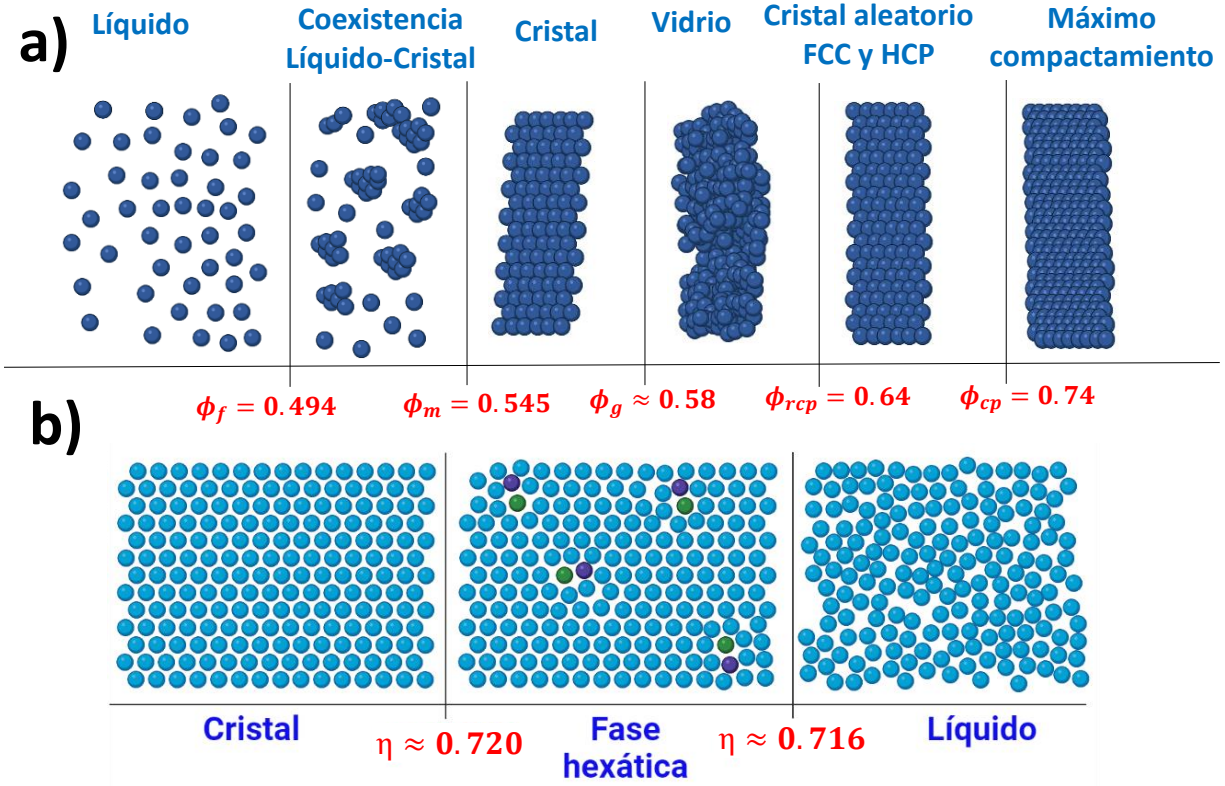


Figura 1: a) Comportamiento de fase de esfera dura en 3D. Fluido por debajo de Φ_f , coexistencia fluido-sólido entre Φ_f y Φ_m , transición vítrea en Φ_g , empaquetamiento aleatorio fcc y hcp a partir de Φ_{rcp} y finalmente el máximo empaquetamiento se alcanza en Φ_{cp} . b) Comportamiento de fase de esfera dura en 2D según la teoría KTHNY.

Como se mencionó, la estructura y dinámica del sistema nos permiten identificar a la fase en la que se encuentra el sistema. Para caracterizar la estructura de un sistema se utiliza función de distribución radial $g(r)$ [12]:

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_i) \delta(r_j - r) \right\rangle. \quad (1)$$

En donde ρ es la densidad numérica de partículas que es el número de partículas por unidad de volumen, r_i es la posición de una partícula i de referencia y r_j es la posición de todas las

partículas j distintas de la partícula de referencia. La función δ es la función Delta de Dirac, la cual es cero para cualquier valor diferente de cero en cuyo caso tiene valor de 1, de esta forma se asegura que el conteo de partículas para la estadística siempre sea desde el centro de la partícula de referencia i hasta el centro de la partícula j . Por lo tanto, $g(r)$ es una herramienta estadística que ofrece información sobre la probabilidad de encontrar el centro de una partícula a una distancia r desde el centro de una partícula de referencia, generalmente la distancia r es normalizada como r/σ , donde σ es el diámetro de partícula. También se conoce como la función de correlación posicional, ya que emplea muchas posibles configuraciones del sistema para armar un ensamble y relacionar la distancia con la probabilidad de encontrar el centro de partículas vecinas. Cada máximo es una distancia donde hay alta probabilidad de encontrar partículas vecinas. En el caso del orden cristalino en 2D, la función decae algebraicamente, mientras que en el caso de la fase hexática y el fluido la función decae exponencialmente. En este último caso, a muy largas distancias la función tiende a uno, lo que indica que a cualquiera de estas largas distancias es igualmente probable encontrar un centro de partícula. La Figura 2 muestra ejemplos de esta función para suspensiones a dos diferentes fracciones de área. Se muestra en la curva azul $g(r)$ de un sólido a alta η en donde el decaimiento de $g(r)$ es algebraico, mientras que en la curva roja se muestra el decaimiento exponencial de $g(r)$ de un líquido cuando η es muy bajo.

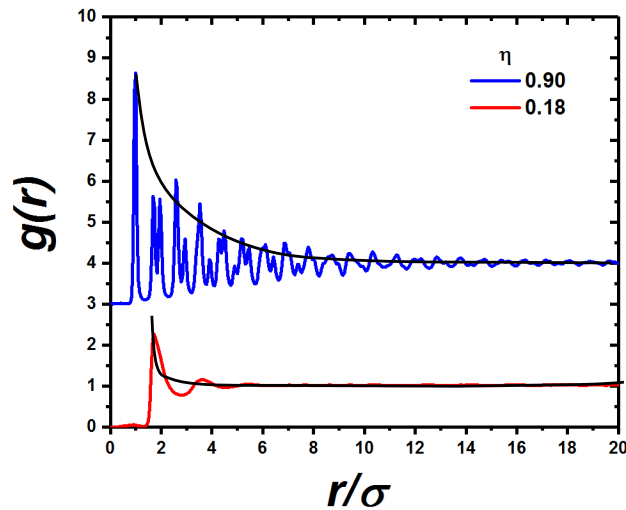


Figura 2: Ejemplos de funciones de distribución radial $g(r)$, para dos suspensiones de esferas duras con índice de polidispersidad por debajo de 4% en 2D con diferentes η . La curva azul corresponde a un sólido y la curva roja a un líquido. Las líneas negras muestran las envolventes para apreciar el decaimiento algebraico y exponencial respectivamente.

2.3 Mezclas binarias coloidales

El comportamiento de fase de una suspensión cambia si el sistema está compuesto por más que una especie, es decir partículas diferentes en tamaño, carga, etc. [22, 23]. Por ejemplo, una mezcla binaria de esferas duras de dos tamaños presenta fases ordenadas no observadas en suspensiones monodispersas [22]. Para describir el comportamiento de fase de mezclas binarias es necesario considerar tres parámetros: la relación de radios de partículas pequeñas (S) y grandes $\alpha = R_S/R$, la concentración de partículas totales (en términos de η o Φ) y la composición en términos de la fracción numérica (ν) o de volumen (ϕ) de cada especie. Experimentalmente, se ha observado que uno de los parámetros que más influye en el comportamiento de fase es la relación de tamaños [24]. Cuando $\alpha > 0.85$ se obtiene un arreglo hexagonal aleatorio entre partículas de ambos tamaños, muy parecido al arreglo hexagonal al de un sistema monodisperso pero con desorden substitucional. Cuando $\alpha \approx 0.58$ se obtiene un arreglo hexagonal de partículas grandes y otro arreglo hexagonal de partículas pequeñas los cuales se intercalan entre sí. Si $\alpha \approx 0.47$ se observa una separación de fases, se forman cristales hexagonales de partículas grandes y de partículas pequeñas por separado [24]. Por otro lado, para menores α se observa que las partículas de mayor tamaño forman un arreglo hexagonal, mientras que las partículas pequeñas ocupan los espacios que hay entre las grandes. El arreglo resultante depende de α y del número de partículas pequeñas n_S simultáneamente, y entonces hay una amplia posibilidad de fases dependiendo de estos parámetros [25]. En cuanto a fases no ordenadas metaestables, similares al vidrio en 3D, se ha predicho que éstas podrían aparecer a $\alpha = 0.71$ [26–29].

2.4 Atracción por exclusión de volumen

Un caso muy particular de mezcla binaria es cuando se tiene $\alpha \approx 0.1$, en ese caso ocurre la atracción por exclusión de volumen. Esto es un fenómeno entrópico, y fue teóricamente fundamentado por Asakura y Oozawa en 1954 [3], a pesar de haber sido aprovechado desde tiempo antes en aplicaciones de separación de fases en suspensiones de partículas de látex así como en procesos de aislamiento de virus [30–33]. Consiste en que al introducir a un sistema monodisperso un componente de menor tamaño, las partículas de mayor tamaño se ven atraídas entre sí. El volumen total que pueden ocupar las partículas pequeñas está restringido

por el que ocupan las partículas grandes y un volumen excluido alrededor de cada partícula grande en el cual los centros de partículas pequeñas no pueden entrar, porque en ambos tamaños se consideran esferas no penetrables. Cuando las partículas grandes se acercan en tal forma que sus volúmenes excluidos se traslapan, el volumen total disponible para las partículas pequeñas aumenta, lo que aumenta también el número de configuraciones posibles que pueden adoptar, Figura 3 a) y b). El resultado es que la entropía del sistema aumenta y el efecto es termodinámicamente favorable y espontáneo. La atracción por exclusión de volumen se ha estudiado ampliamente en mezclas de coloides con polímeros no absorbibles en 3D [34–36].

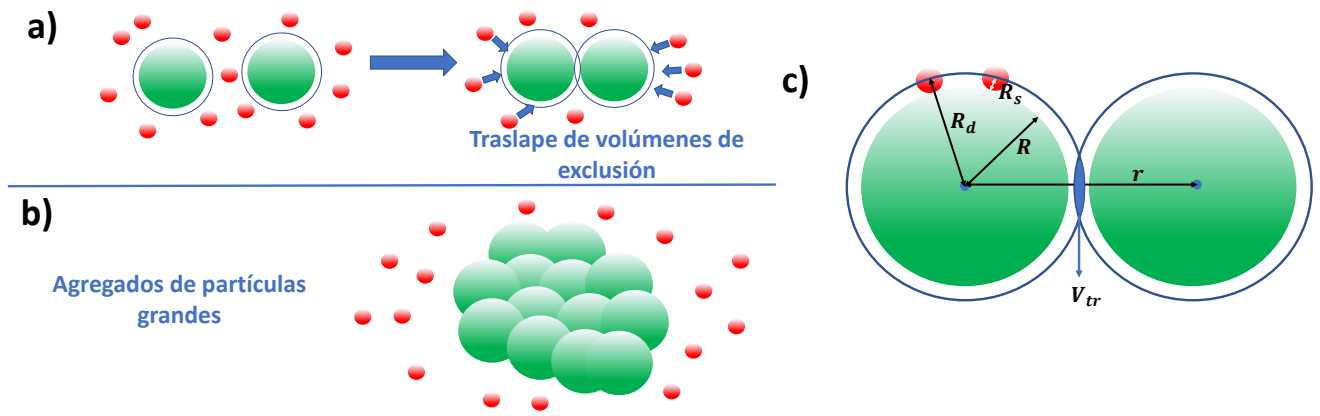


Figura 3: Esquema de la atracción por exclusión de volumen. a) Las esferas grandes tienen un volumen excluido a su alrededor en el que los centros de partículas pequeñas no pueden entrar. b) Cuando los volúmenes excluidos de las esferas grandes se traslapan el volumen disponible en el sistema para las partículas pequeñas crece, lo que hace al proceso entrópicamente favorable. c) Variables de la ecuación 2.

La energía potencial de atracción entre dos esferas por exclusión de volumen es descrita por la ecuación de Asakura-Oosawa y Vrij [37]:

$$\frac{U}{k_B T} = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq 2R \\ -n_S V_{tr}(r) & \text{si } 2R < r \leq 2R_d \\ 0 & \text{si } r > 2R_d, \end{cases} \quad (2)$$

en donde U es la energía potencial que se encuentra normalizada entre la constante de Boltzmann k_B por la temperatura T y r es la distancia desde el centro de la partícula de referencia. Del

lado derecho de la igualdad el signo negativo implica una interacción atractiva; n_S es el número de partículas pequeñas, R es el radio de partícula grande, R_S el radio de partícula pequeña, $R_d = R + R_S$ es el radio efectivo de exclusión y V_{tr} es el volumen traslapado dado por:

$$V_{tr} = \frac{4\pi}{3} R_d^3 \left[1 - \frac{3}{4} \frac{r}{R_d} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R_d} \right)^3 \right]. \quad (3)$$

Para poder generalizar los sistemas es conveniente normalizar la distancia r y describirla en terminos de diámetros de partícula, esto se hace dividiendo la distancia r entre el diámetro de partícula $\sigma = 2R$. De acuerdo con lo descrito por la ecuación 2 la distancia máxima entre dos centros de partículas a la cual hay atracción es:

$$D_{max} = 2R_d = 2R + 2R_S. \quad (4)$$

Al normalizar esta distancia entre $\sigma = 2R$ se obtiene:

$$\frac{D_{max}}{2R} = 1 + \frac{2R_S}{2R} = 1 + \frac{R_S}{R}, \quad (5)$$

donde la relación $\frac{R_S}{R} = \alpha$, que en el contexto de la atracción del modelo de Asakura-Oozawa se suele denotar como δ , se llama alcance o rango de atracción, y se refiere a la distancia máxima dada en diámetros entre las superficies de dos partículas grandes para que ocurra la atracción, debido a que si no hay traslape de volúmenes de exclusión no ocurre la atracción. De esta forma la ecuación 2 queda como

$$\frac{U}{k_B T} = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq 1 \\ -n_S V_{tr}(r) & \text{si } 1 < r \leq 1 + \delta \\ 0 & \text{si } r > 1 + \delta. \end{cases} \quad (6)$$

Finalmente el volumen traslapado para la ecuación 6 se puede expresar en terminos de δ 1:

$$V_{tr} = \left(1 - \frac{3r}{2\sigma(1+\delta)} + \frac{1}{2} \left[\frac{r}{\sigma(1+\delta)} \right]^3 \right) \times \frac{\pi}{6} \sigma^3 (1+\delta)^3. \quad (7)$$

La Figura 4 muestra la gráfica de la ecuación 6. Se observa que a distancias mayores a las cuales no hay traslape de volúmenes de exclusión, la energía potencial es cero. Si las partículas se acercan suficiente y sus volúmenes de exclusión comienzan a traslapar, la

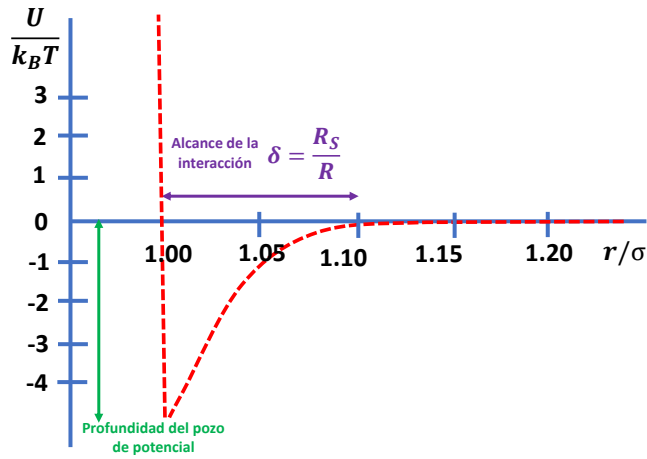


Figura 4: Energía potencial de interacción de un sistema de Asakura-Oosawa.

energía potencial es negativa, y por lo tanto atractiva. Si la distancia entre centros de partículas continúa disminuyendo, la energía potencial continúa disminuyendo hasta un valor mínimo que se encuentra a la distancia a la cual las partículas se tocan en $2R$, y luego sube debido a la repulsión de esfera dura. De las ecuaciones anteriores se puede notar, que el pozo se hace más profundo con el aumento de partículas pequeñas. Y en segundo lugar, la relación de tamaños δ influye directamente en el rango de la atracción, y entre menor sea δ , menor será este rango.

En 2D la primera cuestión a estudiar es cómo cambiará la configuración de un sistema monodisperso al introducir un componente de mucho menor tamaño, ya que varios trabajos sugieren que en 2D también existe atracción por exclusión de volumen. En suspensiones monodispersas, que se colocan entre dos placas de vidrio, la interacción con estas placas ocasiona una disminución en la difusión de las partículas en el medio, posiblemente debida a la interacción con las placas de vidrio. Si la concentración de partículas aumenta, disminuye la movilidad de estas, así como también disminuye cuando se reduce la distancia entre las placas [5]. En cuanto a la atracción por exclusión de volumen, se ha predicho de manera teórica que hay una transición de fase del líquido hacia el cristal a menor η que en sistemas monodispersos. Además, la misma teoría predice una coexistencia de cristal y líquido cuyo rango se vuelve más amplio cuando aumenta la cantidad de partículas pequeñas [38]. Se espera además un pozo de atracción muy similar al que se observa en 3D precedido de una barrera energética. Este pozo llega a su nivel mínimo a la distancia a la cual las partículas se

tocan [38–41]. Trabajos teóricos también han llevado parte del enfoque a lo que ocurre con la interacción entre las partículas, consideradas en este caso como discos, y las paredes, y han llegado a la predicción de que hay una atracción por exclusión de volumen entre estos dos cuerpos [39]. Los trabajos de simulación han llegado a obtener resultados muy similares a los predichos por la teoría, y hay trabajos que reportan la similitud entre los datos obtenidos por la teoría y por simulación, observando un alto grado de concordancia [39–42]. Experimentalmente, sin embargo, no ha sido sencillo el montaje de sistemas que puedan ser considerados en 2D, y la cantidad de trabajos para comparar datos experimentales con los datos teóricos y de simulación es baja aún. A pesar de esto, hay trabajos enfocados en estudiar la atracción por exclusión de volumen en sistemas en 2D [4, 43, 44]. Estos trabajos han mostrado que existe atracción entre las partículas grandes en un sistema en 2D, generalmente a concentraciones altas de partículas grandes, de tal forma que se observa la fase cristal o líquida. Este trabajo se ha enfocado en observar de forma experimental el comportamiento de fase de sistemas en donde la concentración de partículas tanto grandes como pequeñas no es alta. En lo sucesivo para las partículas grandes se utilizará la fracción de área y simplemente se denotará como η , y para las partículas pequeñas se utilizará fracción de volumen y se denotará como Φ . Los experimentos realizados en este proyecto se realizaron a η menor a 0.110. Mientras que el Φ fue menor a 22.1×10^{-6} . Si en estos sistemas existe atracción por exclusión de volumen esta se debe manifestar como un cambio en la estructura y dinámica del sistema.

3 Metodología

Como partículas de tamaño mayor se utilizaron partículas de sílice de diámetro $\sigma = 3 \mu\text{m}$ (Bang Labs, USA). Las partículas de menor tamaño son partículas de sílice fluorescentes y se sintetizaron con el método de Stöber [45] con un paso previo para obtener partículas fluorescentes [46]. La síntesis consiste en colocar en un matríz 30 mL de etanol y añadir 3 mL de una solución de rodamina B isotiocianato (RBITC) en etanol a 0.32 mg/mL y 0.2 mL de 3-aminopropiltietoxisilano (APTES). El matraz se cubre con papel aluminio y el sistema se deja a 25 °C por 3 h en atmósfera de nitrógeno. Después, se añaden 20 mL de etanol y 9.5 mL de hidróxido de amonio 30% v/v. Esta solución se mantiene en agitación bajo atmosfera inerte a la

misma temperatura. Después, se le inyecta una segunda solución de 5.5 mL tetraetilortosilicato (TEOS) en 30 mL de etanol. El sistema se deja reaccionar por 24 h. Las partículas formadas se lavan con con etanol en ciclos de sedimentación-redispersión y se secan al vacío a 40° C. Las partículas fueron caracterizadas para obtener su tamaño e índice de polidispersidad denotado como (PDI), por dispersión dinámica denotada en adelante como (DLS) y dispersión estática de luz que se denotará como (SLS). Con DLS se obtuvo un radio hidrodinámico $R_{HS} = 145$ nm, se empleó un ángulo de 90° y 60 s de tiempo Figura 5 a) y b). Por medio de SLS se compararon los datos experimentales con los de una curva de factor de forma tórico para esferas monodispersas que en la Figura 5 c) y d) se observa como línea sólida negra. Posteriormente, se ajustó una curva variando el radio partiendo de R_{HS} y hacia abajo hasta que se observara la mayor semejanza obteniendo un radio geométrico $R_S = 135$ nm. Finalmente, se ajustaron curvas teóricas para esferas de 135 nm de radio con diferentes PDI y la que mejor se ajusta a los resultados es 3% . Por lo tanto, $\alpha = \delta = 0.09$.

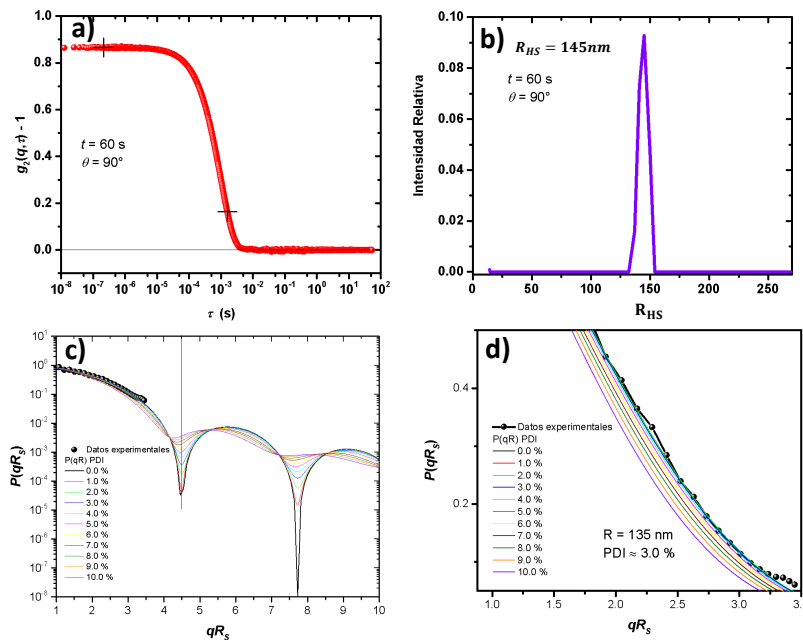


Figura 5: a) Función de correlación de intensidad $g_2(q, \tau) - 1$ obtenida de los datos de DLS, b) Ajuste para el histograma de la intensidad relativa en donde se obtuvo un radio hidrodinámico $R_{HS} = 145$ nm, c) Ajuste de una curva teórica del factor de forma a los datos experimentales resultando el radio geométrico $R_S = 135$ nm y un $PDI = 3\%$ y d) Aumento de la región de datos experimentales para mejor apreciación del ajuste.

Para los modelos de estudio se prepararon dos suspensiones en agua Mili-Q cuyo pH se

medió de forma cualitativa con tiras de papel pH resultando ser neutro. Una de las suspensiones era partículas grandes (L) y la otra de pequeñas (S), ambas con una fracción de volumen $\Phi = 6.66 \times 10^{-3}$. Se añadieron ciertos microlitros de la suspensión S a la suspensión L de forma que las fracciones de volumen Φ por partículas pequeñas en las suspensiones resultantes fueron: $\Phi \times 10^{-6} = 7.40, 14.8$ y 22.1 .

La preparación de muestras para la microscopía óptica en campo claro se llevó a cabo entre dos vidrios (un portaobjetos y un cubreobjetos) modificados hidrofóticamente con diclorodimetilsilano (DCDMS) para evitar adherencia de las partículas al vidrio. Con una micropipeta con error máximo de 1.47% de $10 \mu\text{L}$ se midió un volumen de suspensión de 0.64μ que se colocó en medio de cuatro puntos de resina epóxica fresca recién mezclada, previamente colocados sobre el portaobjetos a las distancias que hay entre las esquinas del cubreobjetos de 22 mm, después se cubrió con el cubreobjetos y se terminó de sellar con resina epóxica mientras se presionaba cuidadosamente para evitar que la resina se introdujera en el sistema. La resina endurece en un tiempo de 5 min. Se observó la muestra durante dos horas para observar asegurar el libre movimiento de las partículas. La altura promedio de los experimentos entre ambos vidrios es $6 \mu\text{m}$ que puede ser obtenida de los datos del software del microscopio marcando ambos vidrios en una esquina seca con tinta y enfocando ambas manchas para así obtener la diferencia de alturas al desplazar la platina. Primero se analizaron suspensiones de partículas grandes a diferentes fracciones de área η . Después se prepararon las mezclas binarias a diferentes η y Φ . La fracción η se obtiene al hacer un conteo de partículas de un set de imágenes y dividir el área total ocupado por partículas entre el área de la imagen.

Las imágenes fueron obtenidas con un microscopio recto Zeiss Imager.M2. Se utilizó la cámara Axiocam 503 color y la función Time Series para tomar más de 5000 imágenes por experimento a fin de tener un número representativo de partículas aún en sistemas de baja η , entre cada imagen hay un espacio de tiempo de 36 ms, durante este tiempo la configuración del sistema cambia debido al movimiento Browniano del sistema. Los centros de partículas fueron localizados con el software IDL [47], y posteriormente, las funciones de correlación fueron calculadas con el programa hecho en casa y proporcionado por el Dr. Díaz-Leyva (UAM-I). El número aproximado de partículas para cada experimento varía entre 12533 y 78249 dependiendo

de η

4 Resultados

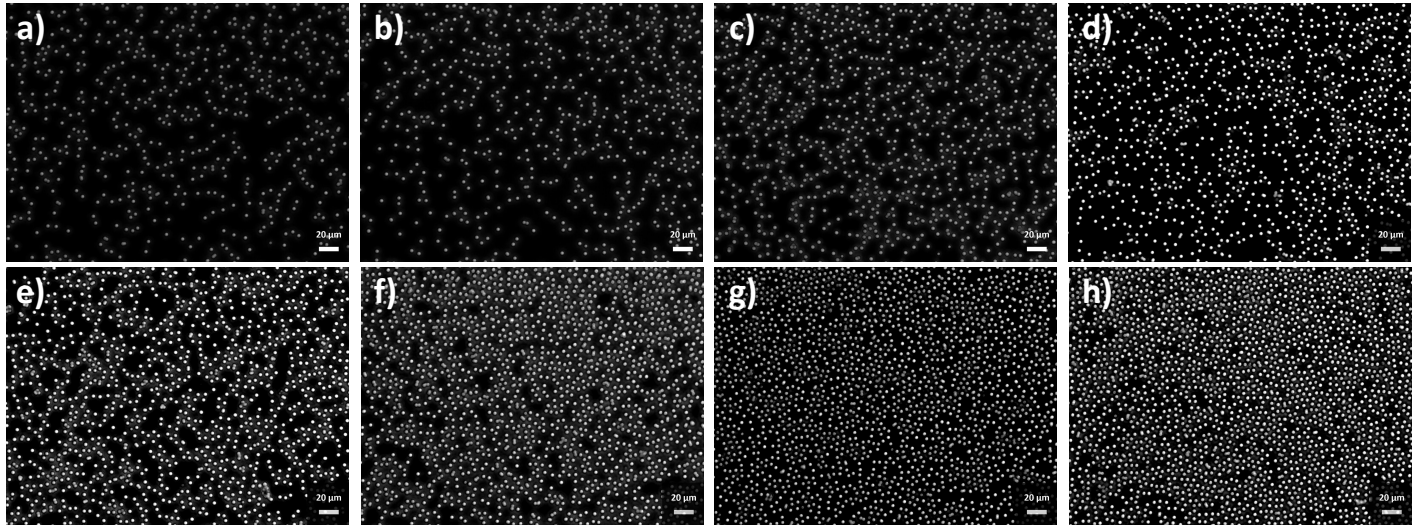


Figura 6: Micrografías de suspensiones monodispersas en donde con valores de η : a) 0.047, b) 0.053, c) 0.081, d) 0.092, e) 0.111, f) 0.140, g) 0.169, h) 0.185.

La figura 6 muestra las micrografías de suspensiones monodispersas a diferentes η entre 0.047 y 0.185. A simple vista se puede observar que mientras η aumenta la distancia entre las partículas disminuye. Esta disminución de la distancia entre las partículas debe manifestarse en la función de distribución radial $g(r)$.

En la Figura 7 se puede observar $g(r)$ para los sistemas monodispersos de la figura 6. Todas las curvas muestran un máximo más allá de 1.5σ . A medida que η aumenta, el máximo se desplaza hacia distancias menores. Además, aparece un segundo máximo, en el caso de $\eta = 0.169$ y $\eta = 0.185$ bien definido cerca de 3.6σ . Este comportamiento es el esperado para sistemas monodispersos, debido a que con el aumento de concentración la distancia promedio entre las partículas disminuye. La aparición del segundo máximo es resultado del aumento en la probabilidad de que una partícula tenga vecinos más allá de sus primeros vecinos.

En la Figura 8 se observan las micrografías antes y después de la adición de partículas pequeñas para baja fracción de área $\eta \approx 0.002$ y baja fracción de volumen de partículas

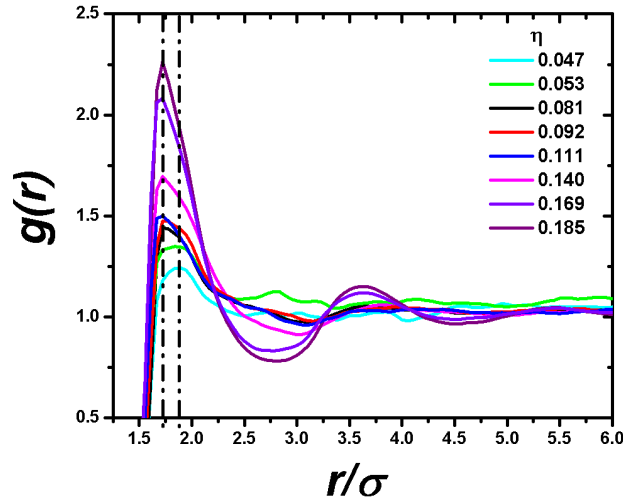


Figura 7: $g(r)$ para diferentes fracciones de área en sistemas monodispersos.

pequeñas $\Phi = 7.4 \times 10^{-6}$. Como se puede notar, no se observa una diferencia notable en las micrografías.

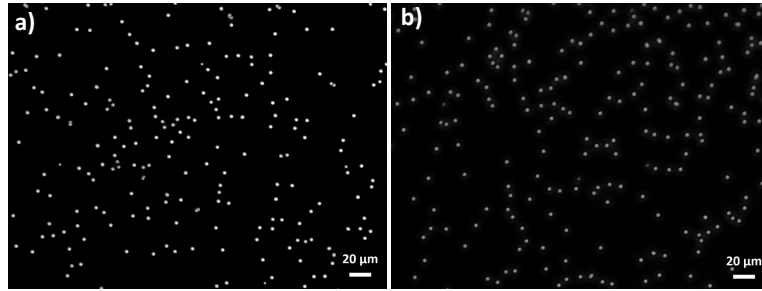


Figura 8: Micrografías para suspensiones donde $\eta \approx 0.002$: a) $\Phi = 0$ y b) $\Phi = 7.40 \times 10^{-6}$.

Sin embargo, en las funciones de distribución radial de ambos sistemas que se muestran en la Figura 9 se puede observar que la curva azul alcanza valores de menor distancia con primeros vecinos, a pesar de no tener un máximo bien definido como en el caso de la curva roja. La curva azul corresponde a la mezcla binaria. Esta ligera aparición de valores para menores r indica que las distancias promedio entre las partículas disminuyeron, posiblemente debido a la débil atracción introducida al sistema.

En el siguiente set de experimentos se aumentó η hasta $\eta \approx 0.035$ y se consideraron mezclas binarias variando Φ . Las micrografías de algunos de estos experimentos se muestran en la Figura

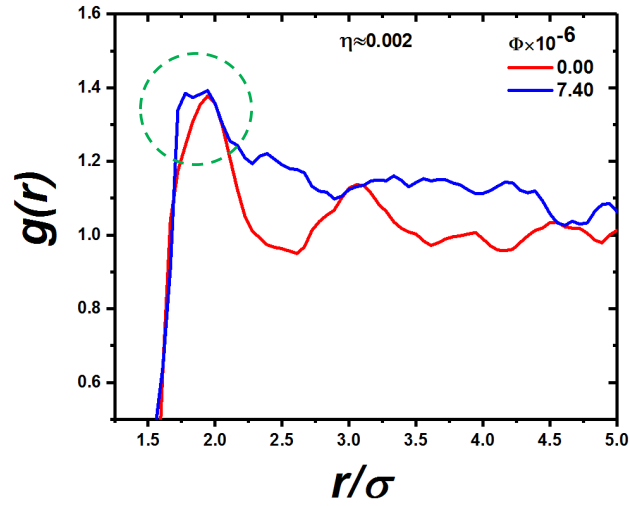


Figura 9: $g(r)$ para a) un sistema de partículas grandes (curva roja) y b) mezcla binaria (curva azul).

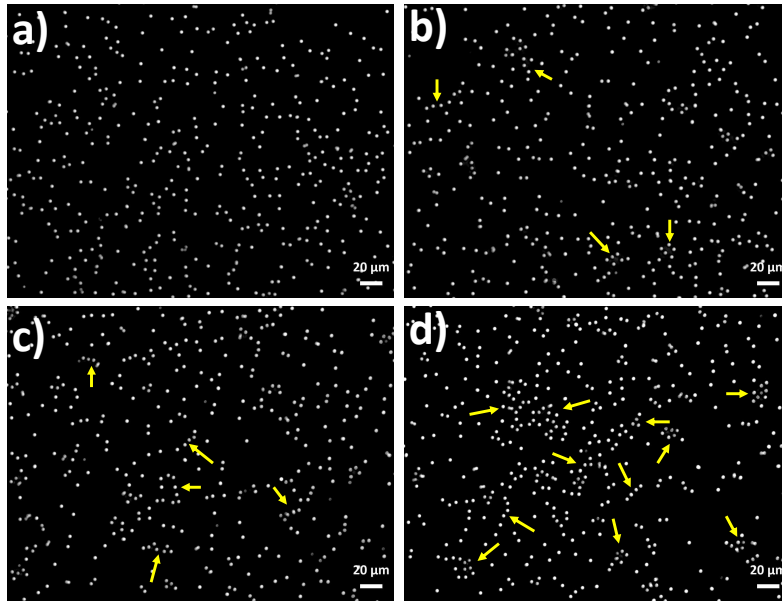


Figura 10: Micrografías de diferentes sistemas de mezclas binarias donde $\eta \approx 0.035$: a) $\Phi = 7.40 \times 10^{-6}$, b), c) y d) corresponden a tres diferentes suspensiones en donde: $\Phi = 22.1 \times 10^{-6}$.

10. Ahora el efecto de la concentración de partículas pequeñas en el sistema es evidente en las micrografías. En la Figura **10** a) la fracción de volumen es la más baja, mientras que en la Figura **10** b), c) y d) la fracción de volumen es la más alta. En estas últimas tres micrografías se pueden identificar algunas agrupaciones de partículas. Este efecto debería reflejarse en la función de distribución radial como muestra la Figura **11** y discutirá a continuación.

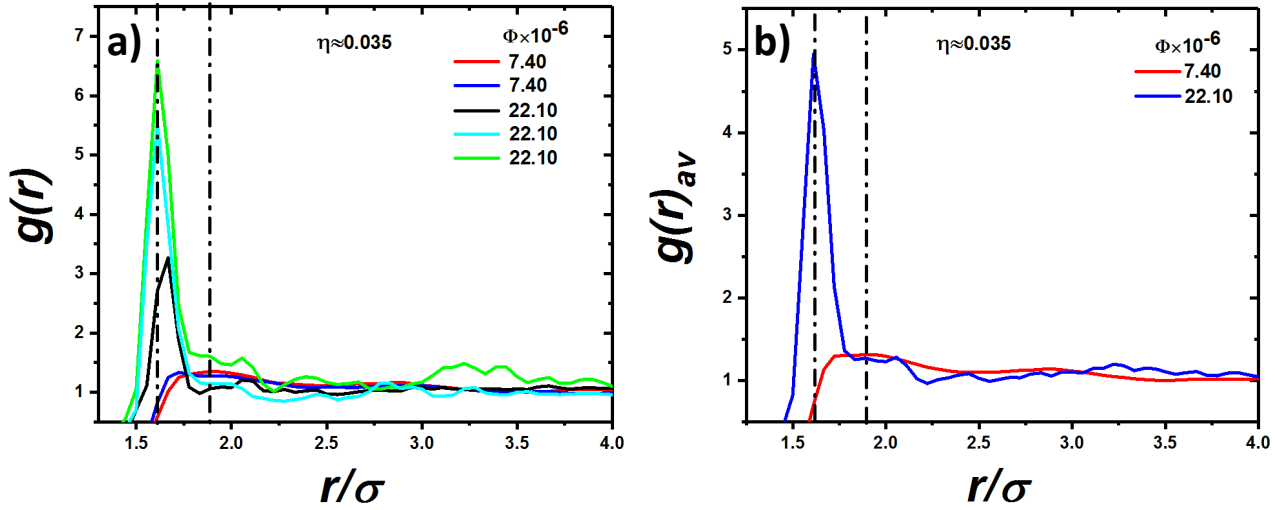


Figura 11: a) $g(r)$ para diferentes mezclas binarias donde $\eta \approx 0.035$ y b) $g(r)$ promedio ($g(r)_{av}$) a diferentes Φ a $\eta \approx 0.035$.

La Figura 11 a) muestra la función de distribución para diferentes mezclas binarias donde $\eta \approx 0.035$. Considerando que los valores de η varían al rededor de 0.035 y no son exactamente ese número, las curvas de $g(r)$ pueden variar en la altura del primer máximo, de hecho, la Figura 7 muestra que $g(r)$ es sensible a cambios en η . Aún así la diferencia cualitativa entre las dos concentraciones de Φ es claramente visible. En el caso de mayor concentración el primer máximo es más agudo y fácil de encontrar a la vista, mientras que en el caso contrario no es fácil encontrar ese primer máximo. Se puede observar reproducibilidad entre los experimentos realizados a la misma Φ en la Figura 11 a). El promedio las funciones de distribución, $g(r)_{av}$, para los diferentes experimentos realizados a las mismas Φ se muestra en la Figura 11 b). La curva roja correspondiente a la menor Φ muestra una mayor amplitud alrededor del máximo, lo que indica una mayor dispersión de probabilidad de encontrar partículas a la distancia del máximo, mientras que la curva azul al tener una menor amplitud alrededor de su primer máximo muestra una mayor probabilidad de encontrar partículas a esa distancia indicada. Se puede observar nuevamente un desplazamiento del primer máximo de la función de distribución radial, así como un aumento en la altura de este primer máximo. Esto indica que la probabilidad de encontrar partículas vecinas a menores distancias aumentó al aumentar la concentración de partículas pequeñas al sistema, y es consistente con lo que se observa en las micrografías donde la distancia entre las partículas vecinas disminuye dentro de los grupos de partículas observados. A medida que el tiempo pasa a los grupos de partículas llegan nuevas partículas mientras que

otros se van. Además, hay una tendencia a formar hileras mientras más partículas se acercan al grupo. En el caso de este set de experimentos la distancia de los primeros máximos disminuye desde 1.72 hasta 1.61σ . Esta disminución del primer máximo está asociado con la formación de los grupos de partículas que son notorios en las micrografías y parecen mantener una distancia no menor a 1.61σ entre sus centros. Esto llama mucho la atención ya que una interacción completamente atractiva tendría como resultado que el primer máximo estuviera cercano $r = \sigma$.

Para conocer si esta distancia se mantiene a estas Φ , se aumentó η . Las micrografías que se muestran en la Figura 12 muestran sistemas cuando $\eta \approx 0.045$ y diferentes Φ .

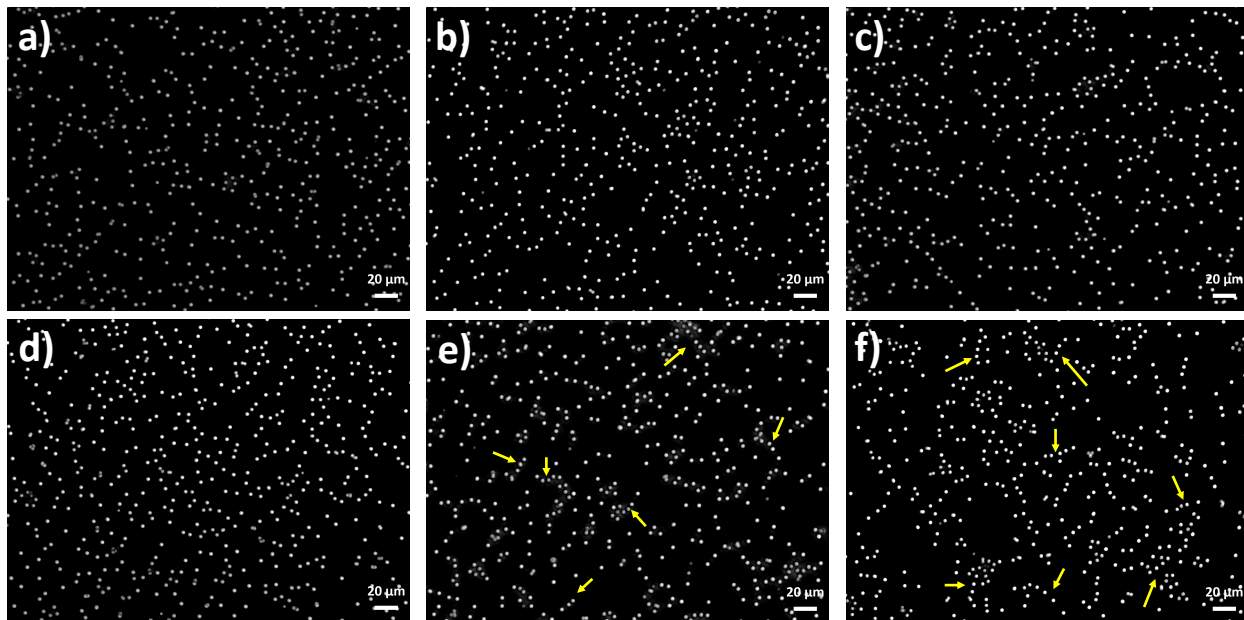


Figura 12: Micrografías de seis diferentes suspensiones con $\eta \approx 0.045$ a) $\Phi = 0$, b) y c) $\Phi = 7.40 \times 10^{-6}$, d) $\Phi = 14.8 \times 10^{-6}$ y e) y f) $\Phi = 22.1 \times 10^{-6}$.

El efecto es notorio, especialmente para los mayores Φ en donde se pueden notar agregados de partículas con forma lineal como una hilera de partículas. A diferencia de los sistemas anteriores, en este set a alta Φ se puede observar que dos o más hileras pueden unirse y formar cúmulos más grandes. Las funciones de distribución radial de estos sistemas se muestran en la Figura 13. La Figura 13 a) muestra $g(r)$ de todos los experimentos de este rango de η , mientras la Figura 13 b) muestra los promedios para cada Φ . Se observa que los experimentos se reproducen a las mismas Φ , ya que los máximos de cada una de las mismas Φ coinciden en la mayoría de los casos. En cuanto a todas las demás gráficas el desplazamiento hacia la izquierda desde 1.88σ

en el sistema monodisperso hasta 1.61σ en el caso de la mayor Φ que es en donde se observa el mayor cambio en la forma de las curvas. Esto último aumenta la inferencia de que hay alguna fuerza adicional en el sistema que no permite que las partículas acaben por agregarse y estar tan cerca como $r = \sigma$ y en cambio mantengan la distancia $r = 1.61\sigma$. Aún cuando las hileras son más fáciles de identificar en las micrografías en este set de experimentos, se puede observar también que la distancia que separa a la superficie de una partícula con otra es muy grande.

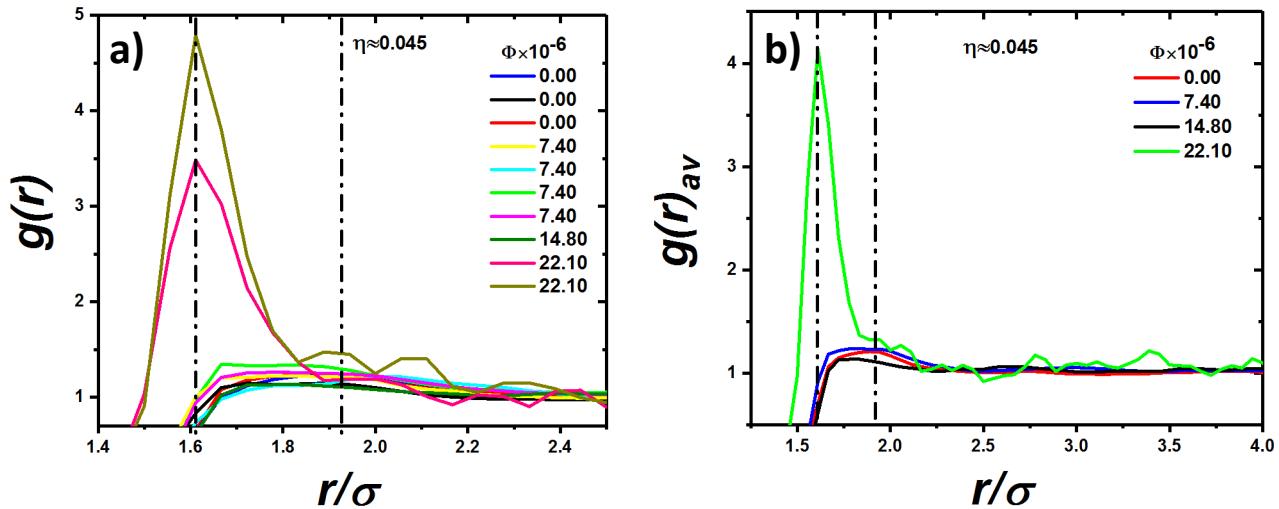


Figura 13: a) $g(r)$ para diferentes sistemas donde $\eta \approx 0.045$ y b) $g(r)_{av}$ a diferentes Φ a $\eta \approx 0.045$.

Las micrografías de la Figura 14 muestran que al continuar aumentando la concentración de partículas grandes en el sistema los cúmulos aumentan en la cantidad de partículas que los forman. Ahora se observan cúmulos grandes que se interconectan aún por hileras de partículas. Pero, al menos cualitativamente no parece disminuir la distancia entre los centros de partículas. Esto se puede corroborar en las funciones de distribución radial de la Figura 15. La distancia 1.61σ es un valor que no se puede pasar al menos con las condiciones de nuestro sistema. Se puede notar que la altura del primer máximo tiene cambios y no se mantiene constante, esto se debe en primer lugar a que como ya se mencionó $g(r)$ es sensible a cambios en la cantidad de partículas analizadas, y en segundo lugar también es sensible a la formación de agregados, por lo cual la aparición de algún agregado con mucho menor movilidad (uno en el que no entren y salgan partículas con la misma frecuencia que en los otros) que otros podría hacer que el máximo tenga una altura mayor.

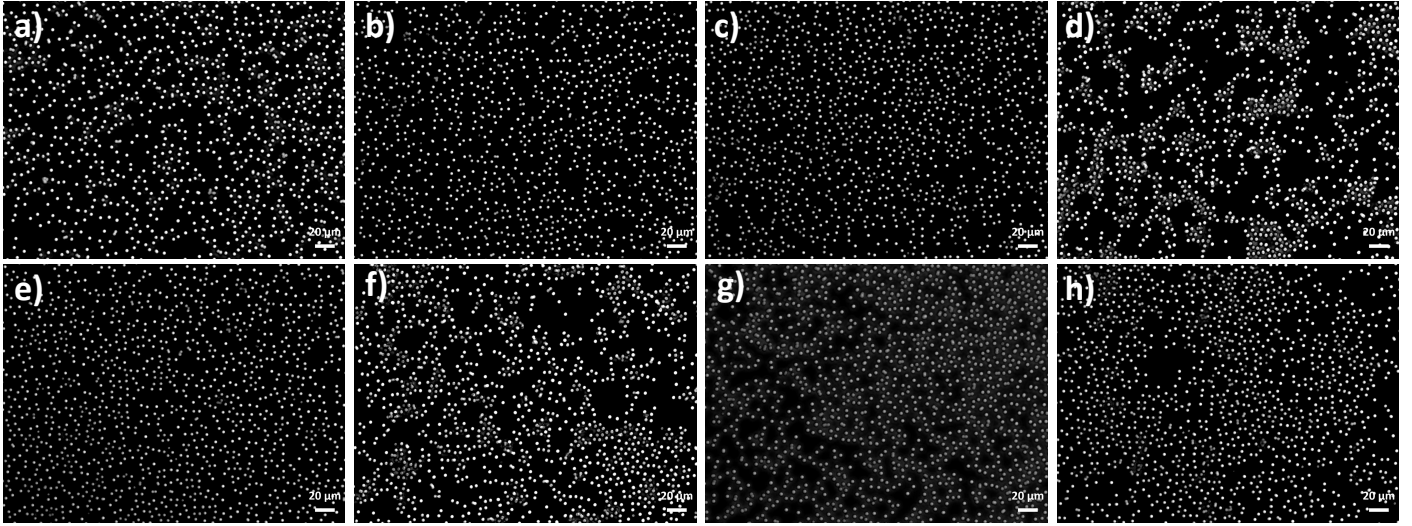


Figura 14: Micrografías de ocho diferentes suspensiones donde $\eta \approx 0.095$ y: a) $\Phi = 0$, b) y c) $\Phi = 7.4 \times 10^{-6}$, d) $\Phi = 22.1 \times 10^{-6}$. $\eta \approx 0.100$ y: e) $\Phi = 7.4 \times 10^{-6}$ y f) $\Phi = 22.1 \times 10^{-6}$. $\eta \approx 0.110$ y: g) $\Phi = 0$ y h) $\Phi = 22.1 \times 10^{-6}$.

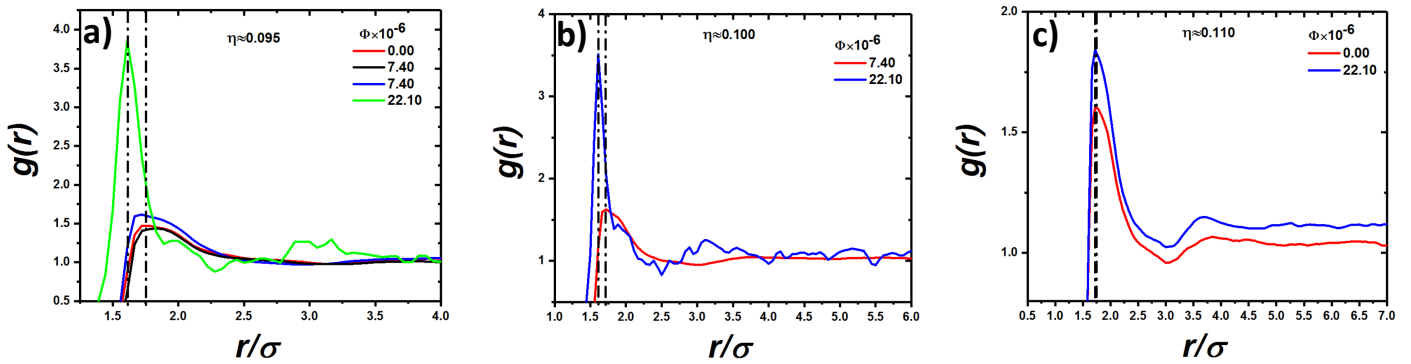


Figura 15: $g(r)$ de diferentes suspensiones donde a) $\eta \approx 0.095$, b) $\eta \approx 0.100$ y c) $\eta \approx 0.110$

Para notar el desplazamiento del primer máximo desde una distancia mayor hasta el valor constante de 1.61σ , en la Figura 16 se muestra $g(r)$ para dos diferentes η a ϕ constante. En el caso del menor Φ (Figura 16a)), se observa un claro desplazamiento, debido a la baja concentración de partículas pequeñas y a la atracción por exclusión de volumen que aún es muy débil pero ya se hace presente. Sin embargo, al pasar $\eta = 0.1$ el primer máximo parece estacionarse en el valor de 1.6σ . En el caso de la mayor Φ (Figura 16 b)), no se observa un desplazamiento del primer máximo, ya que desde valores de η muy bajos el valor en donde se tiene el primer máximo es cercano a 1.61σ . Como se mencionó antes aumentar η no parece tener un efecto sobre la distancia entre los primeros vecinos.

Es evidente que la atracción por exclusión de volumen se manifiesta en el sistema. Se pueden

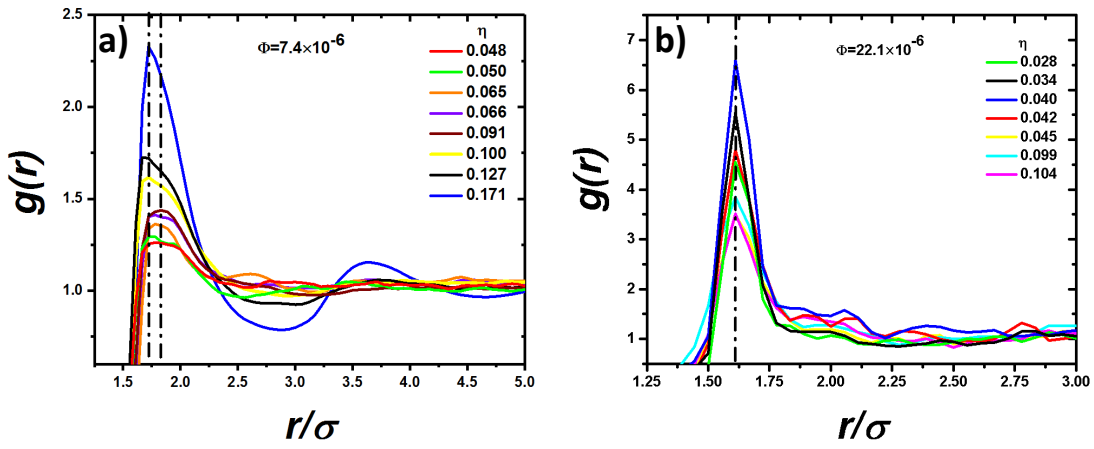


Figura 16: $g(r)$ para diferentes η a Φ constante.

observar cúmulos de partículas que no están presentes en sistemas monodispersos. Además, mientras Φ , aumenta hay una menor distancia entre los centros de partículas. En un sistema de esfera dura al que se le introduce este tipo de interacción se espera observar una agregación de partículas con una distancia entre centros de partículas de $r \approx \sigma$, mientras que en este trabajo se obtuvo un valor de 1.61σ que bajo estas condiciones no se puede disminuir más. Además, la forma esperada de los agregados de partículas serían arreglos hexagonales que es la forma más compacta en 2D, y al ser un sistema en el que gobiernan fuerzas atractivas es el cristal hexagonal el que se esperaría. Sin embargo, se obtienen agregados con forma de hilera que se van agregando e interconectando mientras crecen. Por lo tanto, es evidente que en nuestro sistema hay algún tipo de fuerza o interacción adicional al de la atracción por exclusión de volumen. Una primera posibilidad son las fuerzas electrostáticas, estas fuerzas no se pueden descartar ya que experimentalmente las partículas de sílice se encuentran cargadas en agua a pH neutro. Sin embargo, se ha reportado que el grosor de la doble capa eléctrica de las partículas de sílice no es tan alto como para ocasionar estas distancias tan grandes entre partículas [48,49]. En el caso de la carga electrostática, también, habría que considerar la interacción electrostática de partículas pequeñas con las grandes, ya que las partículas pequeñas también tienen doble capa eléctrica. Una posibilidad más es considerar la interacción de las partículas de sílice con los vidrios. Ya que como se mencionó anteriormente, los vidrios que pueden ser considerados como placas pueden tener interacción con las partículas restandoles movilidad [39]. Además de estas interacciones, las partículas de sílice de $3 \mu\text{m}$ son ya bastante pesadas, de tal forma que pueden ocasionar una disminución de su movilidad debido a la fuerza de gravedad que las atrae hacia

la el vidrio inferior de la celda. Esto significa que las partículas se encuentran en un balance de fuerzas entre la gravedad y las interacciones laterales, lo que les permite moverse hacia los lados pero con lentitud. Una perspectiva a futuro es corroborar estas hipótesis experimentalmente en futuros trabajos.

5 Conclusiones y perspectivas a futuro

Se observó una diferencia en el comportamiento de fase de una suspensión monodispersa con respecto al de una mezcla binaria. Esto se manifestó en la diferencia de estructura debido al efecto de introducir un componente de menor tamaño en un sistema de un solo componente de partículas coloidales. El componente de menor tamaño induce a la formación de agregados, mientras que aumentar la concentración de este componente aumentó la probabilidad de formación de cúmulos de partículas, esto se hizo evidente a través de micrografías y se confirmó con la función de distribución radial. Esto puede ser indicio de interacciones atractivas en 2D por exclusión de volumen.

Por otro lado, aumentar la fracción de área ocupada por partículas grandes tiene un efecto en el tamaño de los cúmulos. Además, a medianas η se observan hileras de partículas que inicialmente parecen independientes pero a medida que se aumenta η se unen a cúmulos y terminan haciéndolos crecer e interconectándolos. La menor distancia obtenida entre centros de partículas es 1.61σ ; esto y la formación de estas hileras pueden indicar de otro tipo de interacción además de la atracción por exclusión de volumen, ya que en un sistema de Asakura-Oosawa se espera que la distancia entre centros de partícula sea $r \approx \sigma$ y la formación de cúmulos derive en arreglos hexagonales.

De acuerdo con lo observado, lo planteado en la hipótesis sobre la formación de cúmulos es correcto, y como se esperaba, aumenta el tamaño de estos conforme aumenta Φ y η , mas no disminuye la distancia entre centros de partículas. Como perspectiva a futuro se plantea conocerla naturaleza de las fuerzas que no permiten disminuir la distancia entre partículas, lo cual requiere de estudios más específicos sobre las interacciones inter-particulares y partícula-vidrio.

Bibliografía

- [1] Poon W. C. K., y Pusey P. N., *Observation, prediction and simulation of phase transitions in complex fluids*, Springer (1995).
- [2] Pusey P. N., Poon W. C. K., Ilett S. M., Bartlett P., *J. Condens. Matter Phys.*, **6**(23A), A29, (1994).
- [3] Asakura S., y Oosawa F., *J. Chem. Phys.*, **22**(7), 1255, (1954).
- [4] Cui B., Lin B., Frydel D., y Rice S. A., *Phys. Rev. E.*, **72**(2), 021402, (2005).
- [5] Carbajal-Tinoco M. D., de León G. C., y Arauz-Lara J. L., *Phys. Rev. E.*, **56**(6), 6962, (1997).
- [6] Gray A. T., Mould E., Royall C. P., y Williams I., *J. Condens. Matter Phys.*, **27**(19), 194108, (2015).
- [7] Vivek S., Weeks E. R., *J. Chem. Phys.*, **147**(13), 134502, (2017).
- [8] Ding J., Warriner H. E., Zasadzinski J. A., *Phys. Rev. Lett.*, **88**(16), 168102, (2002).
- [9] Ghigliotti G., Biben T., Misbah C., *J. Fluid Mech.*, **653**, 489, (2010).
- [10] Iss C., Midou D., Moreau A., Held D., Charrier A., Mendez S., Viallat A., Helfer E., *Soft Matter*, **15**(14), 2971, (2019).
- [11] Hiemenz P. C., y Rajagopalan R., *Principles of colloid and surface chemistry 3rd ed*, Marcel Dekker, Inc. (1997).
- [12] Hansen J.-P., y McDonald I. R., *Theory of simple liquids*, Elsevier (1990).
- [13] Pusey P. N., Van Megen W., Underwood S. M., Bartlett P., y Ottewill R.H., *Phys. A: Stat. Mech. Appl.*, **176**(1), 16, (1991).

- [14] Mermin N. D., *Phys. Rev. B.*, **176**(1), 250, (1968).
- [15] Kosterlitz J. M., y Thouless D. J., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**(11), L124, (1972).
- [16] Kosterlitz J. M., y Thouless D. J., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**(7), 1181, (1973).
- [17] Halperin B. I., y Nelson D. R., *Phys. Rev. Lett.*, **41**(2), 121, (1978).
- [18] Nelson D. R., y Halperin B. I., *Phys. Rev. B.*, **19**(5), 2457, (1979).
- [19] Young A. P., *Phys. Rev. B.*, **19**(4), 1855, (1979).
- [20] Marcus A. H., y Rice S. A., *Phys. Rev. Lett.*, **77**(12), 2577, (1996).
- [21] Russo J., y Wilding N. B., *Phys. Rev. Lett.*, **119**(11), 115702, (2017).
- [22] Bartlett P., Ottewill R. H., y Pusey P. N. *Phys. Rev. Lett.*, **68**(25), 3801, (1992).
- [23] Hansen J.-P., y Löwen H., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**(1), 209, (2000).
- [24] Kiely C. J., Fink J., Brust M., Bethell D., y Schiffrin D. J. *Nature.*, **396**(6710), 444, (1998).
- [25] Dai Z., Li Y., Duan G., Jia L., y Cai W. *ACS nano.*, **6**(8), 6706, (2012).
- [26] Perera D. N., y Harrowell P., *Phys. Rev. E.*, **59**(5), 5721, (1999).
- [27] Speedy R. J., *J. Chem. Phys.*, **110**(9), 4559, (1999).
- [28] Kawasaki T., y Tanaka H., *J. Condens. Matter Phys.*, **23**(19), 194121, (2011).
- [29] Huerta A., Carrasco-Fadanelli V., y Trokhymchuk A. *Condens. Matter Phys.*, **15**(4), 43604, (2012).
- [30] Vester C. F., *Rubber Chem. Technol.*, **11**(4), 608, (1938).
- [31] Bernal J. D., y Fankuchen I., *J. Gen. Physiol.*, **25**(1), 111, (1941).
- [32] Cohen S. S., *SEBM.*, **48**(1), 163, (1941).
- [33] Cohen S. S., y Stanley W. M. *SEBM.*, **51**(1), 104, (1942).
- [34] Ye X., Narayanan T., Tong P., Huang J. S., Lin M. Y., Carvalho B. L., y Fetters L. J., *Phys. Rev. E.*, **54**(6), 6500, (1996).

- [35] Tuinier R., Rieger J., y De Kruif C. G. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **103**(1), 1, (2003).
- [36] Kozina A., Díaz-Leyva P., Palberg T., y Bartsch E., *Soft Matter*, **10**(47), 9523, (2014).
- [37] Vrij A. *Colloids Surf.*, Elsevier (1977).
- [38] Lin S.-C., y Oettel M., *Phys. Rev. E.*, **98**(1), 012608, (2018).
- [39] Castañeda-Priego R., Rodríguez-López A., y Méndez-Alcaraz J. M., *J. Condens. Matter Phys.*, **15**(48), S3393, (2003).
- [40] Thorneywork A. L., Roth R., Aarts D. G. A. L., y Dullens R. P. A., *J. Chem. Phys.*, **140**(16), 161106, (2014).
- [41] Perera-Burgos J. A., Méndez-Alcaraz J., M., Perez-Angel G., y Castaneda-Priego R., *J. Chem. Phys.*, **145**(10), 104905, (2016).
- [42] Kim S.-C., Seong B.-S., y Suh S.-H., *J. Condens. Matter Phys.*, **21**(3), 035101, (2008).
- [43] Cui B., Lin B., y Rice S. A., *J. Chem. Phys.*, **119**(4), 2386, (2003).
- [44] Ho H. M., Cui B., Repel S., Lin B., y Rice S. A., *J. Chem. Phys.*, **121**(17), 8627, (2004).
- [45] Stöber W., Fink A., y Bohn E., *J. Colloid Interface Sci.*, **26**(1), 62, (1968).
- [46] van Blaaderen A., y Vrij A., *J. Colloid Interface Sci.*, **156**(1), 1, (1993).
- [47] Crocker J. C., y Grier D. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **179**(1), 298, (1996).
- [48] Pérez-Juárez D., Sánchez R., Díaz-Leyva P., y Kozina A., *J. Colloid Interface Sci.*, **571**, 232, (2020).
- [49] Cui B., Lin B., Sharma S., y Rice S. A., *J. Chem. Phys.*, **116**(7), 3119, (2002).