



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**“CRECIMIENTO DE DOMINIOS, FORMACIÓN
DE PATRONES Y TRANSICIONES
MORFOLÓGICAS EN MONOCAPAS DE
LANGMUIR”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

MARÍA ANDREA GUTIÉRREZ CAMPOS

DIRECTOR DE TESIS: DR. ROLANDO CASTILLO CABALLERO

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DRA. KAREN PATRICIA VOLKE SEPÚLVEDA

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. JOSÉ RUFINO DÍAZ URIBE



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

*Para Buzi,
por todo el amor,
por toda la paciencia.*

Agradecimientos

A mi gran amor Milton, por todo el apoyo, amor y paciencia que siempre ha tenido para conmigo, en días oscuros y en días luminosos, y por estar... gracias por estar siempre ahí mi amor.

A mis padres, Pilar y Mariano, por su amor inconmensurable y por apoyo infinito, en todos los momentos de mi vida... gracias a los dos por ayudarme a mantener las luces prendidas en mi vida.

A mi hermano Mariano, por todo su amor y por mostrarme aquellos nuevos caminos tan llenos de luz... gracias hermanito.

A Leticia, mi amiga del alma, por todos los momentos en que siempre me tendió una mano para ayudar a levantarme... gracias miguita de pan, por las risas y las lágrimas.

A mi tutor principal, Dr. Rolando Castillo, por haber compartido conmigo su experiencia y por guiarme durante todo el tiempo que duró este trabajo.

A los miembros de mi comité tutorial, Dra. Karen Volke Sepúlveda y Dr. Rufino Díaz Uribe por haber revisado y discutido mi trabajo a lo largo de todos estos años.

Al Dr. José Alejandro Ramírez, al Dr. Luis F. del Castillo Dávila, al Dr. Carlos Mendoza Ruíz, al Dr. Víctor Romero Rochín y al Dr. Roberto Zenit Camacho, por haber revisado esta tesis y por los valiosos comentarios que aportaron para su mejora.

Al M. en C. Salvador Ramos Solórzano por compartir conmigo sus conocimientos en el laboratorio de Fluidos Complejos. Gracias Salvatore por tu amistad, por las risas y por tu paciencia.

A la M. en C. Cristina Garza Lozano por el apoyo técnico en el laboratorio de Dispersión de Luz durante el montaje de las pinzas ópticas.

A Erick Guzmán Gómez, por su apoyo como laboratorista durante todo el tiempo que duró este trabajo. Gracias Erick, por la paciencia.

Al Dr. Genaro Toledo Sánchez y al Dr. Alejandro Ayala Mercado por haberme guiado durante la primera parte del doctorado.

A Alejandro Vázquez Arzola por su gran ayuda con MATLAB y durante el montaje de las pinzas ópticas. Gracias Alex.

A Yanalté Herrero por su gran eficiencia en todos los trámites administrativos del Posgrado en Ciencias Físicas.

A todos mis amigos del pasado con quienes compartí grandes momentos que siempre guardaré en mi corazón: Alexander, Miztli, Leila, Eduardo Rangel, Benjamín, Félix, Ángel y Ariadna Alonso. Gracias a todos, por todas las risas, por todas las fiestas y por todas las charlas agradables.

A la mejor compañera de cubículo que tuve, mi amiga Laura, y con quien me hubiera gustado pasar mas tiempo. Gracias Lau.

A mis amigos y compañeros de trabajo, David y Erick, con quienes compartí momentos de estrés y de alegría. Gracias niños.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi alma mater.

Al Instituto de Física de la UNAM por abrirme sus puertas.

A CONACyT (Beca Nacional # 179562), a DGAPA-UNAM (a través del proyecto IN-112508) y al SNI (a través de su programa de de becas para Ayudante de Investigador Nacional nivel III, con número de expediente 595) por el apoyo económico para la realización de esta tesis.

Resumen

En esta tesis se muestra un estudio realizado en monocapas de Langmuir fuera de equilibrio, donde se observa el crecimiento de dominios y la formación de patrones. Se realizaron experimentos con los que se muestra que, a niveles bajos de sobresaturación, los dominios crecen formando estructuras fractales sin aparente orden orientacional y con morfologías de bifurcación en la punta. Se observó también que cuando la sobresaturación es mayor, ocurre una transición morfológica que va de bifurcación en la punta hacia ramificaciones laterales. En este caso, las estructuras poseen un claro orden orientacional formando dendritas fractales. Este comportamiento es observado en cuatro distintas monocapas: ácido nervónico, dioctadecilamina, etil estearato y etil palmitato utilizando microscopía de ángulo de Brewster. Con esta información es posible situar la transición morfológica observada en una región bien definida del diagrama morfológico difusivo planteado por Müller-Krumbhaar y colaboradores, ya que los experimentos aquí presentados están en total acuerdo con este diagrama. Por otra parte, también se presenta la evidencia experimental de la presencia de flujo de Marangoni durante el crecimiento de patrones, donde el transporte hidrodinámico de anfifilos por dicho efecto domina al fenómeno difusivo. A partir del modelo hidrodinámico planteado por Bruinsma y colaboradores, fue posible mostrar que, partiendo de una ecuación bidimensional de Stokes, es posible recuperar, utilizando una serie de parámetros obtenidos experimentalmente, la misma ecuación tipo Laplace para el potencial químico con la cual Flores y colaboradores explican la formación de patrones con un modelo difusivo y que, a su vez, es la misma ecuación que la utilizada en la teoría de diagramas morfológicos. Por lo tanto, la ecuación que rige la formación de patrones en monocapas de Langmuir es una ecuación tipo Laplace en el potencial químico con las condiciones a la frontera adecuadas. Sin embargo, la física implicada en monocapas es distinta a la implicada en la inestabilidad difusiva de Müllins-Sekerka, ya que en este caso la difusión no juega un papel importante. Se plantea una nueva inestabilidad que tiene como consecuencia la formación de patrones, donde el flujo de Marangoni es el factor clave.

Abstract

In this thesis a study of non-equilibrium Langmuir monolayers, where domain growth and pattern formation are observed, is presented. The experiments show that in Langmuir monolayers at low supersaturation levels, domains grow forming fractal structures without an apparent orientational order through tip splitting morphologies. It is also shown that when supersaturation is larger, there is a morphology transition from tip splitting to side branching. In this case, structures grow with a pronounced orientational order forming fractal dendrites. This behavior was observed in four different monolayers: nervonic acid, dioctadecylamine, ethyl stearate, and ethyl palmitate, using Brewster angle microscopy. With this information, it is possible to define the region where the transition takes place in the morphology diagram formulated by Müller-Krumbhaar and collaborators. The experiments here presented agree with this diagram. Experimental evidence showing the presence of an important Marangoni flow during domain growth, where the hydrodynamic transport of amphiphiles overwhelms diffusion, is presented. From the hydrodynamic model formulated by Bruinsma and collaborators, it was possible to show that the two-dimensional Stokes equation used in that model can be reduced to a Laplacian equation in the chemical potential, using the parameters obtained in the experiments here presented. This last equation is the same used by Flores and collaborators to explain the pattern formation in Langmuir monolayers in a diffusive model, and is also the same equation used in the theory of morphology diagrams. For this reason, the equation that governs the pattern formation in Langmuir monolayers is a Laplacian equation in the chemical potential with the appropriate boundary conditions. However, the underlying physics involved in Langmuir monolayers is different from the underlying physics in the Mullins-Sekerka diffusive instability, since diffusion is not involved. A new kind of instability that leads to pattern formation, where Marangoni flow is the key factor, is formulated.

Índice general

1. Introducción	1
2. Formación de patrones en 3D: Modelos teóricos y experimentos	8
2.1. Evolución histórica	9
2.2. Inestabilidades y formación de de patrones en crecimiento cristalino	11
2.2.1. Modelo de solidificación de un líquido puro y de una mezcla líquida	11
2.2.2. Inestabilidad de Mullins-Sekerka: intercara plana [1]	14
2.2.3. Inestabilidad de Mullins-Sekerka: esfera en crecimiento	17
2.3. Diagrama morfológico y transiciones morfológicas	20
2.4. En resumen:	22
3. Formación de patrones en Monocapas de Langmuir: Modelos teóricos	23
3.1. Definición de variables	24
3.2. Modelo hidrodinámico	25
3.2.1. Regimen de viscosidad volumétrica dominante	29
3.2.2. Regimen de viscosidad superficial dominante	30
3.3. Modelo Difusivo	30
3.3.1. Análisis de estabilidad en el modelo difusivo	33
3.4. En resumen:	36
4. Técnicas experimentales	38
4.1. Monocapas de Langmuir e isothermas	38
4.2. Palangana de Langmuir	40
4.3. Placa de Wilhelmy	41
4.4. Microscopía de Ángulo de Brewster	43
4.5. Microesferas de Silicio	47
4.6. Pinzas Ópticas	49
5. Evolución Morfológica en Monocapas de Langmuir: Experimentos	51
5.1. Isothermas y observación de Monocapas de Ácido Nervónico	53
5.2. Saltos de presión	57

5.3.	Evolución morfológica en distintas monocapas	61
5.4.	Patrones de crecimiento compactos y fractales	64
5.5.	Conclusiones	66
6.	Trazadores hidrodinámicos de flujo en Monocapas de Langmuir: Experimentos	70
6.1.	Medición de la viscosidad superficial y de $q\zeta$	70
6.1.1.	Coeficiente de difusión	71
6.1.2.	Medición de ángulo de contacto	75
6.1.3.	Cálculo de la viscosidad superficial η_s	79
6.1.4.	Cálculo de $q\zeta$	82
6.2.	Seguimiento de trazadores de silicio para describir flujos hidrodinámicos	83
6.3.	Perfil de velocidades de flujo hidrodinámico	91
6.4.	Discusión: Formación de patrones en monocapas de Langmuir	93
7.	Conclusiones	98
A.	Regímenes de viscosidad en el modelo hidrodinámico	101
A.1.	Regimen de viscosidad volumétrica dominante: crecimiento en estado estacionario	101
A.2.	Regimen de viscosidad volumétrica dominante: análisis de estabilidad	103
A.2.1.	Efecto Gibbs-Thomson	106
A.2.2.	Tasa de crecimiento	107
A.3.	Regimen de viscosidad superficial dominante: crecimiento en estado estacionario	109
A.4.	Regimen de viscosidad superficial dominante: análisis de estabilidad	111
B.	Atrapamiento óptico de partículas en la intercara aire/agua para estudios en monocapas de Langmuir	116
B.1.	Introducción	116
B.2.	Principios del funcionamiento de pinzas ópticas	117
B.2.1.	Aproximación de campo electromagnético	117
B.2.2.	Aproximación de óptica geométrica	119
B.3.	Material y dispositivos experimentales	119
B.4.	Medición de la cintura del haz	121
B.5.	Montaje experimental	123
B.5.1.	Pinzas ópticas	123
B.5.2.	Acoplamiento de palangana de Langmuir y MAB	126
B.6.	Resultados y discusión	126
B.7.	Conclusiones	129
	Bibliografía	131

INTRODUCCIÓN

Las monocapas de Langmuir son películas monomoleculares formadas usualmente en una intercara aire/agua por moléculas llamadas *anfifílicas*. Estas moléculas tienen la característica de poseer una “cabeza” hidrofílica y una “cola” o “cadena” hidrofóbica. Debido a esta característica, en el caso de las monocapas de Langmuir, las moléculas anfifílicas son insolubles en agua y, por lo tanto, si las cabezas se encuentran sumergidas en el agua, las cadenas anfifílicas se mantienen en el aire, formando un sistema cuasi-bidimensional. Las monocapas de Langmuir son del espesor de una sola molécula anfifílica, cuya longitud es de algunas decenas de Angstroms.

El estudio de monocapas de Langmuir es importante en diversos campos de la Ciencia aplicada y es de gran interés desde el punto de vista de la Ciencia básica. Desde el punto de vista de la Ciencia aplicada, cabe destacar que las monocapas pueden servir para estudiar diversos sistemas biológicos como biomembranas, películas lagrimales o, inclusive para estudiar algunas propiedades de órganos humanos como, por ejemplo, pulmones. En el campo de la metalurgia también resulta de gran interés el estudio de formación de patrones en monocapas de Langmuir, debido a que las estructuras que se observan en grandes escalas en metales son similares a las estructuras observadas en monocapas. Un amplio conocimiento de la formación de patrones podría ayudar a fabricar aleaciones con mejores características. En sistemas de aplicación tecnológica, las monocapas pueden servir para generar dispositivos de electrónica molecular y sensores, por mencionar algunos. Desde el punto de vista de la Ciencia básica es importante el estudio de monocapas de Langmuir dado que son sistemas que tienen un análogo tridimensional y que, sin embargo, no se comportan siguiendo las mismas leyes físicas. En particular, la formación de patrones en monocapas de Langmuir sigue siendo hoy en día un tema que no ha sido comprendido del todo, por lo cual es de gran importancia aportar un modelo teórico que explique este fenómeno y que, además, tenga un sustento experimental.

Las monocapas de Langmuir se estudian experimentalmente utilizando una *palangana de Langmuir*. El material anfifílico se mezcla con un disolvente volátil y la disolución resultante se deposita sobre un espejo de agua en la palangana de Langmuir; de esta manera la monocapa se forma espontáneamente conforme el disolvente se evapora. Con este dispositivo es posible mantener controlada la temperatura de la superficie así como el área total ocupada por la monocapa. Con un sensor adicional y con una *placa de Wilhelmy* se puede determinar la presión superficial de la monocapa, que se define como la diferencia entre la tensión superficial del agua pura y la tensión superficial del agua en presencia de la monocapa. Como se deduce de lo anterior, se pueden definir para una monocapa las variables de temperatura, presión superficial (fuerza

por unidad de línea) y área, con lo que se tiene un análogo bidimensional a los sistemas clásicos tridimensionales donde se definen la temperatura, presión y volumen. Si la temperatura se mantiene constante es posible estudiar a las monocapas de Langmuir mediante *isotermas* de presión superficial como función del área. En estas isotermas es posible visualizar las regiones de coexistencia de fases, al igual que para sistemas tridimensionales. De acuerdo a la forma de la isoterma se pueden observar transiciones de primer y de segundo orden. Al realizar una serie de isotermas a distintas temperaturas del mismo sistema es posible construir un *diagrama de fase* donde pueden verse las transiciones entre las distintas fases observadas en la monocapa, al igual que en el caso tridimensional. En monocapas de Langmuir se ha observado que existe una gran variedad de fases debido a la forma en que las cadenas anfifílicas pueden orientarse unas con respecto a otras. Sin embargo, muchas de estas fases no son detectables mediante las isotermas sino a través de sofisticados dispositivos que permiten visualizar directamente la monocapa.

Entre los años de 1980 y 1990, se realizaron avances significativos en el desarrollo de los dispositivos que permiten la visualización directa de monocapas de Langmuir. Tal es el caso de la *microscopía de fluorescencia* y la *microscopía de ángulo de Brewster*. Con estas técnicas ha sido posible observar las distintas estructuras que se forman en monocapas tanto en fenómenos de equilibrio como de no equilibrio. Entre los fenómenos fuera de equilibrio se ha observado la gran variedad de cambios que pueden ocurrir en una monocapa, por ejemplo el crecimiento de dominios, formación de patrones, transiciones morfológicas y la presencia de distintas texturas en dominios. Todos estos fenómenos pueden ser estudiados con microscopía de ángulo de Brewster que fue la técnica utilizada en este trabajo de investigación y que consiste en estudiar la luz reflejada por una intercara real, es decir, una intercara donde el índice de refracción no cambia abruptamente, sino que hay una capa de transición. La intensidad de la luz reflejada depende de las características de la monocapa, como el grosor, o la orientación de las cadenas anfifílicas, de manera que dichas características se manifiestan como cambios dramáticos en el contraste de las imágenes adquiridas por el microscopio.

A partir de los estudios realizados con dispositivos como el microscopio de ángulo de Brewster, se ha encontrado que los dominios formados en monocapas de Langmuir exhiben una amplia variedad de estructuras o *patrones* en experimentos fuera de equilibrio. Al igual que en sistemas tridimensionales, en monocapas se han observado morfologías dendríticas, de puntas bifurcadas, e inclusive fractales. En el caso de sistemas tridimensionales las morfologías de no equilibrio se forman cuando una fase estable, que usualmente es sólida, crece a expensas de una fase metaestable, que usualmente es un líquido sobreenfriado. Durante esta transformación de fase, la intercara que separa a las dos fases se mueve conforme la fase metaestable se va transformando en estable. Esta intercara se vuelve inestable y forma patrones debido a la competencia y el balance de dos efectos: por una parte, hay un gradiente de temperatura que desestabiliza la intercara y, por otra parte, la tensión superficial que la estabiliza. En otras palabras, el calor latente que se genera durante la transformación de fase es radiado lejos de la intercara que separa las dos fases y, de acuerdo a la *teoría de Mullins-Sekerka*, se sabe que la expulsión de calor es más eficiente a través de una intercara modulada [1]. También cabe mencionar que en sistemas multicomponen-

tes, como aleaciones, la expulsión no es de calor sino de impurezas. En ambos casos los patrones se forman por un proceso de difusión, ya sea de calor o de masa. En monocapas de Langmuir, se ha observado que la formación de patrones ocurre cuando una fase estable, que usualmente es un líquido-condensado (LC), crece a expensas de una fase metaestable, que usualmente es un líquido-expandido (LE) sobresaturado. Sin embargo, en monocapas la expulsión del calor latente no es el mecanismo por el cual se forman patrones, debido a que la monocapa se encuentra depositada sobre un volumen de agua, llamado subfase, que actúa como baño térmico absorbiendo el calor latente generado durante al transformación de fase. La expulsión de impurezas tampoco explica la formación de patrones, debido a que estos se observan en monocapas de un solo componente. Esto hace pensar que existe un mecanismo intrínseco a las monocapas causante de la formación de patrones que no tiene un análogo en sistemas tridimensionales.

Los patrones que se observan tanto en monocapas como en sistemas tridimensionales se dividen en un grupo bien definido de morfologías típicas y cada una de estas representa un efecto dominante distinto. El crecimiento de *bifurcación en las puntas*, da lugar a morfologías densamente ramificadas, que son llamadas también “algas”, mientras que el crecimiento *dendrítico* es caracterizado por ser una aguja con ramificaciones laterales que produce dendritas. Las morfologías de bifurcación en la punta se forman cuando la tensión lineal de la intercara que separa las dos fases tiene poca anisotropía, mientras que las morfologías dendríticas ocurren a niveles altos de anisotropía. Con estas ideas, Müller-Krumbhaar y colaboradores formularon una teoría de formación de patrones para crecimiento difusivo y, adicionalmente, desarrollaron un *diagrama morfológico* [2, 3], donde la estructura que da lugar al crecimiento dendrítico es una dendrita con punta parabólica, mientras que la estructura básica del crecimiento de bifurcación en la punta es el doblón, que es una estructura que se caracteriza por poseer dos dedos que son la imagen especular el uno del otro y que están divididos por un canal interno de líquido de ancho constante. En este diagrama se muestran líneas que corresponden a transiciones entre las distintas morfologías. Los parámetros de control en esta teoría son la *anisotropía* de la tensión lineal y el *sobreenfriamiento* de la fase metaestable en tres dimensiones, o la *sobresaturación* en el caso de monocapas. En monocapas se ha observado que las estructuras de bifurcación en la punta ocurren cuando la sobresaturación del sistema es relativamente baja, mientras que las estructuras dendríticas se forman cuando el nivel de sobresaturación es mayor y que, dependiendo el nivel de sobresaturación, se pueden observar transiciones entre estas dos morfologías. A su vez, las estructuras predichas por el diagrama morfológico se clasifican en *compactas* o *fractales*. El crecimiento compacto se refiere a crecimiento a densidad constante, sin importar el valor de esta densidad, mientras que en los patrones fractales la densidad varía con la escala de longitud.

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, la formación de patrones en sistemas tridimensionales es un problema que ha sido totalmente comprendido, y además los experimentos existentes muestran un total acuerdo con la teoría. En el caso de monocapas de Langmuir existen dos modelos teóricos que explican la formación de patrones fuera de equilibrio.

El primer modelo es el *modelo hidrodinámico*, planteado por R. Bruinsma y colaboradores [4] y que aún no ha sido probado experimentalmente. En este modelo se explica la inestabilidad del

crecimiento de dominios en monocapas mediante un mecanismo hidrodinámico basado en el *flujo de Marangoni*. Este flujo se genera debido a gradientes en la tensión superficial en la intercara aire/agua donde se encuentra la monocapa, teniendo como consecuencia un arrastre tanto en la parte volumétrica como en la superficie del fluido. En este modelo se plantea la ecuación de Stokes para la monocapa acoplada a la subfase. A partir de ahí se postula la existencia de dos regímenes que predicen la evolución de los patrones: un régimen de viscosidad volumétrica dominante y uno de viscosidad superficial dominante. En la descripción de Bruinsma se estudian estos dos casos límite con detalle. Sin embargo, en este modelo no se trata el problema de estructuras morfológicas ni de transiciones entre ellas.

El segundo modelo es el *modelo difusivo*, formulado por A. Flores y colaboradores [5, 6] y que establece que, en el estado estacionario, el comportamiento del crecimiento es determinado por un perfil de densidad que se genera alrededor de los dominios. Este perfil se debe a la gran diferencia en densidad de área que existe entre la fase metaestable y la fase estable. Esta diferencia es aproximadamente del 50 %, a diferencia del caso tridimensional, donde las densidades de las fases líquidas y sólidas son aproximadamente iguales. Este perfil de densidad es el resultado del balance de masa en la fuerza termodinámica, es decir, el potencial químico, que lleva a las moléculas anfifílicas hacia la intercara que separa las dos fases, sugiriendo una ecuación tipo Laplace del potencial químico con condiciones a la frontera específicas, equivalentes a las usadas en la teoría de los diagramas morfológicos para crecimiento difusivo bidimensional desarrolladas por Müller-Krumbhaar y colaboradores.

En los dos modelos teóricos mencionados, la característica más importante de la monocapa es el hecho de que la fase LC tiene una densidad mucho mayor que la fase LE. Sin embargo, la diferencia principal entre ambos es que en el modelo hidrodinámico la subfase juega un papel crucial para la formación de patrones, mientras que en el modelo difusivo ésta no se toma en cuenta y problema de formación de patrones se puede describir en dos dimensiones.

Con las bases dadas por los dos modelos teóricos se pretende buscar alguna evidencia experimental que nos permita saber si los flujos en la subfase son o no importantes. Por una parte, si el modelo difusivo es correcto, es necesario diseñar experimentos con los cuales se pueda observar la presencia del perfil de concentración en las cercanías de los dominios en crecimiento, o lo que es equivalente, observar que en una zona cercana a los dominios ocurre un proceso difusivo por el cual estos crecen. En cambio, si el modelo hidrodinámico es correcto, es necesario plantear algún experimento que permitiera observar si los flujos en la subfase están presentes o no en las cercanías de los dominios en crecimiento.

Dado que las moléculas anfifílicas miden algunas decenas de Angstroms no pueden ser observadas directamente, y por lo tanto no es posible observar el comportamiento colectivo de estas. Por lo anterior, es necesario desarrollar alguna técnica que permita la observación indirecta de cualquier flujo presente en la monocapa de manera que sea posible tener una idea más precisa del mecanismo que está detrás de la formación de patrones. La técnica que se propone en este trabajo de investigación es la utilización de trazadores hidrodinámicos de flujo que puedan ser observados con un microscopio de ángulo de Brewster. Así, observando el comportamiento de

estos trazadores en las cercanías de los dominios en crecimiento, podría ser posible distinguir qué tipo de flujos intervienen en estos procesos fuera de equilibrio. Con toda esta información es posible establecer los objetivos generales de este trabajo de investigación:

Estudiar el crecimiento y evolución morfológica de monocapas en experimentos fuera de equilibrio. En particular se tiene por objetivo estudiar las diferentes formas en que los dominios crecen dependiendo el grado de sobrestauración de la fase de líquido expandido. Así mismo, se pretende mostrar que durante el crecimiento de las monocapas bajo estudio se forman estructuras fractales. El material anfifílico escogido para este tipo de estudios es el *ácido nervónico* debido a que presenta una serie de hermosos e intrincados patrones al ir creciendo. Los resultados se pretenden comparar con resultados ya existentes en monocapas de *etil palmitato* y de *dioctadecilamina* con la finalidad de investigar si la evolución morfológica es común a estos sistemas.

Estudiar los flujos generados durante el crecimiento de dominios en monocapas mediante la utilización de trazadores hidrodinámicos de flujo. Esto se realizará con la finalidad de confrontar los dos modelos existentes que explican la formación de patrones en monocapas. Principalmente, se quiere investigar si los flujos de la subfase juegan un papel importante o si la difusión es el mecanismo que regula la inestabilidad que da lugar a la formación de patrones. También se determinará si en estos sistemas domina el régimen de viscosidad superficial o el de viscosidad volumétrica planteados por R. Bruinsma y colaboradores, o, en su defecto, si los dos regímenes son importantes.

Confrontar los dos modelos existentes que explican la formación de patrones a partir de los resultados obtenidos experimentalmente. En particular se calcularán los parámetros involucrados en los modelos con la finalidad de definir bajo qué condiciones son válidos. Con los resultados que de aquí se desprendan se formulará un nuevo modelo con el que sea posible recuperar la ecuación tipo Laplace dada por el modelo difusivo, pero en el cual el ingrediente esencial es el efecto Marangoni.

En un principio, otro de los objetivos planteados fue diseñar un dispositivo que permitiera atrapar dominios en crecimiento en monocapas. El dispositivo consistía en utilizar una *pinza óptica* acoplada a una palangana de Langmuir y a un microscopio de ángulo de Brewster. La finalidad de este dispositivo experimental era depositar microesferas de silicio junto con la monocapa y observar el crecimiento de dominios con diferentes niveles de sobresaturación. Se observó que cuando los dominios iban creciendo, las microesferas de silicio servían como centros de nucleación para los dominios, lo cual permitía atrapar a las microesferas con la pinza óptica y con esto era posible tener también atrapado al dominio. Este dispositivo experimental se desarrolló durante el presente trabajo de investigación, pero en las primeras pruebas se observó que aunque era posible atrapar dominios pequeños con la pinza, era difícil manipularlos una vez atrapados ya que muchas veces había otros dominios circundantes que al tocar al dominio atrapado lo desprendían de la pinza. Otra razón por la que no se considera buena esta forma de estudiar el crecimiento de dominios es porque muchas veces los dominios al estar atrapados con la pinza comenzaban a girar debido a los flujos de la monocapa o a gradientes de temperatura generados por la misma pinza. Aunque esta técnica no fue útil para cubrir los objetivos antes planteados, es importante

mencionar que es una técnica que puede ser utilizada con alguna otra finalidad en monocapas, por ejemplo medir viscosidades superficiales. Por lo anterior se incluirá un apéndice al final de esta tesis con todos los detalles experimentales del dispositivo así como de la teoría de pinzas ópticas.

La presente tesis se divide en siete capítulos y dos apéndices. En el capítulo 2 se hace una revisión de las teorías existentes para explicar la formación de patrones en sistemas tridimensionales, así como de los experimentos que sustentan estas teorías. Se dan los detalles teóricos de la *Inestabilidad de Mullins-Sekerka* para una intercara plana y para una esfera en crecimiento y se describe el diagrama morfológico y la teoría de transiciones morfológicas de Müller-Krumbhaar y colaboradores.

En el capítulo 3 se describen con detalle los dos modelos existentes que explican la formación de patrones en monocapas de Langmuir. Se describe el modelo hidrodinámico que se basa en suponer que la inestabilidad es debida al efecto Marangoni causado por los gradientes de tensión superficial en la monocapa. En este modelo la presencia de la subfase es determinante. Algunos de los detalles matemáticos de este modelo se describen con mas detalle en el apéndice A. Por otro lado, se describe el modelo difusivo donde no se toma en cuenta la presencia de la subfase y donde se explica la inestabilidad por un efecto difusivo que ocurre cerca de los dominios en crecimiento debido a la gran diferencia en densidad entre las dos fases involucradas. Estos dos capítulos sientan las bases para plantear los experimentos centrales de esta tesis.

En el capítulo 4 se presentan las técnicas y dispositivos experimentales utilizados para desarrollar los experimentos de este trabajo de investigación. Se describe la técnica de preparación de monocapas de Langmuir y el funcionamiento de la palangana de Langmuir, así como del medidor de presión. Se describe también el funcionamiento del microscopio de ángulo de Brewster que será utilizado para observar transiciones morfológicas y crecimiento de dominios en monocapas. Finalmente se describen las técnicas de hidrofobización de las microesferas de silicio que se utilizaron como trazadores hidrodinámicos de flujo.

Una vez descritas las técnicas experimentales, se muestran en el capítulo 5 los experimentos de evolución morfológica en monocapas de Langmuir. Se presenta un estudio de isotermas de ácido nervónico a partir de las cuales se calcula el calor latente liberado durante una transformación de fase LE en LC y la compresibilidad de las fases. Después se muestran experimentos fuera de equilibrio donde se aplican *saltos de presión* a la monocapa con el fin de sobresaturarla y poder observar la transición morfológica que va de bifurcación en la punta para niveles bajos de sobresaturación a ramificaciones laterales, o dendritas, para niveles mas altos de sobresaturación. Los resultados se comparan con los obtenidos en otras monocapas. Finalmente se muestra que las estructuras observadas en las monocapas bajo estudio son fractales. Con estas observaciones, se puede ver que las morfologías observadas están en acuerdo con el diagrama morfológico de Müller-Krumbhaar, que explica la formación de estas estructuras por procesos puramente difusivos.

Sin embargo, como se verá en el capítulo 6, el proceso que explica la formación de patrones no es difusivo, sino es debido al efecto Marangoni. En este capítulo se muestra una serie

de experimentos realizados con trazadores hidrodinámicos depositados junto con la monocapa. Como primer punto se calcula la viscosidad superficial de la monocapa utilizando una técnica propuesta por F. Rondelez y colaboradores [7, 8, 9] donde se mide el coeficiente de difusión de los trazadores hidrodinámicos en la fase LE. Después se utiliza una teoría adecuada para calcular la viscosidad a partir de los datos de difusión y del ángulo de contacto de los trazadores con la intercara aire/agua. La finalidad de estos experimentos es obtener una medida aproximada de la viscosidad de la monocapa que, junto con una escala de longitud característica del sistema, da información si en la monocapa predomina el régimen de viscosidad superficial o el de viscosidad volumétrica dados por la teoría de R. Bruinsma. Con estos experimentos fue posible determinar que las monocapas se encuentran dominadas por el régimen de viscosidad volumétrica, pero que la viscosidad superficial no puede ser despreciada.

Posteriormente, en ese mismo capítulo, se presentan los experimentos realizados para medir los flujos involucrados en el crecimiento de monocapas con trazadores de silicio. Primero, siguiendo ópticamente la trayectoria de trazadores cercanos a dominios que no están en crecimiento, se muestra que entre estos trazadores y los dominios de la monocapa no existe una interacción dipolar detectable. Después, se presentan experimentos donde los dominios crecen y donde se sigue el movimiento de los trazadores en las cercanías de estos. Se encuentra que existe una zona alrededor de los dominios donde las microesferas modifican su trayectoria original y parecen dirigirse hacia los dominios. En esta zona de interacción no hay un cambio en la rapidez de las microesferas, pero si hay un notable cambio de dirección. Estas observaciones parecen estar de acuerdo con el modelo hidrodinámico, donde existe un flujo en la subfase creado por efecto Marangoni que arrastra a los trazadores hacia el dominio. Esta aseveración se discute ampliamente en el capítulo 6. Finalmente, con las observaciones experimentales presentadas en los dos últimos capítulos se presenta un nuevo modelo para explicar la formación de patrones en monocapas. Este modelo parte de la ecuación hidrodinámica dada por el modelo de R. Bruinsma y, utilizando los datos arrojados por los experimentos, se recupera la ecuación tipo Laplace dada por el modelo difusivo. De esta manera se deduce que el modelo difusivo y, por lo tanto, también el diagrama morfológico de Müller-Krumbhaar son válidos pero que el mecanismo que está detrás de ellos es el efecto Marangoni.

Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación.

FORMACIÓN DE PATRONES EN 3D: MODELOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTOS

En la naturaleza se ha observado la formación de patrones en diversos sistemas. Algunos ejemplos comunes son los patrones que se forman durante los procesos de cristalización de diversos materiales, donde el sistema se encuentra fuera de equilibrio y las condiciones de crecimiento son tales que hay una coexistencia de dos fases: una fase metaestable que usualmente es un líquido sobreenfriado, y una fase estable que usualmente es un sólido. La intercara que separa a las dos fases se va modificando cuando la fase estable va creciendo a expensas de la fase metaestable. Esta modificación continua que va experimentando la intercara da lugar a la formación de intrincados patrones de crecimiento. Un ejemplo que vale la pena mencionar es la formación de copos de nieve (figura 2.1), que crecen a partir de un centro de nucleación inmerso en vapor sobreenfriado. Al ir creciendo desarrollan seis brazos principales donde a su vez crecen ramificaciones laterales en las direcciones cristalográficas. Estos brazos tienen puntas que se mueven alejándose del centro de la estructura a velocidad constante [2, 10].



FIGURA 2.1: *Representación de un copo de nieve. Imagen tomada de la referencia [2].*

En el presente capítulo se estudiarán sistemas tridimensionales fuera de equilibrio, donde la formación de patrones se debe a un crecimiento difusivo ya que el calor latente que se produce durante la solidificación es difundido lejos del material que está solidificando. Por esta razón, en la intercara que separa las dos fases ocurrirán dos procesos que compiten entre si: por una parte ocurre un efecto desestabilizante de la intercara que tendrá la tendencia a crecer, de forma que

al tener una mayor superficie el calor pueda ser expulsado más fácilmente lejos de la intercara, y por otra parte existe también una tendencia estabilizante del sistema a impedir que la intercara crezca arbitrariamente debido a la tensión superficial. El balance entre estos dos efectos da lugar a la formación de patrones en estos sistemas.

2.1. Evolución histórica

El estudio de formación de patrones en sistemas tridimensionales tiene más de medio siglo. En 1947, Ivantsov [11] estudió el problema de solidificación a partir de un líquido sobreenfriado utilizando un modelo que no tomaba en cuenta los efectos de la intercara, es decir, la tensión superficial. Encontró que, para cualquier valor del sobreenfriamiento, Δ , existe una familia continua de soluciones estacionarias con forma parabólica (dendritas), donde el producto del radio de la punta R_0 y la velocidad de crecimiento, V , de cada parábola era una constante que solo dependía de Δ , es decir $R_0V = f(\Delta)$. Ivantsov pudo predecir el valor del producto de estas cantidades, pero no le fue posible predecir el valor de esas cantidades por separado, lo cual sugería que podrían coexistir dendritas con diferentes curvaturas y sus correspondientes velocidades para un mismo valor del sobreenfriamiento. Sin embargo, en 1976 Glicksman y colaboradores [12, 13] demostraron experimentalmente que bajo condiciones controladas, para un valor de sobreenfriamiento dado, la misma dendrita es reproducible, es decir, la misma velocidad y radio de curvatura. Lo anterior implica que existe algún mecanismo de selección que contradice la teoría de Ivantsov.

En 1963 Mullins y Sekerka [14, 15] mostraron que las soluciones de Ivantsov eran todas inestables en cuanto a la preservación de la forma. Esto quiere decir que las soluciones de Ivantsov deberían crecer desordenadamente, contrario a lo que se observaba experimentalmente. Adicionalmente, añadieron el efecto de la tensión superficial en la intercara mediante un parámetro denominado *longitud de capilaridad* y mostraron que la difusión de calor procede de forma más eficiente a través de una intercara modulada. Lo anterior recibe el nombre de *inestabilidad de Mullins-Sekerka*. En la sección 2.2 se describirá con detalle esta inestabilidad para dos sistemas distintos.

El problema de selección fue resuelto, a finales de los años 80, mediante la teoría de micro-solubilidad, concluyendo que la tensión superficial y la cinética de la superficie son perturbaciones singulares del problema que modifican totalmente el carácter de la dinámica de la intercara [16, 17]. Cuando la tensión superficial y la cinética de la intercara son isotrópicas se presentan morfologías de bifurcación en la punta, mientras que para que se produzcan dendritas, es necesario que la fase estable sea anisotrópica [16].

Durante la década de los 90, Müller-Krumbhaar y colaboradores desarrollaron una teoría de formación de patrones para crecimiento difusivo y, adicionalmente, desarrollaron un diagrama morfológico [2, 3], donde la estructura que da lugar al crecimiento dendrítico es una dendrita con punta parabólica (figura 2.2 izquierda), mientras que la estructura básica del crecimiento de

bifurcación en la punta¹ (centro) es el doblón (derecha), que es una estructura que se caracteriza por poseer dos dedos que son la imagen especular el uno del otro y que están divididos por un canal interno de líquido de ancho constante. Los parámetros de control en el diagrama morfológico son la anisotropía ϵ de la longitud de capilaridad y el sobreenfriamiento Δ . Las estructuras predichas se clasifican considerando si son fractales o compactas y si tienen orden orientacional o no. Más adelante en este capítulo se describirá con detalle este modelo.

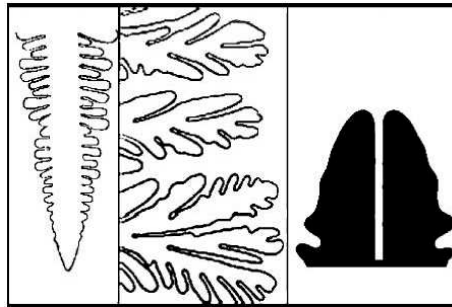


FIGURA 2.2: *Diferentes morfologías (tomado de la referencia [5]). Izquierda: dendrita creciendo de arriba hacia abajo. Centro: morfología tipo alga. Derecha: doblón*

Experimentalmente, se han observado diferentes morfologías después de modificar los parámetros de control, como en el caso de la solidificación direccional de las aleaciones de succionitrilo, que muestran distintas morfologías de acuerdo a la direcciones de crecimiento (dendritas en la dirección $\{100\}$ y estructuras tipo algas con bifurcación en la punta en el plano $\{111\}$) [18] (figura 2.3 (A) y (B)), o el caso de las transiciones morfológicas observadas de dendritas a algas en cristales tridimensionales de xenón [19, 20] mostrado en la figura 2.3 (C), (D) y (E).

En las últimas dos décadas se han desarrollado métodos alternativos para estudiar el problema de solidificación en tres dimensiones, como es el caso de los llamados *métodos de campo de fase* que permiten realizar estudios de simulación donde se incorporan las ecuaciones de movimiento de la intercara. Con este método Provatas y sus colaboradores [21, 22] mostraron que existe una transición morfológica de dominios en forma de algas a dendritas conforme el gradiente de temperatura disminuye, para una tensión superficial pequeña.

Otro ejemplo es el modelo denominado *agregación limitada por difusión*² propuesto por Witten y Sander [23, 24] y que consiste en un conjunto de reglas (un algoritmo) para construir un objeto macroscópico a partir de “átomos” conceptuales. En este modelo no existe un análogo a la tensión superficial o a la anisotropía. Mediante estos métodos es posible modelar morfologías fractales. Este tipo de morfologías han sido observadas en la naturaleza, por ejemplo en

¹A la morfología de bifurcación en la punta también se le llama “alga” por su nombre en inglés, *seaweed*

²DLA, por sus siglas en inglés *diffusion-limited aggregation*.

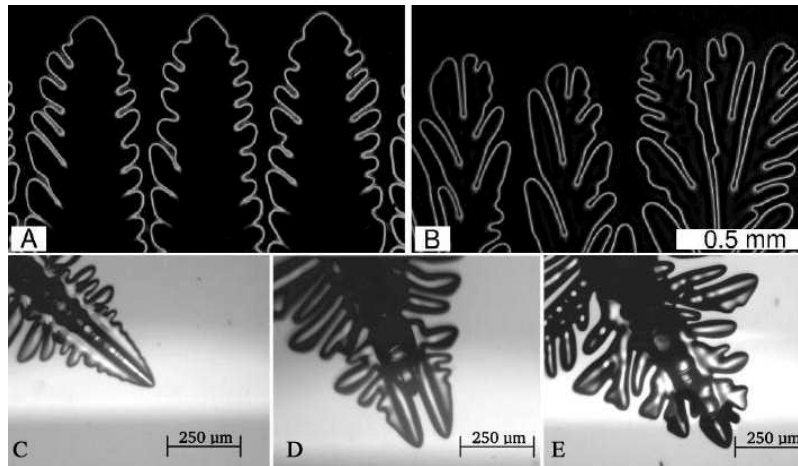


FIGURA 2.3: Arriba: Imágenes de succionitrilo tomadas de la referencia [18] (A) dendrita creciendo en la dirección $\{100\}$ y (B) alga creciendo en el plano $\{111\}$. Abajo: Imágenes de un cristal de xenón tomadas de la referencia [20] (C) dendrita (D) doblón y (E) alga.

colonias de bacterias, y en algunos experimentos donde se observa la inestabilidad de Saffman-Taylor (celdas de Hele-Shaw). En el capítulo 5 se hablará con detalle de la formación de patrones fractales observados en monocapas de Langmuir.

2.2. Inestabilidades y formación de de patrones en crecimiento cristalino

En esta sección se mostrarán descripciones cualitativas de distintos procesos de solidificación y las bases matemáticas de lo que se cree que son los modelos físicos más simples capaces de explicar estos fenómenos. Primero se detallará el formalismo general del modelo de solidificación de una sustancia pura. Con las ecuaciones que ahí se plantearán se describirá la inestabilidad de Mullins-Sekerka para dos sistemas: (i) el crecimiento de una intercara plana y (ii) el crecimiento de una esfera.

2.2.1. Modelo de solidificación de un líquido puro y de una mezcla líquida

El caso más simple que se describirá es el proceso de solidificación de un líquido puro [1], como es el caso, por ejemplo, de la formación de hielo a partir de agua pura. En el modelo termodinámico convencional de solidificación de una sustancia pura a partir de su líquido sobreenfriado, el principal mecanismo que controla el crecimiento es la difusión del calor latente lejos de la frontera entre las fases líquida y sólida. El calor latente que se libera durante la transforma-

ción calienta el material en la vecindad del frente de solidificación y por lo tanto éste debe de ser removido antes de que la solidificación continúe [17].

En este caso, como se ha mencionado, el campo difusivo es la temperatura T que debe satisfacer la ecuación de difusión

$$D_T \vec{\nabla}^2 T = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (2.1)$$

donde D_T es el coeficiente de difusión térmica. En general existe una ecuación de la forma de (2.1) para el líquido y otra para el sólido, ya que los coeficientes de difusión son distintos en cada fase. En lo sucesivo, para la fase sólida se utilizarán símbolos primados mientras que para el líquido se utilizarán símbolos sin prima. Adicionalmente se debe de cumplir la condición de continuidad en la intercara móvil [25]:

$$Lv_n = \left(D_T' c_p' (\vec{\nabla} T)_{sol} - D_T c_p (\vec{\nabla} T)_{liq} \right) \cdot \hat{n}, \quad (2.2)$$

donde L es el calor latente por unidad de volumen del sólido, c_p' y c_p el calor específico por unidad de volumen del sólido y del líquido, respectivamente, v_n es la velocidad normal de crecimiento de la intercara y \hat{n} es un vector unitario normal a la intercara que apunta hacia el líquido. El lado izquierdo de la ecuación (2.2) es la velocidad con que el calor se genera en la frontera y el lado derecho es la diferencia de calor entre las dos fases. Los gradientes están evaluados en la intercara en las fases indicadas por los subíndices. En este modelo difusivo se deben ignorar las diferencias de densidad entre las dos fases.

Para completar la descripción de este modelo, es necesario introducir una condición termodinámica a la frontera. En una intercara plana la temperatura es igual a la temperatura de fusión, sin embargo, si se toma en cuenta el efecto de la tensión superficial no se puede elegir dicha condición debido a que la intercara tendrá una curvatura distinta de cero, por lo cual es necesario plantear otra condición. La tensión superficial es, como se verá mas adelante, un elemento crucial para la estabilidad de la frontera y por lo tanto para la formación de patrones. La condición termodinámica a la frontera correcta es la denominada *relación de Gibbs-Thomson*,

$$T(\text{intercara}) = T_M \left[1 - \left(\frac{\gamma \kappa}{L} \right) \right], \quad (2.3)$$

donde T_M es la temperatura de fusión para una intercara plana, γ es la tensión superficial y κ es la curvatura de la intercara que es positiva si el centro de curvatura está del lado del sólido. La ecuación (2.3) indica que si la curvatura es despreciable, que sería el caso de una pared plana, la temperatura en la intercara sería igual a la temperatura de fusión. En cambio, para valores grandes de curvatura, es decir, para partículas pequeñas, la temperatura de fusión se reducirá por un factor proporcional a κ . Este modelo no toma en cuenta los efectos de la anisotropía cristalina ni los flujos convectivos en el sistema. Las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3) especifican completamente el modelo de solidificación de una sustancia pura.

También se puede modelar de manera paralela el problema de solidificación de una mezcla

líquida. En este caso la difusión no es de calor sino de masa debido a gradientes de concentración. Las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3) seguirán siendo válidas si se definen campos difusivos adimensionales para la temperatura, T , en el caso de una sustancia pura y para el potencial químico, μ , en el caso de una mezcla.

El campo difusivo adimensional para el modelo térmico se escribe como

$$u_T = \frac{T - T_M}{(L/c_p)}. \quad (2.4)$$

Para el modelo químico sea μ el potencial químico de las moléculas del soluto y sea $\tilde{\mu}$ la diferencia entre μ y su valor de equilibrio μ_{eq} para dos fases en coexistencia a la temperatura T_0 ,

$$\tilde{\mu} = \mu - \mu_{eq}(T_0). \quad (2.5)$$

En este caso el campo difusivo adimensional se escribe como

$$u_\mu = \frac{\tilde{\mu}}{\Delta c (\partial \mu / \partial c)}. \quad (2.6)$$

El coeficiente de difusión químico está dado por

$$D_c = M \frac{\partial \mu}{\partial c}, \quad (2.7)$$

donde M es la movilidad.

Ya sea utilizando el campo difusivo térmico (2.4) o el químico (2.6), la ecuación de difusión se escribe como

$$D \vec{\nabla}^2 u = \frac{\partial u}{\partial t}, \quad (2.8)$$

donde el campo u puede ser u_T o u_μ . La condición de continuidad en términos del campo u se escribe como

$$v_n = D \left(\beta (\vec{\nabla} u)_{sol} - (\vec{\nabla} u)_{liq} \right) \cdot \hat{n}, \quad (2.9)$$

donde

$$\beta = \begin{cases} D' c'_p / D c_p, & \text{para el modelo térmico} \\ M' / M, & \text{para el modelo químico.} \end{cases} \quad (2.10)$$

Finalmente, la ecuación de Gibbs-Thomson se puede escribir como

$$u(\text{intercara}) = -d_0 \kappa, \quad (2.11)$$

donde d_0 es una longitud de capilaridad definida como

$$d_0 = \begin{cases} \gamma T_M c_p / L^2, & \text{para el modelo térmico} \\ \gamma / (\Delta c)^2 (\partial \mu / \partial c), & \text{para el modelo químico.} \end{cases} \quad (2.12)$$

Las ecuaciones (2.8), (2.9) y (2.11) serán utilizadas en las siguientes subsecciones para describir la inestabilidad de Mullins-Sekerka.

2.2.2. Inestabilidad de Mullins-Sekerka: intercara plana [1]

Ahora se considerará el caso de un frente de solidificación plano que avanza a velocidad v en dirección z en un líquido sobreenfriado. Primero, se resolverá la ecuación de difusión (2.8) para el estado estacionario. A partir de esta solución se hará el análisis de estabilidad introduciendo una deformación en la intercara para saber cuales son los modos de crecimiento de esta.

En el sistema de referencia que se mueve con la intercara a velocidad v y colocando a esta en $z = 0$ la ecuación de difusión en el estado estacionario tiene la forma

$$\vec{\nabla}^2 u + \frac{2}{l} \frac{\partial u}{\partial z} = 0, \quad (2.13)$$

donde l es la longitud de difusión definida como $l = 2D/v$. Utilizando el método de separación de variables y las condiciones a la frontera (2.9) y (2.11) se encuentra la solución para u en el estado estacionario.

$$u_0 = \begin{cases} \exp\left(-\frac{2}{l}z\right) - 1, & \text{para líquido, } z \geq 0 \\ 0, & \text{para sólido, } z < 0. \end{cases} \quad (2.14)$$

Como puede observarse, esta solución existe para cualquier valor positivo de la velocidad v pero requiere un valor para el sobreenfriamiento unitario en infinito, es decir $u \rightarrow -1$ en $z \rightarrow \infty$. Esto indica que la intercara debe ser calentada uniformemente hasta la temperatura de fusión. Para diferentes valores de sobreenfriamiento no existen soluciones planas en el estado estacionario.

Para realizar el análisis de estabilidad se utiliza la aproximación *cuasiestacionaria* que consiste en buscar una ecuación lineal de movimiento para la posición de la intercara, $z(\text{intercara}) = \zeta(\vec{x}, t)$, haciendo la suposición de que esta se mueve con la suficiente lentitud para permanecer estacionaria el tiempo necesario para que el campo difusivo relaje. De esta forma, se resolverá primero la ecuación de difusión independiente del tiempo (2.13) con la condición a la frontera de Gibbs-Thomson en la intercara cuasiestacionaria $\zeta(x, t)$ y con la ecuación de continuidad (2.9).

Primero hay que considerar una pequeña perturbación de la intercara de la forma

$$\zeta(\vec{x}, t) = \hat{\zeta}_k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x} + \omega_k t) \quad (2.15)$$

donde \vec{k} es un vector de onda bidimensional perpendicular a \vec{v} y ω_k es la tasa de crecimiento de la deformación y cuyo signo determina si hay estabilidad o no. La solución correspondiente a la ecuación de difusión (2.13) debe ser de la forma

$$u = \begin{cases} \exp\left(-\frac{2}{l}z\right) - 1 + \hat{u}_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} - qz + \omega_k t}, & \text{para líquido, } z \geq 0 \\ \hat{u}'_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} + q'z + \omega_k t}, & \text{para sólido, } z < 0, \end{cases} \quad (2.16)$$

donde q y q' son las soluciones positivas de

$$\begin{cases} -(2/l)q + q^2 - k^2 = 0, & z \geq 0 \\ (2/l)q' + q'^2 - k^2 = 0, & z < 0, \end{cases} \quad (2.17)$$

que se obtienen al sustituir las ecuaciones (2.16) en la ecuación de difusión (2.13). Ahora, las amplitudes \hat{u}_k y \hat{u}'_k son pequeñas del orden de $\hat{\zeta}_k$ y pueden obtenerse evaluando (2.16) en $z = \zeta$,

$$u(\zeta) = \begin{cases} e^{-2\zeta/l} - 1 + \hat{u}_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} - q\zeta + \omega_k t}, & z \geq 0 \\ \hat{u}'_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} + q'\zeta + \omega_k t}, & z < 0. \end{cases} \quad (2.18)$$

A primer orden en \hat{u}_k , \hat{u}'_k y $\hat{\zeta}_k$ la ecuación (2.18) se aproxima como

$$u(\zeta) \approx \begin{cases} \left(-2\hat{\zeta}_k/l + \hat{u}_k\right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} + \omega_k t}, & z \geq 0 \\ \hat{u}'_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} + \omega_k t}, & z < 0. \end{cases} \quad (2.19)$$

Por otra parte, la curvatura κ de la intercara está dada por

$$\kappa = \hat{\zeta}_k k^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} + \omega_k t}. \quad (2.20)$$

Sustituyendo κ en la ecuación de Gibbs-Thomson (2.11) y utilizando la ecuación (2.19) se obtiene

$$-\frac{2}{l}\hat{\zeta}_k + \hat{u}_k = \hat{u}'_k = -d_0 k^2 \hat{\zeta}_k. \quad (2.21)$$

El siguiente paso es linealizar de manera similar la ecuación de continuidad (2.9). Con esto se obtiene la relación

$$\left(\omega_k + \frac{2v}{l}\right) \hat{\zeta}_k = D(q\hat{u}_k + \beta q' \hat{u}'_k). \quad (2.22)$$

Sustituyendo la ecuación (2.21) para \hat{u}_k y \hat{u}'_k en la ecuación (2.22) se obtiene una expresión para la velocidad de amplificación ω_k

$$\omega_k = v(q - 2/l) - D(q + \beta q') d_0 k^2. \quad (2.23)$$

En la aproximación cuasiestacionaria, se supone que la longitud de onda de la perturbación $\sim 1/k$ es mucho menor que la longitud de difusión l , por lo que ahora se toma el límite $kl \gg 1$ y además $q \cong q' \cong k$, con lo que

$$\omega_k \approx kv \left[1 - \frac{1}{2}(1 + \beta)d_0lk^2 \right]. \quad (2.24)$$

Como se puede ver, la ecuación (2.24) consta de dos partes: un término positivo desestabilizante proporcional a v y un término negativo estabilizante que contiene información sobre la tensión superficial a través de la longitud de capilaridad d_0 . Para visualizar mejor el origen de estos dos términos se pueden considerar la intercara plana y deformada mostradas en la figura 2.4 (a) y (b), respectivamente. Los campos térmicos u están indicados como isotermas punteadas del lado izquierdo, mientras que del lado derecho se muestra la forma explícita del campo u a lo largo del eje z . La solución del campo u en el estado estacionario dada por la ecuación (2.14) se muestra en (a) del lado derecho. En ausencia de capilaridad una saliente en la intercara, representada por el punto A en (b) (izquierda) hace mas pronunciado el gradiente de u en el fluido que esta delante de él lo cual indica que el calor fluye rápidamente lejos de la superficie y la saliente crece de manera inestable. Por otra parte, con una tensión superficial finita las curvaturas dadas por (2.11) son tales que la temperatura es menor en A y mayor en B y el flujo de calor resultante de B a A tiene la tendencia a restaurar lo plano de la intercara. La competencia entre estos dos efectos determina el signo de ω_k en la ecuación (2.24) y por lo tanto la inestabilidad en toda la intercara.

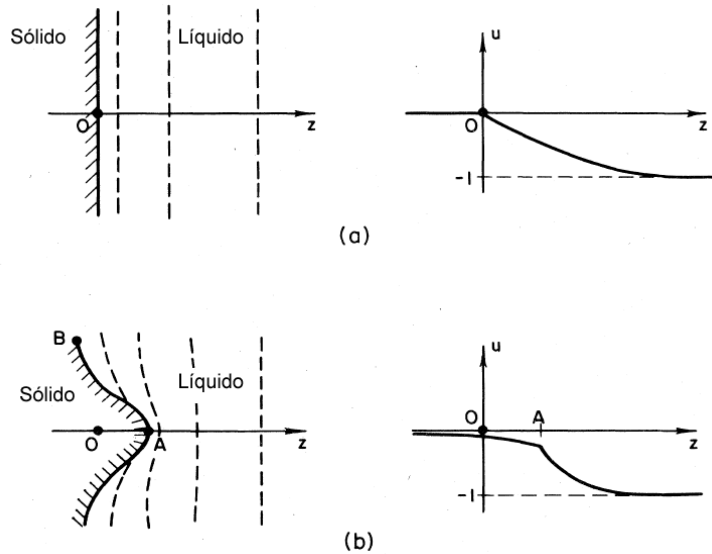


FIGURA 2.4: Ilustración esquemática de la inestabilidad de Mullins-Sekerka, obtenida de la referencia [1]

El punto de estabilidad neutral k_s , es decir en el punto en el que ω_k se hace cero, fija la escala del problema. Entonces, haciendo $\omega_k = 0$ en la ecuación (2.24) se obtiene

$$\lambda_s = \frac{2\pi}{k_s} = 2\pi\alpha\sqrt{ld_0}, \quad (2.25)$$

donde α es un factor adimensional que normalmente es del orden de 1 y que está dado por

$$\alpha = \sqrt{\frac{(1 + \beta)}{2}}. \quad (2.26)$$

Maximizando ω_k se encuentra que la deformación que crece mas rápido ocurre en $k_s/3$. Los patrones que emergen de esta inestabilidad tendrán un tamaño característico del orden de λ_s . La longitud de capilaridad d_0 es una longitud microscópica del orden de Angstroms y la longitud de difusión l es usualmente macroscópica, por lo tanto λ_s es del orden de micrómetros. Dado que las deformaciones del orden de λ_s son las que interesan, la condición necesaria para justificar la aproximación hecha en la ecuación (2.24) es que $l/\lambda_s = 2\pi k_s l \gg 1$.

2.2.3. Inestabilidad de Mullins-Sekerka: esfera en crecimiento

El segundo caso que se estudiará es el de una esfera sólida de una sustancia pura inmersa en un líquido sobreenfriado [15]. Para esta geometría no existe una solución verdadera en el estado estacionario, debido a que la velocidad de crecimiento de la esfera depende de su radio que está creciendo continuamente con el tiempo. En este caso, lo que es interesante estudiar es el modo de crecimiento que preserva la simetría esférica y la forma en que este modo se vuelve inestable.

Primero se considerará el caso puramente esférico. Sea el radio de la esfera R_0 y sea Δ el sobreenfriamiento en infinito, es decir

$$u(\infty) = -\Delta. \quad (2.27)$$

Ahora, en la aproximación cuasiestacionaria el campo difusivo u debe satisfacer la ecuación (2.8) independiente del tiempo,

$$\vec{\nabla}^2 u = 0, \quad (2.28)$$

que es la ecuación de Laplace. Escribiendo el operador $\vec{\nabla}^2$ en coordenadas esféricas, se resuelve la ecuación (2.28) por el método de separación de variables, proponiendo escribir la solución como el producto de una función radial y otra función puramente angular, $u(r, \theta, \phi) = u_r(r)F(\theta, \phi)$ y la ecuación de Laplace toma la forma:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u(r, \theta, \phi)}{\partial r} \right) + \Lambda u(r, \theta, \phi) = 0, \quad (2.29)$$

donde r es el radio medido desde el centro de la esfera y Λ es la parte angular del laplaciano cuya solución está dada por los armónicos esféricos, $Y_l^m(\theta, \phi)$ y cuyos eigenestados son $\Lambda Y_l^m(\theta, \phi) =$

$-l(l+1)Y_l^m(\theta, \phi)$. La solución de u se escribe entonces como $u(r, \theta, \phi) = u_r(r)Y_l^m(\theta, \phi)$. Utilizando las condiciones de simetría adecuadas, se tiene que para una esfera $l = 0$, con lo cual $\Delta Y_l^m(\theta, \phi) = 0$ y de esta manera la ecuación (2.29) se escribe como

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u_r(r)}{\partial r} \right) = 0, \quad (2.30)$$

y su solución es de la forma $u_r(r) = A/r + B$. Utilizando las condiciones a la frontera dadas por la condición de Gibbs-Thomson (2.11) y por la ecuación (2.27) se obtiene la solución para el campo difusivo en todo el espacio

$$u_0(r) = \begin{cases} \left(\Delta - \frac{2d_0}{R_0} \right) \frac{R_0}{r} - \Delta, & \text{para } r > R_0 \\ -\frac{2d_0}{R_0}, & \text{para } r \leq R_0, \end{cases} \quad (2.31)$$

donde se ha colocado un subíndice 0 en $u_0(r)$ para indicar que es la aproximación del estado cuasiestacionario. De manera similar al caso de la intercara plana, se puede utilizar la ecuación de continuidad (2.9) con la ecuación (2.31) para encontrar la velocidad de crecimiento

$$v_R = \frac{dR_0}{dt} = \frac{D}{R_0} \left(\Delta - \frac{2d_0}{R_0} \right). \quad (2.32)$$

Para realizar el análisis de estabilidad se considerará una esfera ligeramente deformada cuyo radio está dado por

$$R(\theta, \phi) = R_0 + \delta_l Y_l^m(\theta, \phi) e^{\omega_l t}, \quad (2.33)$$

donde δ_l es una pequeña deformación de la amplitud. Asociado a esta deformación el campo difusivo debe ser de la forma

$$u(r, \theta, \phi) = u_0(r) + u_l(r) Y_l^m(\theta, \phi) e^{\omega_l t}. \quad (2.34)$$

Sustituyendo la ecuación (2.34) en (2.29) se encuentra que la parte radial tiene soluciones de la forma

$$u_l(r) = A_l r^{-(l+1)} + B_l r^l. \quad (2.35)$$

En particular se requiere que las soluciones sean finitas en $r = 0$ y en $r \rightarrow \infty$, con lo que la solución toma la forma

$$u_l(r) = \begin{cases} A_l r^{-(l+1)}, & \text{para } r > R_0 \\ B_l r^l, & \text{para } r \leq R_0. \end{cases} \quad (2.36)$$

Para evaluar las constantes A_l y B_l es necesario imponer la condición de Gibbs-Thomson (2.11), pero primero se debe conocer la forma de la curvatura κ en coordenadas esféricas,

$$\kappa \approx \frac{2}{R(\theta, \phi)} - \frac{1}{R^2(\theta, \phi)} \Lambda R(\theta, \phi) \dots \quad (2.37)$$

En la ecuación (2.37) se sustituye (2.33) y suponiendo que el radio de la esfera es mucho mayor que la amplitud de la deformación, es decir $R_0 \gg \delta_l$, se obtiene

$$\kappa \approx \frac{2}{R_0} + \frac{1}{R_0^2} (l+2)(l-1) \delta_l Y_l^m(\theta, \phi) e^{\omega_l t} + \dots, \quad (2.38)$$

donde se han despreciado términos de orden superior en $(1/R_0)$. Evaluando la ecuación (2.36) en $r = R(\theta, \phi)$ usando (2.33) y suponiendo nuevamente que $R_0 \gg \delta_l$ se obtiene la solución a la ecuación de difusión para el líquido

$$u_{\text{liq}}(R, \theta, \phi) \approx -\frac{2d_0}{R_0} - \frac{1}{R_0} \delta_l Y_l^m(\theta, \phi) e^{\omega_l t} \left(\Delta - \frac{2d_0}{R_0} \right) + \frac{1}{R_0^{(l+1)}} A_l Y_l^m(\theta, \phi) e^{\omega_l t}. \quad (2.39)$$

Utilizando (2.38) y (2.39) en la condición (2.11) se obtiene la relación

$$-\frac{v_R}{D} \delta_l + \frac{A_l}{R_0^{(l+1)}} = -\frac{d_0}{R_0^2} (l+2)(l-1) \delta_l. \quad (2.40)$$

Procediendo de la misma manera se obtiene la solución para el sólido

$$u_{\text{sol}}(R, \theta, \phi) \approx -\frac{2d_0}{R_0} + B_l R_0^l Y_l^m(\theta, \phi) e^{\omega_l t}, \quad (2.41)$$

y también se cumple

$$B_l R_0^l = -\frac{d_0}{R_0^2} (l+2)(l-1) \delta_l. \quad (2.42)$$

Una vez que se tienen las soluciones a la ecuación de difusión para el líquido y para el sólido (2.39) y (2.41) respectivamente, se puede utilizar la condición de continuidad (2.9) junto con

$$v_n = \frac{dR(\theta, \phi)}{dt} = \frac{dR_0}{dt} + \delta_l Y_l^m(\theta, \phi) \omega_l e^{\omega_l t}, \quad (2.43)$$

y se obtiene, a primer orden en δ_l , la relación

$$\delta_l \omega_l = -\frac{2v_R}{R_0} \delta_l + (l+1) D \frac{A_l}{R_0^{(l+2)}} + l D \beta R_0^{(l-1)} B_l. \quad (2.44)$$

Finalmente, a partir de la relación (2.44) y usando (2.40) y (2.42) se obtiene la relación de dispersión

$$\omega_l = (l - 1) \frac{v_R}{R_0} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{1}{l} + \beta \right) \frac{Dd_0 l(l + 2)}{v_R R_0^2} \right\}. \quad (2.45)$$

Como puede verse, la ecuación (2.45) es similar a (2.24) en el límite de longitud de onda finita sobre una esfera muy grande, es decir en $R_0 \rightarrow \infty$, $l \rightarrow \infty$ y $l/R_0 = k$.

Como se verá en el capítulo 3, el estudio de la inestabilidad de Mullins-Sekerka en una esfera resultará útil para describir el modelo difusivo de formación de patrones en monocapas de Langmuir.

2.3. Diagrama morfológico y transiciones morfológicas

En esta sección se discutirá con un poco de más detalle la construcción del diagrama morfológico mencionado en la sección 2.1.

En condiciones de crecimiento difusivo, como en los dos ejemplos descritos en la sección 2.2, se ha observado la formación de distintos tipos de patrones, como los que se muestran en la figura 2.2. Müller-Krumbhaar y sus colaboradores [2, 3] propusieron un modelo en el cual incorporaban un efecto de anisotropía en la tensión superficial al modelo difusivo. Esto los llevó a la construcción de un diagrama morfológico en el que se representan, utilizando dos parámetros de control, las regiones de existencia de las diferentes estructuras morfológicas y las líneas de transición entre estas. Estos parámetros de control son el sobreenfriamiento Δ y la anisotropía en la tensión superficial, ϵ . Las estructuras que se predicen para estos diagramas morfológicos se clasifican en dendríticas o con bifurcación en la punta (algas) dependiendo si poseen anisotropía en la tensión superficial o no. Las estructuras dendríticas se caracterizan por poseer anisotropía en la tensión superficial mientras que las estructuras tipo algas aparentemente no poseen esta anisotropía.

Una segunda clasificación de las estructuras de crecimiento cristalino se refiere a la distinción entre patrones *compactos* y *fractales*. El crecimiento compacto se refiere a un crecimiento a densidad constante (promedio), sin importar el valor de esta densidad. En cambio, en los patrones fractales en crecimiento cristalino la densidad varía con la escala de longitud [2].

El modelo propuesto por Müller-Krumbhaar y sus colaboradores [2, 3] está planteado para una situación fuera de equilibrio, es decir, una fase estable creciendo a expensas de una metaestable. Específicamente, se considera el caso de una sustancia pura creciendo a partir de su líquido sobreenfriado, donde el crecimiento está controlado por la difusión del calor latente de solidificación. El campo térmico u satisface la ecuación de difusión (2.8), la ecuación de continuidad en la intercara (2.9) y la condición de Gibbs-Thomson modificada. En esta última se incluye un término que contiene información sobre la anisotropía de la intercara, que es el ingrediente principal en este modelo, y el parámetro de sobreenfriamiento Δ . La condición de Gibbs-Thomson (2.11) se reescribe entonces como

$$u(\text{intercara}) = \Delta - d(\Theta)\kappa, \quad (2.46)$$

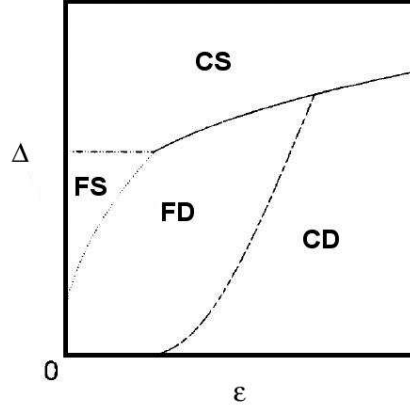


FIGURA 2.5: Diagrama morfológico donde se grafica el sobreenfriamiento Δ como función de la anisotropía de la intercara ϵ . Como se puede observar, existen distintas morfologías: algas compactas (CS), dendritas compactas (CD), algas fractales (FS) y dendritas fractales (FD). Las líneas indican las transiciones entre las distintas morfologías. Imagen tomada de la referencia [3].

donde u está dado por la ecuación (2.4) y el sobreenfriamiento Δ esta dado en términos de la temperatura T_∞ impuesta en el líquido sobreenfriado y de la temperatura de fusión T_M :

$$\Delta = \frac{T_M - T_\infty}{L/c_p}, \quad (2.47)$$

donde L es el calor latente y c_p el calor específico, que se considera que es el mismo para las dos fases. Adicionalmente, $d(\Theta)$ es la longitud anisotrópica de capilaridad y está dada por

$$d(\Theta) = d_0(1 - \epsilon \cos 4\Theta), \quad (2.48)$$

donde d_0 es la longitud de capilaridad definida en la ecuación (2.12) y Θ es el ángulo entre un vector normal a la intercara y alguna dirección cristalográfica fija en la cual $d(\Theta)$ tiene un mínimo y ϵ es el valor de la anisotropía. El número 4 en el argumento de la función coseno es un factor de simetría. Para construir el diagrama morfológico es necesario considerar patrones que crecen a velocidad constante aún para valores pequeños de sobreenfriamiento, $\Delta < 1$, pues si estos existen dominarán el comportamiento de todo el sistema. A partir de estas ideas Müller-Krumbhaar y colaboradores construyeron [2, 3] el diagrama morfológico que se muestra en la figura 2.5. Como puede verse, en el diagrama se distinguen las estructuras fractales (F) de las compactas (C). Las dendritas (D) son estructuras con orden orientacional pronunciado, mientras que las algas (S) son estructuras que no poseen aparente orden orientacional.

Dado que las dendritas poseen un orden orientacional pronunciado, crecen para valores pequeños de sobreenfriamiento Δ y anisotropía ϵ relativamente alta. Las estructuras tipo algas al no

requerir anisotropía crecen para valores grandes de Δ y pequeño ϵ . La transición entre estas dos estructuras ocurre cerca de la línea sólida en la figura 2.5 la cual continúa con una línea punteada en la región fractal. El principal elemento de la estructura dendrítica es una dendrita con punta parabólica y el elemento principal de la estructura tipo alga es el doblón.

2.4. En resumen:

En este capítulo se describió brevemente el desarrollo histórico de las teorías que han tratado de explicar la formación de patrones en sistemas tridimensionales y la evolución morfológica observada en los mismos, haciendo énfasis particularmente en las variables involucradas en estos procesos que ocurren fuera de equilibrio. También se presentó una breve revisión de los trabajos experimentales de varios grupos que recientemente han probado la validez de las teorías de formación de patrones y de evolución morfológica en sistemas tridimensionales.

En particular se estudiaron los mecanismos de formación de patrones en distintos sistemas tridimensionales. En todos los casos exhibidos se utilizó la teoría de Mullins-Sekerka que se basa en la expulsión de calor latente generado durante una transición de fase, o en la expulsión de impurezas de una fase sólida. Posteriormente se describió el modelo difusivo de Müller -Krumhhaar y colaboradores donde se construye el diagrama morfológico para sistemas tridimensionales fuera de equilibrio. En este último modelo se incorpora el parámetro de sobreenfriamiento en la ecuación de Gibbs-Thomson, así como la anisotropía en la tensión superficial.

FORMACIÓN DE PATRONES EN MONOCAPAS DE LANGMUIR: MODELOS TEÓRICOS

Las monocapas de Langmuir (ML) son películas insolubles monomoleculares, es decir, su espesor es el de una molécula [26]. Estas se forman comúnmente en una interfase aire/agua con moléculas *anfifílicas*. Estas moléculas pueden ser, por ejemplo, fosfolípidos o ácidos grasos y constan de dos partes diferentes: una parte es hidrofílica, usualmente polar, y comúnmente se hará referencia a ella como la “cabeza”. El resto de la molécula es hidrofóbica y se le suele llamar “cola” o “cadena”.

Las fuerzas que actúan sobre las cabezas sumergidas en la subfase acuosa son electrostáticas y de doble capa, mientras que las colas interactúan fundamentalmente debido a fuerzas de atracción de tipo Van der Waals [26]. Si las colas son lo suficientemente hidrofóbicas, el material es insoluble y las moléculas que están en la superficie del agua forman un sistema cuasi-bidimensional aislado.

En diversos experimentos de no equilibrio en monocapas de Langmuir se ha observado el crecimiento de dominios y formación de patrones cuando una fase estable de líquido condensado (LC) crece a expensas de una fase metaestable de líquido expandido (LE), mostrando una variedad de estructuras morfológicas similares a las que se observan en sistemas tridimensionales. Sin embargo, como se mencionó en la Introducción, en monocapas de Langmuir de un solo componente, el mecanismo de formación de las diversas morfologías observadas en experimentos fuera de equilibrio no es claro. En sistemas tridimensionales se sabe que para la solidificación a partir de una fase sobreenfriada, la propagación de la interfase está limitada ya que el calor latente liberado durante la transición de fase debe ser difundido lejos de la interfase antes de que esta siga avanzando. Este no es el caso para monocapas de Langmuir, ya que, como se ha mencionado, éstas descansan en un volumen de agua que es la subfase y que actúa a su vez como baño térmico absorbiendo todo el calor liberado durante la transición de fase.

Existen trabajos anteriores donde se han formulado dos modelos para tratar de explicar la formación de patrones en monocapas de Langmuir. En el primero, formulado por Bruinsma y colaboradores en 2001 [4], que aún no ha sido probado experimentalmente, la inestabilidad del crecimiento es debida a un mecanismo hidrodinámico donde los gradientes de concentración producidos por la sobresaturación generan un flujo hidrodinámico a través del efecto Marangoni,

y solamente dentro de una banda muy estrecha de tamaño molecular afuera de la frontera LE/LC el transporte de anfifilos se lleva a cabo por difusión. En este modelo, las velocidades locales del fluido en la intercara aire/agua generan una frontera LE/LC periódica modulada y las líneas de flujo son dirigidas hacia las puntas de ésta. Como consecuencia de que un exceso de material anfifílico sea transportado hacia las puntas de la frontera LE/LC, se genera un incremento en la amplitud de la modulación. En el segundo modelo, formulado por Flores y colaboradores en 2006 [5, 6], se toma en consideración que en monocapas las fases involucradas tienen una importante diferencia en densidad de área. Como consecuencia, el crecimiento de dominios daría lugar a la formación de un perfil de densidad del orden de varios micrómetros de longitud en la vecindad del dominio, generándose una región donde las moléculas anfifílicas serían transportadas por difusión de la fase LE a la fase LC. Como se discutirá mas adelante, este último modelo podría estar relacionado con la teoría de transiciones de fase dinámicas desarrollada por Müller-Krumbhaar y colaboradores [2, 3] para entender las estructuras morfológicas y las transiciones entre las distintas morfologías.

3.1. Definición de variables

Para describir los dos modelos teóricos, se presentarán primero las variables principales utilizadas para describir una monocapa de Langmuir con dos fases en coexistencia en equilibrio termodinámico.

Se seguirá denotando la fase metaestable de líquido expandido como LE y cualquier fase estable condensada con orden de largo alcance en algún parámetro de orden como LC. Se denotará como μ el potencial químico de las moléculas anfifílicas. Cuando la frontera lineal que separa a las dos fases es plana o cuando su curvatura es despreciable el potencial químico es igual para las dos fases, y en ese caso se denotará como μ_0 . Las concentraciones de las dos fases serán c_0 y c_s para la fase LE y LC, respectivamente.

Suponiendo que se aplica un pequeño y abrupto decremento en el área total ocupada por la monocapa, como en los experimentos que se describirán mas adelante, ocurrirá un aumento en la presión lateral. Lejos de la línea de la frontera LE/LC la concentración de anfifilos y el potencial químico de la fase LE se incrementan por cantidades Δc y $\Delta\mu$, respectivamente. El potencial químico μ_0 y la concentración c_s en la fase LC cambian por una cantidad despreciable. Para niveles suficientemente bajos de sobresaturación, es decir, para valores suficientemente pequeños de Δc y $\Delta\mu$, es posible imponer la condición de equilibrio termodinámico local. Bajo estas condiciones, se alcanza un estado estacionario en el que el potencial químico es una función continua de la posición y que debe ser igual en los dos lados de la frontera plana LE/LC. Lejos de esta frontera LE/LC, μ se incrementa monótonamente hasta que alcanza el valor asintótico $\mu_\infty = \mu_0 + \Delta\mu$ en la frontera de la monocapa. Análogamente, la concentración se incrementa monótonamente desde la frontera lineal hasta alcanzar el valor asintótico $c_\infty = c_0 + \Delta c$.

Esta notación será utilizada para describir los dos modelos, como se verá a continuación.

3.2. Modelo hidrodinámico

El modelo hidrodinámico propuesto por R. Bruinsma *et al.* [4] tiene como finalidad explicar la formación y crecimiento de dominios LC en fase LE en monocapas de Langmuir mediante la inestabilidad generada debido al efecto *Marangoni*.

En una intercara aire/agua en equilibrio la tensión superficial varía esencialmente con la temperatura, con la presión lateral y con la concentración de tensioactivos en dicha intercara. Si esta concentración de tensioactivos no es uniforme se genera un gradiente de tensión superficial que, a su vez, genera flujos tanto en la parte superficial de fluido como en la parte volumétrica (o *bulto*). Este fenómeno recibe el nombre de efecto Marangoni [27].

La presencia del efecto Marangoni en monocapas de Langmuir en crecimiento de fases LC en fases LE es consecuencia de dos factores importantes: (i) la dependencia de la tensión superficial de la concentración de tensioactivos y (ii) la gran diferencia de densidad de área entre las fases LE y LC, que en monocapas resulta ser del orden del 50 %. Esta diferencia resulta ser grande comparada con el caso tridimensional, donde las densidades volumétricas de las fases líquida y sólida resultan ser muy similares. Para que se lleve a cabo el crecimiento de un dominio LC, debe de existir un transporte eficiente de moléculas anfifílicas de la fase LE a la fase LC. Normalmente se supone que este transporte se debe a un fenómeno difusivo de estas moléculas. Sin embargo, Bruinsma *et al.* demuestran en su modelo teórico que esto no es necesariamente cierto y argumentan que solamente dentro de una pequeña franja fuera de la frontera lineal LE/LC el transporte se debe a la difusión. Fuera de esta franja los gradientes de concentración producidos por el sobreenfriamiento generan flujos hidrodinámicos mediante el efecto Marangoni.

El marco de referencia que se utilizará para describir este modelo es el que se muestra en la figura (3.1), donde además se puede observar que la frontera lineal que separa a las fases LE/LC se supone, por simplicidad, plana. El eje coordenado \hat{y} se localiza en dirección normal a la intercara aire/agua y apunta hacia la subfase. El eje \hat{x} se encuentra en dirección normal a la frontera lineal LE/LC y apuntando hacia la fase LE. Por último, el eje \hat{z} se ubica a lo largo de la frontera lineal LE/LC. Cabe mencionar que desde el marco de referencia del laboratorio la frontera LE/LC se mueve en dirección de x positiva. También se considerará que la subfase tiene una profundidad infinita en la dirección y y que la monocapa también es infinita en las direcciones perpendiculares x y z , es decir, en el plano donde esta se encuentra localizada. En toda la descripción se utilizará un sistema de referencia que se encuentra pegado a la frontera móvil LE/LC de manera que, bajo condiciones estacionarias, los flujos causados por los perfiles de concentración son independientes del tiempo en este sistema.

La corriente de moléculas anfifílicas en la fase LE esta dada por

$$\vec{J}(x, y = 0, z) = c(x, y = 0, z)\vec{v}(x, y = 0, z) - D\vec{\nabla}_{\perp}c(x, y = 0, z), \quad (3.1)$$

donde \vec{v} es la velocidad del flujo hidrodinámico, $c(x, y = 0, z)$ es el perfil de concentración de los anfifilos y D denota el coeficiente de difusión en la fase LE. El operador $\vec{\nabla}_{\perp}$ se aplica solamente sobre las coordenadas x y z . En la ecuación (3.1) se puede observar que el primer

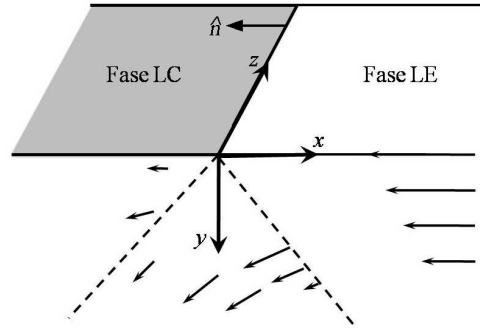


FIGURA 3.1: Representación esquemática de una frontera plana que separa las fases LE y LC. Para el caso del crecimiento estacionario de la fase LC (localizada en $x > 0$) la frontera está localizada en $x = 0$. La fase LE ($x < 0$) se mueve a una velocidad uniforme hacia LC. Las flechas representan la velocidad local del flujo de Marangoni para diferentes posiciones y profundidades.

término corresponde al transporte de anfifilos por flujo hidrodinámico (advectivo) mientras que el segundo término se refiere al transporte de estos por difusión. La fase LC es sólida o altamente viscosa, por lo que no existe flujo superficial en esa fase. La velocidad normal de crecimiento de la frontera lineal LE/LC está dada por

$$v_n(c_s - c_0) = -D\hat{n} \cdot \vec{\nabla}c|_{frontera} , \quad (3.2)$$

donde \hat{n} es un vector normal unitario que apunta de la fase LE a la fase LC.

Para obtener la ecuación hidrodinámica completa que describe a la monocapa acoplada a la subfase se plantea primero la ecuación bidimensional de Navier-Stokes para un fluido viscoso e isotrópico [28],

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{v} = \rho \vec{F} + \eta_s \vec{\nabla}^2 \vec{v} + \left(\frac{\eta_s}{3} + \eta \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) - \vec{\nabla} \Pi , \quad (3.3)$$

donde ρ es la densidad, \vec{v} es la velocidad del fluido, η_s y η las viscosidades superficiales y del bulto, respectivamente, Π la presión lateral y F es una fuerza debida al esfuerzo de corte. Es necesario hacer las siguientes suposiciones: (i) el flujo es estacionario, por lo que $\partial \vec{v} / \partial t = 0$, (ii) el flujo se encuentra en el régimen de flujo laminar, por lo que es posible despreciar los términos inerciales y conservar solamente los términos viscosos de la ecuación (3.3), (iii) el fluido es incompresible, por lo que $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$ y, (iv) por ultimo, dado que el flujo es laminar, el esfuerzo de corte entre las capas del fluido es proporcional al gradiente de velocidad en dirección perpendicular a las capas, de manera que es posible escribir

$$\rho \vec{F} = \eta \frac{\partial}{\partial y} \vec{v}(x, y = 0, z) . \quad (3.4)$$

Bajo estas suposiciones, la ecuación (3.3) se puede escribir como

$$\eta_s \vec{\nabla}^2 \vec{v} = \vec{\nabla} \Pi - \eta \frac{\partial}{\partial y} \vec{v}(x, y = 0, z). \quad (3.5)$$

Ahora, considerando que la monocapa se encuentra en el plano $y = 0$, el operador $\vec{\nabla}$ únicamente actuaría sobre las coordenadas x y z , y, por simplicidad, es posible cambiarlo por el operador $\vec{\nabla}_\perp$. El término $\vec{\nabla} \Pi$ puede reescribirse en términos de la concentración como

$$\vec{\nabla} \Pi = \frac{d\Pi}{dc} \vec{\nabla}_\perp c. \quad (3.6)$$

Sustituyendo la ecuación (3.6) en (3.5), es posible obtener la ecuación básica en el estado estacionario para describir a la monocapa, que es el análogo bidimensional de la ecuación de Stokes [4, 27],

$$\eta_s \vec{\nabla}_\perp^2 \vec{v}(x, y = 0, z) = \left. \frac{d\Pi}{dc} \right| \vec{\nabla}_\perp c(x, z) - \eta \partial_y \vec{v}(x, y = 0, z). \quad (3.7)$$

Con la finalidad de comparar los términos viscosos superficiales y volumétricos de la ecuación (3.7) se considerarán los modos de un vector de onda \vec{q} que representa alguna periodicidad relevante del sistema, y cuya magnitud se relaciona con una longitud característica λ mediante $q = 2\pi/\lambda$. Dado que la viscosidad superficial no tiene la misma dimensión que la viscosidad volumétrica, el cociente $\zeta = \eta_s/\eta$ será una escala de longitud importante.

Al realizar una transformada de Fourier de la ecuación (3.7) se pueden distinguir dos casos límite en términos del producto $q\zeta$:

- $q\zeta \ll 1$, donde los términos de viscosidad volumétrica (en la subfase) son dominantes,
- $q\zeta \gg 1$, donde los términos de viscosidad superficial son dominantes.

En las siguientes subsecciones se discutirán brevemente los resultados más importantes de los dos regímenes.

Por otra parte, la velocidad del flujo de la subfase \vec{v} debe obedecer la ecuación de Stokes tridimensional para un fluido incompresible, irrotacional e isotrópico en ausencia de fuerzas externas,

$$\eta \vec{\nabla}^2 \vec{v} = \vec{\nabla} P, \quad (3.8)$$

y

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0, \quad (3.9)$$

donde P es la presión hidrodinámica. Estas dos últimas ecuaciones se deben resolver para la velocidad del flujo $\vec{v}(x, y, z)$ con las condiciones a la frontera adecuadas, como se describirá a continuación.

Para plantear las condiciones a la frontera de las ecuaciones 3.8 y 3.9, es necesario definir la velocidad asintótica del flujo superficial desde el marco de referencia pegado a la frontera LE/LC y desde el marco de referencia del laboratorio. Primero, sea $-U$ la velocidad del flujo superficial a lo largo de la dirección $-x$, en el sistema de referencia del laboratorio y lejos de la frontera LE/LC, y sea V_s la velocidad de crecimiento de la frontera LE/LC, en el estado estacionario, desde el mismo sistema. La velocidad (asintótica) superficial del flujo en el marco de referencia que se mueve con la frontera se denotará como $-V$. Las tres velocidades están conectadas por la relación: $V = U + V_s$. Como ya se mencionó, el transporte por difusión ocurre en una banda delgada afuera de la frontera LE/LC. Lejos de esta zona difusiva, la velocidad del flujo superficial $v_x(x, y = 0)$ de la fase LE ($x > 0$) es igual a $-V$ en el marco de referencia que se mueve con la frontera, es decir,

$$v_x(x, y = 0) = -V, \quad \text{para } x > 0. \quad (3.10)$$

La segunda condición a la frontera se deriva del hecho que no existe flujo superficial en la fase LC. En el sistema de referencia que se mueve con la frontera lo anterior quiere decir que para $y = 0$ y $x < 0$,

$$v_x(x, y = 0) = -V_s, \quad \text{para } x < 0. \quad (3.11)$$

La última condición a la frontera es que no existe flujo en dirección perpendicular a la monocapa, de manera que

$$v_y(x, y = 0) = 0. \quad (3.12)$$

Las ecuaciones que satisfacen las ecuaciones (3.8) y (3.9) con las anteriores condiciones a la frontera en el marco de referencia que se mueve con la línea LE/LC son [4]

$$P = P_{atm} + \frac{2}{\pi} \frac{\eta U y}{x^2 + y^2} \quad (3.13)$$

y para la velocidad de flujo

$$\vec{v} = \left(-\frac{(U + 2V_s)}{2} - \frac{U}{\pi} \arctan\left(\frac{x}{y}\right) + \frac{Uxy}{\pi(x^2 + y^2)} \right) \hat{x} + \frac{Uy^2}{\pi(x^2 + y^2)} \hat{y}. \quad (3.14)$$

A partir de esta ecuación se puede ver que del lado derecho de la frontera LE/LC, es decir $x > 0$, y para valores de y pequeños, la velocidad del flujo hidrodinámico es aproximadamente paralela a la superficie e igual a $-V$. Esta velocidad gradualmente se incrementa cuando el flujo se acerca a la frontera en crecimiento. Para $x < 0$ y valores pequeños de y , es decir, abajo de la fase LC, la magnitud de la velocidad del flujo se aproxima al valor de $-V_s$. En la figura 3.1 se bosquejaron las líneas de flujo desde el marco de referencia del laboratorio, donde el tamaño de las flechas es a *grosso modo* proporcional a la velocidad local del fluido. A mayor profundidad y hay una

región en forma de cuña del perfil de flujo con vértice en la frontera LE/LC como se muestra en la figura 3.1. Dentro de esta cuña los vectores de flujo empiezan a desarrollar una componente importante en dirección y que es necesaria para acomodar la subducción del flujo volumétrico impuesto por la fase estática LC.

Más adelante, en el capítulo 6 se discutirá con detalle la interpretación de la ecuación (3.14) a la luz de los experimentos realizados con microesferas de silicio como trazadores hidrodinámicos del flujo.

3.2.1. Régimen de viscosidad volumétrica dominante

En el régimen en que $q\zeta \ll 1$ los términos de viscosidad volumétrica son dominantes, por lo que la ecuación (3.7) se puede reducir a

$$\eta \partial_y \vec{v}(x, y=0, z) \cong \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \vec{\nabla}_\perp c(x, z). \quad (3.15)$$

En el apéndice A se detallan los cálculos teóricos necesarios para determinar el perfil de concentración en el estado estacionario y una expresión para la corriente de anfifilos \vec{J} en este régimen. Una de las conclusiones importantes del trabajo de Bruinsma *et al.* es que en el estado estacionario la contribución debida a la difusión puede ser despreciada y que el efecto Marangoni es dominante.

Es posible también realizar un análisis de estabilidad de la solución estacionaria contra un desplazamiento infinitesimal y periódico de la frontera de la forma

$$h(z, t) = h_q(t) \cos(qz). \quad (3.16)$$

Como se verá en el apéndice A, una modulación de este estilo perturba el perfil de flujo del estado estacionario creando flujos hidrodinámicos secundarios. Si la amplitud $h_q(t)$ de la modulación se incrementa con el tiempo, entonces el perfil del estado estacionario es inestable. Realizando un análisis de estabilidad lineal es posible calcular la tasa de crecimiento ω_q de las modulaciones periódicas de la frontera lineal en el régimen de viscosidad volumétrica dominante:

$$\omega_q = \frac{c_0}{c_s} U q (1 - \xi_c q), \quad (3.17)$$

donde ξ_c es una longitud de capilaridad definida como

$$\xi_c = \frac{\tau}{\Delta c (c_s - c_0) (\partial\mu/\partial c)}. \quad (3.18)$$

Como puede observarse, la expresión (3.17) contiene un término lineal y un término cuadrático en q , a diferencia de los modos de dispersión en teorías tipo Mullins-Sekerka que contienen un término lineal y un término cúbico en q .

Más adelante, en el capítulo 6 (subsección 6.1.4) se mostrará con una serie de mediciones

experimentales que de hecho $q\zeta$ es un poco menor que 1, pero no es claro que este regimen sea mucho más dominante que el de viscosidad superficial dominante, que se discutirá a continuación.

3.2.2. Regimen de viscosidad superficial dominante

El segundo régimen es aquel en que $q\zeta \gg 1$, y en este caso los términos de viscosidad superficial son dominantes. La ecuación (3.7) se reduce a

$$\eta_s(\partial_x^2 + \partial_z^2)\vec{v}(x, z) \cong \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \vec{\nabla}_\perp c(x, z). \quad (3.19)$$

En este caso, la monocapa se encuentra desacoplada de la subfase. Al igual que para el regimen anterior, primero se buscan las soluciones para el estado estacionario del perfil de concentración y de la velocidad superficial, concluyendo que el efecto Marangoni siempre es dominante y que la difusión juega un papel irrelevante. Los cálculos y la discusión correspondientes pueden consultarse en el apéndice A.

Al realizar el análisis de estabilidad se considera, al igual que para el caso de viscosidad volumétrica dominante, que una modulación periódica de la forma de la ecuación (3.16) genera flujos hidrodinámicos secundarios. Como puede verse en el mismo apéndice A, la tasa de crecimiento ω_q de las modulaciones periódicas de la frontera lineal en el regimen de viscosidad superficial dominante tiene la forma siguiente:

$$\omega_q \cong \frac{D}{c_s - c_0} (\Delta ckq - c_\infty \xi_c^s q^3 - \Delta ck^2), \quad (3.20)$$

donde k es el inverso del ancho de la zona difusiva, y ξ_c^s es una longitud de capilaridad en este caso definida como

$$\xi_c^s = \frac{\tau}{c_\infty(c_s - c_0)(\partial\mu/\partial c)} \quad (3.21)$$

La expresión (3.20) tiene la misma dependencia en q que en la inestabilidad de Mullins-Sekerka (ver por ejemplo ecuación (2.24)), con un término adicional que no depende de q .

Como ya se mencionó en la subsección anterior, aunque se midió que en monocapas el producto $q\zeta < 1$, no es posible despreciar la contribución de los términos de viscosidad superficial en la ecuación (3.7), por lo que en los experimentos no es obvia la separación de regímenes tal como se discute en la referencia [4]. Esta discusión se ampliará mas en los capítulos 5 y 6.

3.3. Modelo Difusivo

Una de las características más importantes que hace que la transición de fase de primer orden entre la fase metaestable LE y las fases estables LC en monocapas sea distinta a su análogo

tridimensional, es que en monocapas las fases involucradas tienen una importante diferencia en densidad de área, que resulta ser del orden del 50 %, a diferencia del caso tridimensional, como se mencionó en la sección 3.2. Como consecuencia de esta diferencia de densidades, se espera que alrededor de los dominios en crecimiento se genere un perfil de densidad de varios micrómetros de ancho debido a que la fase condensada demanda una considerable cantidad del material anfífilico de la fase LE. Por lo anterior, la difusión de masa es una variable clave para describir el crecimiento de dominios en monocapas con este modelo.

Ahora se describirá el Modelo Difusivo planteado por Flores *et al.* [5, 6] utilizando la misma definición de variables que se planteó al principio de este capítulo. En este modelo se supondrá que los dominios LC son discos de radio R , por lo que será conveniente utilizar coordenadas cilíndricas, como se explicará más adelante en esta misma sección.

Para los dominios de la monocapa que poseen un radio de curvatura específico, la condición de equilibrio termodinámico local en la frontera lineal LE/LC exige que se cumpla la condición de Gibbs-Thomson,

$$\mu(\text{intercara}) - \mu_0(T) = -\frac{\tau}{\Delta\rho}\kappa, \quad (3.22)$$

donde κ es la curvatura local de la frontera lineal LE/LC, $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre las dos fases LE y LC a la temperatura T y τ es la tensión lineal. Igualmente que en la sección 3.2, se supondrá que la subfase tiene una profundidad infinita y que también la monocapa es infinita en el plano donde se encuentra. La monocapa está principalmente en la fase LE en coexistencia con algunos dominios LC a una temperatura T en un estado estacionario. Entonces, el perfil de densidad en la monocapa es el resultado de un balance de masa en la fuerza termodinámica que conduce a las moléculas anfífilicas a la frontera lineal LE/LC, y se cumple la ecuación de difusión,

$$D\vec{\nabla}_{\perp}^2\mu = \frac{\partial\mu}{\partial t}, \quad (3.23)$$

donde D es el coeficiente de difusión de las moléculas anfífilicas en la fase LE y el operador $\vec{\nabla}_{\perp}$ actúa sobre las coordenadas de la monocapa, x y z . Habrá una ecuación equivalente para la fase LC con su correspondiente coeficiente de difusión D' . En el estado estacionario se tiene

$$\vec{\nabla}_{\perp}^2\mu = 0, \quad (3.24)$$

que es una ecuación tipo Laplace que debe ser resuelta utilizando la condición de Gibbs-Thomson (3.22) junto con la condición de conservación en la frontera [25],

$$v_n = \frac{M}{\Delta\rho}[\beta(\vec{\nabla}_{\perp}\mu)_s - (\vec{\nabla}_{\perp}\mu)_l] \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (3.25)$$

donde v_n es la velocidad normal a la frontera lineal LE/LC, $\beta = M'/M$ es el cociente de las movilidades de las fases LC y LE, M' y M , respectivamente. Adicionalmente, es importante

recordar que el coeficiente de difusión está dado por

$$D = M \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right). \quad (3.26)$$

A partir de la ecuación tipo Laplace para el potencial químico (3.24), junto con las condiciones a la frontera (3.22) y (3.25) se pueden obtener expresiones similares a las utilizadas por Müller-Krumbhaar y colaboradores [2, 3] para construir el diagrama de fases cinético, como se detalló en el capítulo 2. Esto puede lograrse si en la ecuación de Gibbs-Thomson se incluye un parámetro de sobreenfriamiento, Δ y si en la longitud de capilaridad d se incluye también un parámetro de anisotropía ϵ , es decir $d = d_0(1 - \epsilon \cos n\theta)$. La longitud de capilaridad d_0 esta dada por

$$d_0 = \tau \left[(\Delta\rho)^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right) \right]^{-1}. \quad (3.27)$$

Se recupera el esquema de Müller-Krumbhaar *et al.* al escribir la condición de Gibbs-Thomson como en la ecuación (2.46)

$$\frac{\mu(\text{intercara}) - \mu_0(T)}{\Delta\rho \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)} = \Delta - d(\theta)\kappa. \quad (3.28)$$

Como se ha mencionado anteriormente, el diagrama morfológico predicho por Müller-Krumbhaar *et al.* [2, 3] (figura 2.5), tiene regiones donde se localizan las distintas estructuras morfológicas y líneas que indican las transiciones entre ellas. El diagrama esta descrito en términos de los parámetros de control Δ y ϵ , que son el grado de sobreenfriamiento y la anisotropía en la fase sólida, respectivamente. En ese esquema es posible distinguir si las estructuras son fractales o compactas, o si tienen orden orientacional, como en el caso de las dendritas, o si no lo tienen, como en el caso de las estructuras tipo algas. En el modelo difusivo se plantea que la razón principal por la cual se forman estructuras dendríticas y tipo algas, es que la ecuación en el estado estacionario que rige a la monocapa es una ecuación tipo Laplace del potencial químico. Las transiciones entre las distintas estructuras morfológicas deben estar relacionadas con los cambios en los parámetros de control a través de las líneas de frontera en el diagrama morfológico. Es importante mencionar que en el caso de monocapas, la anisotropía en la tensión lineal es el resultado del orden *orientacional* en los anfilos que forman las monocapas. El orden orientacional es uno de los cuatro *parámetros de orden* de una monocapa. Estos parámetros son: (1) orden posicional, (2) orden orientacional, (3) orden de inclinación, que es el orden de inclinación azimutal con respecto al orden orientacional local y (4) ordenamiento de los planos de las cadenas de carbono de los anfilos, también denominado de *herringbone* [26].

Más adelante se verá que con la nueva inestabilidad que se planteará es posible regresar también al diagrama morfológico de Müller-Krumbhaar *et al.*, pero se verá que la física implicada es distinta a la que plantea el modelo difusivo.

Para saber que ocurre en este modelo cuando se perturba ligeramente la frontera de los dominios, dando lugar al crecimiento de la fase estable LC a expensas de la fase metaestable LE, es necesario realizar un análisis de estabilidad lineal.

3.3.1. Análisis de estabilidad en el modelo difusivo

Para estudiar la inestabilidad, se considerará que los dominios en fase LC son circulares, de manera que lo más conveniente es utilizar coordenadas cilíndricas. La coordenada z se encuentra orientada en dirección perpendicular a la monocapa y las coordenadas r y θ están sobre el plano de la misma. En la figura 3.2 se muestra una representación esquemática de un dominio LC en crecimiento y del perfil de concentración que genera a sus alrededores, así como de las coordenadas convenientes. El eje z apunta hacia afuera del papel, es decir, hacia el aire (no mostrado en la figura).

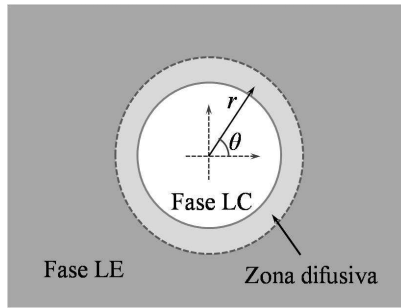


FIGURA 3.2: Representación esquemática de un dominio LC en crecimiento y de la zona difusiva debida al perfil de concentración que éste genera en sus alrededores. Se utiliza un sistema de coordenadas cilíndricas, donde la variable z apunta hacia la subfase (no mostrado en la figura).

Será necesario hacer la suposición de que el disco representado en la figura 3.2 es un dominio LC de una sustancia pura y que está inmerso en una fase LE sobreenfriada. Se utilizarán las ecuaciones (3.22), (3.24) y (3.25) junto con un campo difusivo adimensional [1]:

$$u = \frac{\mu - \mu_0}{\Delta\rho \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho} \right)}, \quad (3.29)$$

donde nuevamente $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre las fases LE y LC. La primer condición a la frontera estará dada por la ecuación de Gibbs-Thomson que puede reescribirse en términos del campo difusivo u como [1]

$$u(\text{intercara}) = -d_0\kappa, \quad (3.30)$$

Donde d_0 esta definido en la ecuación (3.27) y κ es la curvatura del dominio. La segunda condición a la frontera está dada por el hecho de que lejos del dominio, es decir en R_∞ , el campo difusivo debe satisfacer que

$$u(R_\infty) = -\Delta. \quad (3.31)$$

Primero, se buscará obtener la solución cuasiestacionaria [1] a partir de la cual se hace el análisis de estabilidad. Dado que la coordenada z no interesa para este análisis no se mostrará en los cálculos siguientes. El campo difusivo u debe satisfacer la ecuación de Laplace, $\nabla_{\perp}^2 u = 0$, en coordenadas polares, junto con las condiciones a la frontera (3.30) y (3.31),

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} = 0. \quad (3.32)$$

La solución de esta ecuación se busca por el método de separación de variables. La solución general es de la forma

$$u(r) = C_1 + C_2 \ln r \quad (3.33)$$

Donde C_1 y C_2 son constantes determinadas por las condiciones a la frontera (3.30) y (3.31). De esta manera, la solución para el caso cuasiestacionario en todo el plano donde descansa la monocapa se puede escribir como

$$u_0(r) = \begin{cases} -\frac{d_0}{R_0}, & \text{si } r < R_0 \\ -\frac{d_0}{R_0} + \left(\frac{d_0}{R_0} - \Delta \right) \left[\ln \frac{R_\infty}{R_0} \right]^{-1} \ln \left(\frac{r}{R_0} \right), & \text{si } r > R_0, \end{cases} \quad (3.34)$$

donde se ha utilizado el subíndice 0 en u_0 para distinguir este caso cuasiestacionario del caso perturbado que veremos mas adelante. La variable r es el radio medido desde el centro del dominio circular, como se muestra en la figura 3.2. Ahora, utilizando la ecuación (3.34) en la condición de continuidad (3.25), es posible determinar la velocidad de crecimiento del dominio para el estado cuasiestacionario,

$$v_R = \frac{dR}{dt} = \frac{D}{R_0} \left(\Delta - \frac{d_0}{R_0} \right) \left[\ln \frac{R_\infty}{R_0} \right]^{-1}. \quad (3.35)$$

Una vez que se tiene la solución del campo difusivo en el estado cuasiestacionario, es posible saber de qué manera una pequeña perturbación en la frontera del disco afecta al movimiento del frente de solidificación. Entonces, utilizando las soluciones encontradas para u_0 , se puede realizar el análisis de estabilidad lineal [5, 6] para un dominio circular ligeramente perturbado con un radio dado por

$$R(\theta) = R_0 + \delta_n \cos(n\theta) e^{\omega t}, \quad (3.36)$$

donde δ_n es una pequeña amplitud de deformación. Asociado a esta deformación el campo difusivo debe ser de la forma

$$u(r, \theta) = u_0(r) + u_n(r) \cos(n\theta)e^{\omega t}, \quad (3.37)$$

donde $u_0(r)$ está dado por la ecuación (3.34) y la parte radial está dada por

$$u_n(r) = \begin{cases} a_n r^n, & \text{si } r < R_0 \\ b_n r^{-n}, & \text{si } r > R_0, \end{cases} \quad (3.38)$$

donde a_n y b_n son constantes cuyo valor se encontrará linealizando la expresión (3.30) en la frontera lineal LE/LC $r = R$ mediante la ecuación (3.36). Primero, la curvatura del disco perturbado dado por la ecuación (3.36) puede evaluarse utilizando la expresión general para una curva en un plano, $\vec{r}(t)$,

$$\kappa^2 = \frac{r'^2 r''^2 - (\vec{r}' \cdot \vec{r}'')^2}{(r'^2)^3}, \quad (3.39)$$

y se encuentra que para el disco

$$\kappa^2 \approx \frac{1}{R^2} - \frac{2R''}{R^3}. \quad (3.40)$$

A primer orden en δ_n/R_0 el resultado es:

$$\kappa \approx \frac{1}{R_0} \left[1 + (n^2 - 1) \frac{\delta_n}{R_0} \cos(n\theta)e^{\omega t} \right]. \quad (3.41)$$

Ahora, utilizando la expresión (3.41) en (3.30) y evaluando $u(r = R, \theta)$ en la expresión (3.37), se obtienen las expresiones para a_n y b_n ,

$$a_n = -\frac{d_0}{R_0^{n+2}}(n^2 - 1)\delta_n \quad (3.42)$$

y

$$b_n = -d_0 R_0^{n-2}(n^2 - 1)\delta_n + \frac{v_R}{D}\delta_n R_0^n. \quad (3.43)$$

También es necesario calcular la velocidad de crecimiento del dominio, que de acuerdo a la ecuación (3.36) deberá ser de la forma

$$v_n = v_R + \omega \delta_n \cos(n\theta)e^{\omega t}. \quad (3.44)$$

Utilizando la anterior expresión en la ecuación de continuidad (3.25) y linealizando adecuadamente se puede obtener la expresión

$$\omega\delta_n = D\beta na_n R_0^{n-1} - \frac{v_R\delta_n}{R_0} + \frac{nb_n D}{R_0^{n-1}}. \quad (3.45)$$

Sustituyendo los valores de a_n y b_n de las ecuaciones (3.42) y (3.43), respectivamente, es posible obtener la relación de dispersión del problema para los dominios circulares

$$\omega = (n-1)\frac{v_R}{R_0} \left[1 - \frac{n(n+1)Dd_0(\beta+1)}{v_R R_0^2} \right], \quad (3.46)$$

donde ω denota la tasa de crecimiento de la perturbación y d_0 es la longitud de capilaridad definida por la ecuación (3.27).

Como se puede ver, la ecuación (3.46) contiene dos partes: un término positivo desestabilizante proporcional a la velocidad de crecimiento y un término negativo estabilizante que contiene información sobre la tensión lineal.

Con este modelo se puede ver que la intercara que separa las fases LC y LE se vuelve inestable y forma patrones como resultado de la competencia entre dos efectos: por una parte, el efecto del gradiente de potencial químico que desestabiliza la frontera y, por otra parte, el efecto de la tensión lineal que estabiliza a la misma.

3.4. En resumen:

En este capítulo se hizo una breve descripción de los dos modelos teóricos existentes para explicar la formación de patrones durante el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir. El primer modelo descrito es el *Modelo Hidrodinámico* planteado por R. Bruinsma *et al.* [4] que explica la formación de patrones mediante la inestabilidad generada por el flujo de Marangoni. Estos flujos de Marangoni surgen debido a la gran diferencia en densidad entre las dos fases involucradas en el crecimiento de dominios, y tiene como consecuencia la generación de flujos volumétricos en la subfase de la monocapa. Este modelo aún no ha sido probado experimentalmente.

El segundo modelo discutido, es el *Modelo Difusivo* planteado y probado experimentalmente por A. Flores *et al.* [5, 6] y que explica la formación de patrones por un efecto difusivo. Este efecto difusivo se debe a que cerca de los dominios en crecimiento se crea un perfil de densidad debido también a la gran diferencia de densidad entre las fases LE y LC. Sin embargo, este modelo no toma en cuenta la presencia de la subfase y considera a la monocapa como un sistema bidimensional aislado. En este modelo también se hace la conexión con la teoría de evolución morfológica planteada por Müller-Krumbhaar y colaboradores [2, 3].

No obstante a las conclusiones de los trabajos de A. Flores *et al.*, en el presente trabajo se mostrará que los patrones en realidad se forman debido al efecto Marangoni y que la difusión juega un papel irrelevante en este fenómeno. Algo que llama la atención es el hecho de que si los experimentos de A. Flores resultan ser congruentes con el modelo difusivo, entonces ¿de qué ma-

nera podría ser válido el modelo hidrodinámico?. Lo que se verá en los siguientes capítulos es que el mecanismo que explica la formación de patrones es el efecto Marangoni y que es posible recuperar, mediante las ecuaciones dadas por el modelo hidrodinámico, la ecuación tipo Laplace para el potencial químico a la que A. Flores *et al.* llegan bajo argumentos difusivos.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describirá el funcionamiento de los dispositivos experimentales utilizados y las técnicas experimentales desarrolladas para obtener los resultados que se discutirán en los capítulos 5 y 6. A manera de introducción se detallarán las características más importantes de las monocapas de Langmuir.

4.1. Monocapas de Langmuir e isothermas

La manera usual de preparar una monocapa de Langmuir es disolviendo el material anfifílico, que es no miscible en agua, en un disolvente volátil a concentraciones del orden de 1 mg/ml para evitar la formación de micelas. El disolvente utilizado en los experimentos que se describirán mas adelante es cloroformo¹. Esta disolución se deposita sobre un espejo de 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 a una distancia menor o igual a los 0.5 cm de la superficie para que la gota no se sumerja en la subfase y forme micelas. Al evaporarse el disolvente se forma la monocapa de Langmuir en la superficie del agua. Lo anterior se realiza sobre una *palangana de Langmuir* que es un dispositivo que permite mantener a la monocapa en un área bien definida y cuyo funcionamiento se detallará más adelante. Con ayuda de un par de barreras que posee la palangana es posible comprimir y expandir la monocapa lo que permite tener control sobre el área total de la monocapa. Sabiendo el peso molecular del material anfifílico utilizado y su concentración, es posible calcular también el área disponible para cada molécula en la monocapa que se mide usualmente en Å²/molec. Otra de las variables involucradas en este sistema es la presión superficial de la monocapa, Π , que se define como

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma, \quad (4.1)$$

donde γ_0 es la tensión superficial del agua pura y γ es la tensión superficial del agua cubierta con la monocapa. Los anfifilos que forman la monocapa bajan la tensión superficial del agua, y tal característica permite monitorear la presión superficial como función del área por molécula. De esta forma, para una temperatura fija T , es posible graficar los cambios de la presión superficial Π como función del área ocupada por molécula. Esto es el análogo bidimensional de las isothermas

¹En el capítulo 5 se describirá con detalle la preparación de estas disoluciones.

de presión como función del volumen. En la figura 4.1 se muestra la isoterma típica de una monocapa de Langmuir.

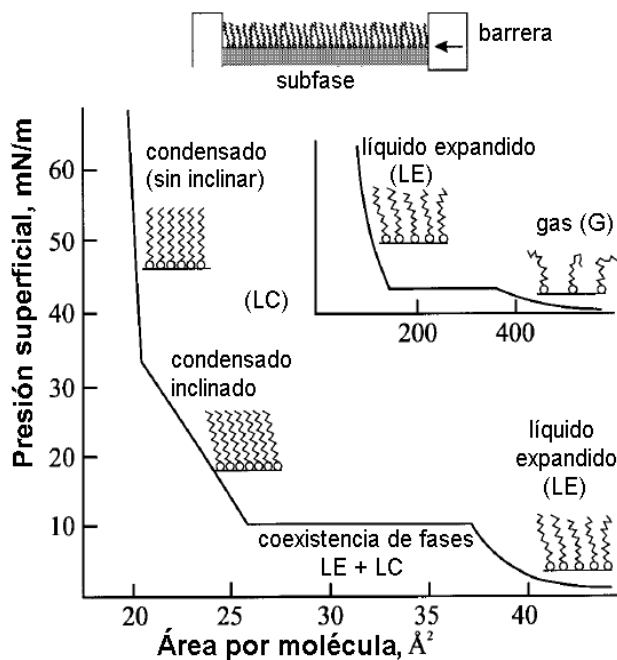


FIGURA 4.1: Diagrama esquemático de una palangana de Langmuir (arriba) y una isoterma generalizada de Langmuir. Imagen adaptada de la referencia [26].

En un experimento típico de compresión de la monocapa, puede verse en la figura 4.1 que para valores de la presión lateral relativamente bajos y áreas por molécula grandes las cadenas anfílicas están muy alejadas entre sí por lo que prácticamente no alcanzan a interactuar, dando lugar a la fase que puede describirse como un gas bidimensional (G). Conforme la presión lateral se va incrementando y el área por molécula va disminuyendo, las cadenas comienzan a interactuar entre sí dando lugar a fases de líquido expandido (LE). Al seguir comprimiendo la monocapa ocurre una transición de líquido expandido a fases de líquido condensadas (LC) con un “plateau” indicando que la transición es de primer orden. Posteriormente, si se sigue comprimiendo la monocapa se puede observar una especie de “quiebre” en la isoterma indicando que existe, muy probablemente, una transición de segundo orden hacia fases sólidas [26]. La inclinación relativa de las cadenas anfílicas induce la formación de distintas fases condensadas, por ejemplo, en la figura 4.1 se muestra una fase LC de cadenas inclinadas y otra de cadenas no inclinadas. Si la compresión de la monocapa continua después de haber llegado a la fase sólida se llega al colapso y se comienzan a formar estructuras tridimensionales o *multicapas*. En las isotermas el colapso se observa como una disminución abrupta de la presión superficial o como un cambio repentino

en la pendiente. Es importante mencionar también que la temperatura de la transición de fase depende del largo de las cadenas de las moléculas anfifílicas. Las cadenas más largas sufren la transición a temperaturas mayores.

Como se describirá en las siguientes secciones, en este trabajo de investigación se realizaron experimentos con ML en una palangana de Lanmguir, y se utilizó microscopía de ángulo de Brewster para observarlas. Sin embargo, cabe mencionar que otra forma de estudiar monocapas es mediante la técnica de depósito de *películas de Langmuir-Blodgett*. Estas películas consisten en una o mas monocapas superpuestas secuencialmente en un sustrato sólido. El sustato sólido, que puede ser mica, es deslizado hacia adentro de la subfase, de manera que al ir atravesando la monocapa esta se va adhiriendo al sustrato, quedando este cubierto por la monocapa. Una vez que la primer capa ha sido depositada, se pueden depositar más capas si se vuelve a pasar el sustrato sólido a través de la intercara aire/agua para obtener multicapas [29]. Muchos experimentos que no pueden llevarse a cabo con monocapas de Langmuir pueden realizarse con películas de Langmuir-Blodgett. Las estructuras de estas películas pueden ser observadas utilizando técnicas de *microscopía de fuerza atómica* (ver por ejemplo la referencia [30]).

4.2. Palangana de Langmuir

Las monocapas se preparan en una palangana de Langmuir como la que se muestra en la figura 4.2.

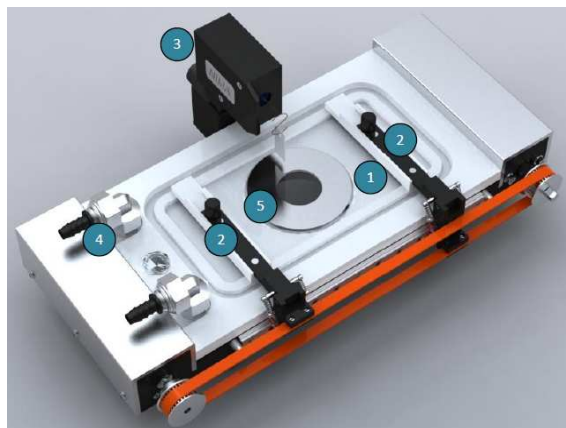


FIGURA 4.2: Palangana de Langmuir para microscopía invertida. (1) Contenedor de la subfase, (2) barreras de compresión, (3) sensor de presión superficial, (4) conectores de circulación de agua y (5) ventana para microscopía invertida. Fotografía tomada de <http://www.nima.co.uk>.

Una palangana es un dispositivo que consiste en un contenedor de aproximadamente 3 mm de profundidad y cuya superficie en contacto con el aire es grande respecto a la profundidad. En

la figura 4.2 se pueden ver las distintas partes de la palangana: el contenedor (1) está hecho con teflón (politetrafluoroetileno) que es un polímero químicamente inerte de alta hidrofobicidad que facilita su limpieza y que, al no producir plastificantes, no contamina la subfase. Las barreras (2) de teflón se deslizan en forma sincronizada y en direcciones opuestas sobre los bordes del contenedor a lo largo de la superficie. La monocapa se deposita en el área que se encuentra entre las dos barreras y el movimiento de estas permite controlar el área por molécula expandiendo o comprimiendo la monocapa mediante el *software* de la palangana. El agua que se utiliza para la subfase debe de rebasar ligeramente el borde del contenedor para tener buen contacto con las barreras y evitar que la monocapa se deslice por debajo de estas. La presión lateral al ir variando como función del área por molécula se va midiendo con el sensor de presión (3) y con la placa de Wilhelmy, cuyo funcionamiento se detallará en la siguiente sección. Para controlar la temperatura de la superficie se utiliza un baño térmico (Cole-Parmer 1268-24, E. U. A.) conectado a la palangana por los conectores de circulación de agua (4).

El agua utilizada para la subfase es agua ultrapura (Nanopure-UV, 18.3 M Ω). La cantidad de partículas, iones y materiales tensioactivos debe mantenerse a un nivel muy bajo de forma que no afecten significativamente las propiedades superficiales del sistema. De la misma manera, los materiales depositados deben ser lo más puros posible ya que cantidades pequeñas de impurezas, especialmente tensioactivos, pueden cambiar radicalmente el área molecular en la isoterma.

Para realizar los experimentos de este trabajo se utilizaron dos palanganas. La primer palangana es rectangular con un área de trabajo de 500 cm² modelo 601 BAM, NIMA Technology Ltd. Inglaterra, con la que fue necesario utilizar un sistema dinámico aislador de vibraciones (modelo 2S, Halcyonics GmbH, Alemania) para evitar perturbaciones externas al sistema. La segunda palangana posee un área de trabajo de 100 cm² modelo 601 M, NIMA Technology Ltd. Inglaterra, y fue aislada con una mesa óptica (modelo 13811, Oriel Corporation, E. U. A.) para evitar vibraciones. La última es la mostrada en la figura 4.2 que adicionalmente posee una ventana de zafiro en el fondo del contenedor para poder observar la superficie con un microscopio invertido (5). Más adelante en el apéndice B se detallará la forma en que esta ventana puede ser aprovechada para acoplar una pinza óptica a la palangana. Las dos palanganas fueron colocadas dentro de una caja plástica de aproximadamente 1 m³ para evitar corrientes de aire indeseables para los experimentos. Los experimentos se llevaron a cabo en un cuarto limpio, donde el aire es purificado con filtros HEPA² de 0.2 μ m.

4.3. Placa de Wilhelmy

La presión superficial de la monocapa se mide utilizando una *placa de Wilhelmy*, que consiste en un rectángulo de papel filtro suspendido en el extremo del brazo de un galvanómetro de movimiento de forma que al acercar la placa hacia la intercara aire/agua, esta es jalada hacia la subfase debido a la tensión superficial del agua. Cuando se deposita la monocapa, la tensión su-

²Siglas en inglés de *High Efficiency Particulate Absorbing*.

periferal se reduce y la placa es empujada hacia arriba. La posición del brazo del galvanómetro se fija ópticamente y la fuerza sobre la placa es proporcional a la corriente requerida para mantener el brazo en su posición original.

En la figura 4.3 se muestra a la izquierda un diagrama esquemático del sensor de presión. El papel filtro (1) se coloca en el extremo del brazo (2) por suspensión (3). Para calibrar el sensor o para usarlo como microbalanza, se utiliza un soporte de alambre (6) y una charola (7) fijas en el lugar de la placa de Wilhelmy. El sensor posee un mecanismo que permite elevar la placa durante el proceso de limpieza de la palangana (8).

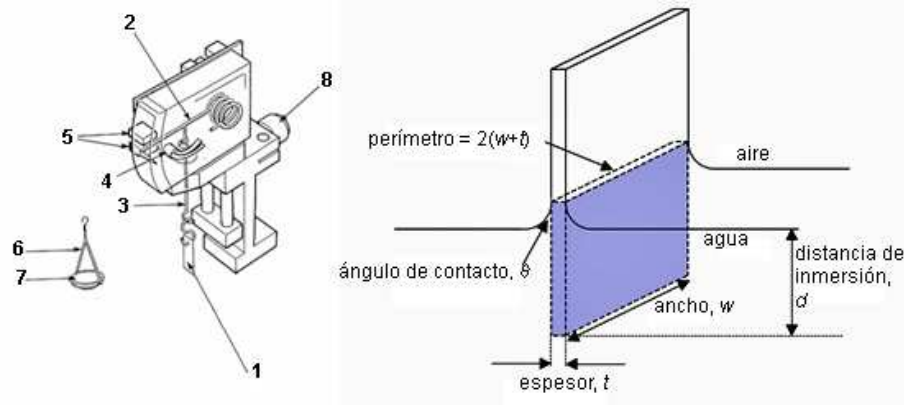


FIGURA 4.3: Izquierda: Diagrama esquemático de un sensor de presión: (1) papel filtro, (2) brazo, (3) suspensión, (4) cables, (5) placas del galvanómetro, (6) soporte de alambre, (7) charola y (8) tornillo de ajuste de elevación de la placa. Derecha: Placa de Wilhelmy. Imágenes adaptadas de la referencia [29].

Las fuerzas que actúan sobre una placa de Wilhelmy son: la fuerza de gravedad y la tensión superficial actuando hacia la subfase y la fuerza boyante, que actúa en sentido contrario. Suponiendo que la placa tiene una altura total l , ancho w , espesor t , densidad ρ y que está sumergida una distancia d de la interfase, como se muestra en la figura 4.3 derecha. La fuerza neta F que actúa sobre la placa está dada por

$$F = \rho g l w t - \rho' g d w t + 2\gamma(w + t) \cos \theta, \quad (4.2)$$

donde γ es la tensión superficial del agua cubierta con el tensioactivo, θ es el ángulo de contacto que para un papel filtro totalmente mojado es 0° y ρ' es la densidad de la subfase. La diferencia en fuerzas ΔF que experimenta la placa entre inmersión en agua pura e inmersión en presencia de la monocapa está dada por

$$\Delta F = 2(\gamma' - \gamma)(w + t) \cos \theta, \quad (4.3)$$

donde γ' es la tensión superficial del agua pura. Si $\theta = 0^\circ$ y adicionalmente se supone que $t \ll w$ se tiene que

$$\Delta f \equiv \frac{\Delta F}{w} = 2\Delta\gamma, \quad (4.4)$$

donde $\Delta\gamma = \gamma - \gamma'$. De la ecuación (4.1) se tiene que

$$\Pi = \frac{\Delta f}{2}. \quad (4.5)$$

Utilizando la anterior expresión el sensor mide la fuerza total sobre la monocapa en cada instante de tiempo y a partir de estos datos se pueden conocer los valores de la presión lateral de la monocapa. El intervalo de presiones que puede medirse con este dispositivo es de 0 a 72 mN/m con una precisión de 0.1 mN/m [29].

4.4. Microscopía de Ángulo de Brewster

A partir de los estudios de isotermas de monocapas de Langmuir es posible obtener información útil, por ejemplo, se puede saber la temperatura y presión a la cual ocurren algunas de las diversas transiciones de fase que se presentan en estos sistemas y a partir de estos datos es posible realizar diagramas de fase (ver por ejemplo las referencias [31], [32] y [33]). Sin embargo, entre las fases condensadas existe también una gran variedad de *mesofases*, que están relacionadas con cambios en el orden orientacional de las moléculas que forman la monocapa. Por esta razón, las transiciones entre algunas de estas mesofases no puede observarse a partir de las isotermas debido a que no hay un cambio en el área por molécula durante la transición, sino un cambio en la orientación de las cadenas anfifílicas. Con el desarrollo de nuevas técnicas de microscopía, como las que se mencionarán a continuación, fue posible observar directamente estas transiciones de fase (por ejemplo las transiciones hacia la fase de Overbeck [34]).

También cabe mencionar que para realizar un estudio de formación de patrones en monocapas es necesario poder observar a estas directamente, por lo que es necesario utilizar técnicas como, por ejemplo, la *microscopía de fluorescencia*. Esta técnica permite la observación de dominios en monocapas colocando moléculas anfifílicas fluorescentes en la monocapa. Estas moléculas fluorescentes se comportan como impurezas en la monocapa, por lo que pueden afectar las transiciones de fase y el crecimiento de dominios. Lo ideal es entonces utilizar alguna técnica de microscopía que no afecte las transiciones de fase y con la cual no sea necesario introducir materiales que pudieran tener algún efecto sobre el crecimiento de los dominios.

Una técnica no invasiva para observar directamente a las monocapas es la *Microscopía de Ángulo de Brewster* (MAB), que consiste en estudiar la luz reflejada por una intercara iluminada en el ángulo de Brewster. A continuación se darán los detalles del principio de funcionamiento de un microscopio de ángulo de Brewster [35, 36].

La reflectividad de una intercara plana entre dos medios con índices de reflexión n_1 y n_2 ,

depende de la polarización α de la luz incidente y del ángulo de incidencia θ . Para una intercara de Fresnel, que es una intercara donde el índice de refracción cambia abruptamente de n_1 a n_2 , y para la polarización paralela al plano de incidencia, la reflectividad se hace cero en el ángulo de Brewster θ_B , dado por

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1}. \quad (4.6)$$

Sin embargo, para una intercara real como la mostrada en la figura 4.4, la intensidad de la luz reflejada tiene un mínimo en el ángulo de Brewster, pero no se hace cero. La baja intensidad reflejada en el ángulo de Brewster depende fuertemente de las propiedades de la intercara. De hecho, esta baja reflexión tiene tres orígenes:

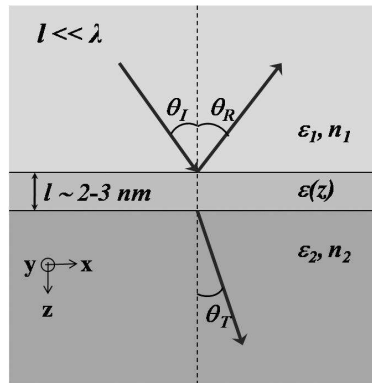


FIGURA 4.4: Rayos incidente, reflejado y transmitido en una intercara real de espesor $l \sim 2 - 3$ nm. El índice de refracción no cambia abruptamente de n_1 a n_2 sino que pasa por una capa de transición donde la constante dieléctrica tiene un valor $\epsilon(z)$. Para una intercara de Fresnel $l = 0$.

1. La anchura de la intercara. El índice de refracción de una intercara real no cambia abruptamente de un medio a otro, sino que hay una capa de transición de ancho l en la cual la constante dieléctrica es igual a $\epsilon(z)$.

Las condiciones sobre $\epsilon(z)$ se obtienen a partir de un desarrollo en serie de las condiciones de frontera obtenidas a partir de las ecuaciones de Mawell [37] para los campos \vec{E} , \vec{D} , \vec{B} y \vec{H} hasta orden l ,

$$B_2^\perp = B_1^\perp + \frac{\partial B_1^\perp}{\partial n} l + \dots, \quad (4.7)$$

$$E_2^{\parallel} = E_1^{\parallel} + \frac{\partial E_1^{\parallel}}{\partial n} l + \dots, \quad (4.8)$$

$$\epsilon E_2^{\perp} = \epsilon E_1^{\perp} + \frac{\partial \epsilon E_1^{\perp}}{\partial n} l + \dots, \quad (4.9)$$

$$H_2^{\parallel} = H_1^{\parallel} + \frac{\partial H_1^{\parallel}}{\partial n} l + \dots, \quad (4.10)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren al medio de incidencia y al de transmisión, respectivamente. A partir de las ecuaciones de Maxwell y utilizando las condiciones (4.7)-(4.10) Drude [38] calculó, suponiendo que los campos son ondas planas con longitud de onda λ , el cociente entre la amplitud de una onda reflejada con polarización paralela al plano de incidencia, denotada como E_{\parallel}^r , y una onda reflejada con polarización perpendicular al plano de incidencia E_{\perp}^r . Este cociente en el ángulo de Brewster es, a primer orden en l/λ

$$\frac{E_{\parallel}^r}{E_{\perp}^r} = \rho e^{i\Delta}, \quad (4.11)$$

donde Δ es la diferencia de fase entre la onda con polarización perpendicular y la onda con polarización paralela al plano de incidencia, dada por

$$\Delta = \frac{\pi}{2}. \quad (4.12)$$

En la ecuación (4.11), ρ se define como el coeficiente de elipticidad y está dado por

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{\epsilon_1 + \epsilon_2}}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \int_1^2 \frac{(\epsilon - \epsilon_1)(\epsilon - \epsilon_2)}{\epsilon} dz. \quad (4.13)$$

donde la integral se hace sobre la capa de transición entre los dos medios. Estas ecuaciones nos dicen que la luz reflejada no tiene polarización lineal en el plano de incidencia, tal como ocurre en ausencia de la capa de transición. La onda reflejada tendrá polarización elíptica. Uno de los ejes principales de la elipse es paralelo al plano de incidencia y el otro es perpendicular. El detalle de estos cálculos se puede consultar en la referencia [39].

Una monocapa densa de moléculas anfifílicas introduce una variación en la constante dieléctrica $\epsilon(z)$ a lo largo de un espesor $l \approx 20 \text{ \AA}$. Cabe notar que $\epsilon(z)$ y l dependen de la fase del dominio de la monocapa, de manera que dos dominios en fases diferentes tendrán diferentes reflectividades, lo que se manifiesta como diferentes tonalidades de gris en una imagen típica de MAB.

2. La aspereza de las intercaras reales. En intercaras líquidas, el origen de la aspereza son fluctuaciones térmicas. Para monocapas sobre la superficie del agua, la tensión superficial es grande; las fluctuaciones térmicas en la superficie son pequeñas y pueden ignorarse en primera aproximación. Estas introducen un pequeño error en la anchura de la monocapa, del orden de 3 Å.
3. Anisotropía óptica de las monocapas. Algunas fases concentradas en monocapas son ópticamente anisotrópicas. Esta anisotropía puede incrementar la intensidad reflejada.

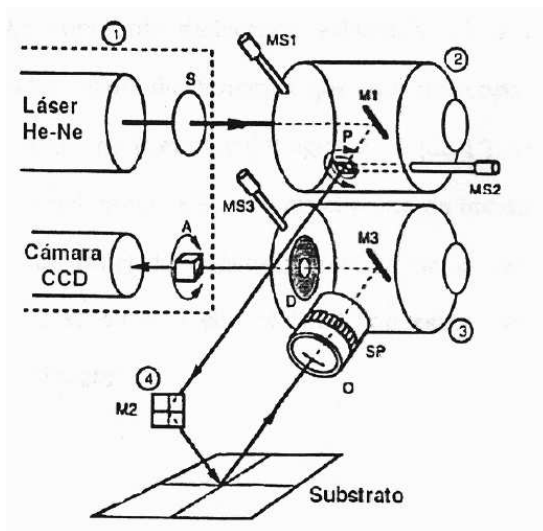


FIGURA 4.5: Diagrama del microscopio de ángulo de Brewster. Adaptado de la referencia [40]

El microscopio de ángulo de Brewster que se representa en la figura 4.5 utiliza las anteriores características y funciona de la siguiente forma: se utiliza un láser de He-Ne como fuente de luz coherente. El espejo M1 refleja la luz hacia el polarizador P. Este espejo sirve para ajustar el ángulo de incidencia al ángulo de Brewster. La luz que sale de P tiene una polarización paralela al plano de incidencia. Posteriormente el haz de luz se refleja en el espejo M2 para dirigirlo hacia la intercara. La luz reflejada llega al objetivo O y pasa a través del analizador A para detectar la anisotropía óptica en la monocapa. La luz que sale de A pasa a una cámara CCD que permite visualizar la monocapa. Debido a la incidencia oblicua del haz de luz sobre la superficie de la intercara solo se tiene una línea de enfoque.

En los experimentos realizados durante este trabajo se utilizó un microscopio de ángulo de Brewster BAM1 (Nano Film Technologie GmbH, Goettingen Alemania) con una resolución espacial de 4 μm y un elipsómetro-BAM Elli2000 (Nano Film Technologie GmbH, Goettingen Alemania). La resolución espacial de este microscopio es de 1 μm usando un objetivo de magnificación 20 \times , o de 2 μm con un objetivo 10 \times . Cuando la monocapa se mueve lentamente

este instrumento permite obtener imágenes con todo el campo de visión enfocado dado que el objetivo del microscopio tiene la capacidad de moverse para barrer toda la imagen [41]. En la figura 4.6 se muestra un diagrama del elipsómetro y una fotografía de este acoplado a la palangana de Langmuir modelo 601 BAM.

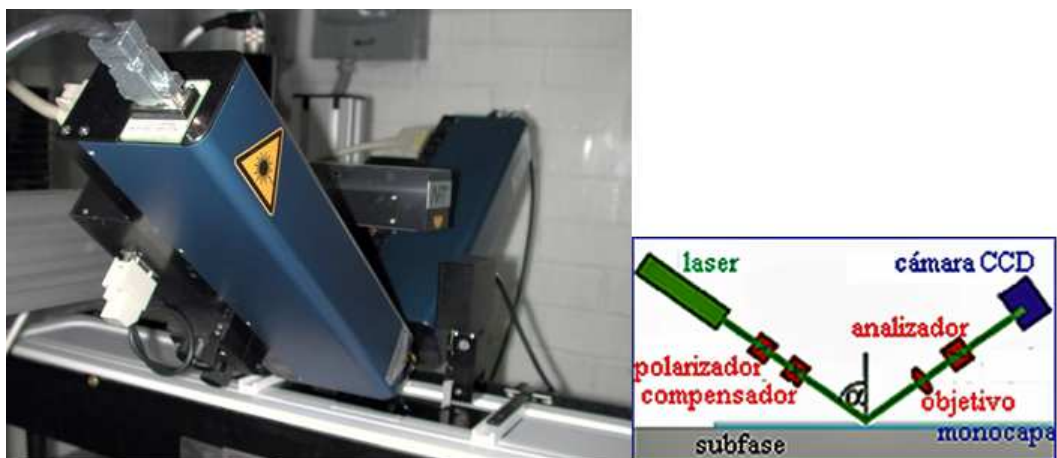


FIGURA 4.6: Fotografía (izquierda) y diagrama (derecha) del elipsómetro acoplado a una palangana de Langmuir.

4.5. Microesferas de Silicio

Como se verá mas adelante en el capítulo 6, se realizaron distintos experimentos utilizando microesferas de silicio como partículas Brownianas para medir coeficientes de difusión en monocapas y como trazadores hidrodinámicos de flujo. Debido a que estas microesferas se depositan en la intercara aire/agua junto con la monocapa para ser observadas con el microscopio de ángulo de Brewster, deben limpiarse cuidadosamente para que no introduzcan contaminantes en las monocapas que pudieran alterar las isothermas y por lo tanto, arrojar resultados indeseables.

Las microesferas de silicio fueron adquiridas en Bangs Laboratories, Inc. (E. U. A.) con un diámetro promedio de $2.47 \mu\text{m}$ y una concentración de 10 % en sólidos. Estas microesferas poseen grupos silanoles (SiOH) en la superficie. Las microesferas se limpiaron utilizando 8-10 ciclos de sonicado-centrifugado en una mezcla de etanol-cloroformo (Sigma-Aldrich, E. U. A. anhidro y Aldrich, E. U. A., HPLC, respectivamente). Debido a que la densidad de las microesferas de silicio es de 2.0 g/cm^3 , las microesferas se hunden en su mayoría en el agua. Sin embargo, el cloroformo de la disolución descrita anteriormente hidrofobiza las microesferas permitiendo que muchas de estas se mantengan en la intercara aire/agua. Se preparó una suspensión de microesferas al 1 % en peso en una mezcla 1:1 de cloroformo-etanol. Para verificar que esta mezcla no contiene tensioactivos se depositaron $10 \mu\text{l}$ de la disolución en una superficie de agua pura en

la palangana de Langmuir. La presión superficial inicial se calibra a 0 y se comprime la monocapa de microesferas. Se considerará que las microesferas están limpias cuando a lo largo de la compresión la presión superficial se mantiene en 0 ± 0.2 mN/m y no se observan tensioactivos con el microscopio de ángulo de Brewster.

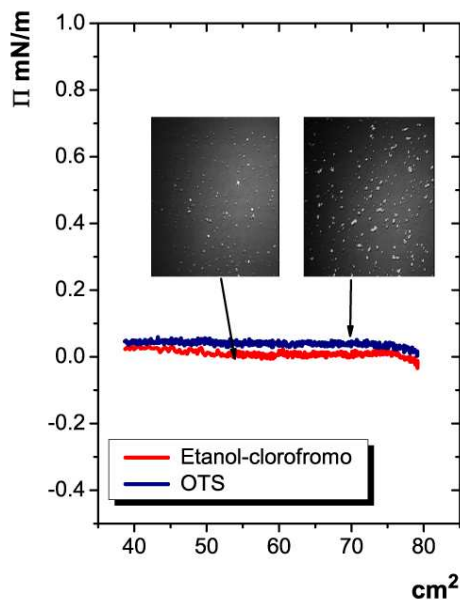


FIGURA 4.7: Isoterma de monocapas de microesferas de silicio limpias. La isoterma en rojo corresponde a las microesferas hidrofobizadas únicamente con etanol-clorofromo y la isoterma azul corresponde a las microesferas funcionalizadas con OTS. Imágenes de MAB tomadas durante la compresión.

De la disolución limpia de microesferas de silicio se toman $80 \mu\text{l}$ y se mezclan con 5 ml de la disolución de material anfifílico que se describe en la sección 4.1. Esta nueva suspensión se utiliza para depositar los anfífilos y las microesferas al mismo tiempo en la intercara aire/agua.

Otra alternativa para hidrofobizar las microesferas de silicio es funcionalizarlas con octadeciltriclorosilano (OTS), realizando una reacción de condensación entre el OTS y los grupos silanoles superficiales de la microesfera en medio alcohólico (metanol). Una vez hecha la reacción, se sigue el mismo proceso de lavado que se describe en el párrafo anterior, obteniendo una disolución final en etanol-clorofromo que se puede mezclar con la disolución anfifílica. De esta manera, es posible también depositar al mismo tiempo las microesferas funcionalizadas junto con la monocapa. En la figura 4.7 se muestra la isoterma de una monocapa de microesferas limpias hidrofobizadas únicamente con etanol-clorofromo ($T = 22.53$ °C) y una isoterma de microesferas funcionalizadas con OTS ($T = 23.95$ °C). También se muestran dos imágenes típicas obtenidas durante el proceso de compresión.

4.6. Pinzas Ópticas

En un principio, se planteó que una de las técnicas experimentales a desarrollar para esta tesis fuera el atrapamiento de dominios formados en monocapas de Langmuir utilizando pinzas ópticas. La idea era utilizar microesferas de silicio, como las descritas en la sección 4.5, que sirven como centros de nucleación. Al tener atrapados los dominios se pensaba que sería posible estudiar los flujos involucrados durante el crecimiento de los mismos. Se pensaba que el flujo podría ser observado indirectamente utilizando las mismas microesferas de silicio como trazadores hidrodinámicos.

Al ser éste uno de los principales objetivos de la tesis, se realizó el montaje de todo el dispositivo experimental en el Laboratorio de Dispersión de Luz del Instituto de Física de la U.N.A.M. Para formar la pinza óptica se utilizó un objetivo de microscopio $100\times$ (M plan APO Mitutoyo, Japón) de distancia de trabajo de 6 mm y apertura numérica 0.7. La trampa óptica fue creada a partir de un solo haz de luz laser con una longitud de onda de $\lambda = 514.5$ nm dado por un laser de Argón (modelo Stabilite 2017, Spectra Physics, E.U.A.). También se utilizó un arreglo de diversos espejos y lentes para formar la pinza y para poder visualizar las partículas atrapadas en la intercara aire/agua en una palangana de Langmuir. Se utilizó el elipsómetro-BAM Elli2000 descrito en la sección 4.4 para poder visualizar las partículas atrapadas en la intercara aire/agua. Todos los detalles técnicos del montaje del dispositivo experimental completo, de los experimentos realizados, así como los principios de funcionamiento de las pinzas, se pueden consultar en el apéndice B.

Una vez montado el dispositivo, fue posible realizar algunos experimentos con monocapas de ácido nervónico en los cuales fue posible atrapar dominios de entre $20 - 30 \mu\text{m}$. No fue posible atrapar dominios de mayor tamaño debido a que la pinza, aparentemente, no era lo suficientemente fuerte para sostenerlos. Al aumentar la potencia del laser con la finalidad de tener un mayor gradiente de intensidad, se observó que las microesferas se calentaban hasta el punto de derretir los dominios de la monocapa. Esto implica un problema serio para la técnica debido a la baja eficiencia de la pinza óptica.

Por otra parte, los dominios que lograron ser atrapados se encontraban rodeados por otros dominios de aproximadamente el mismo tamaño, y tampoco fue posible evitar la interacción entre ellos. Lo que se observó es que los dominios atrapados rotaban por efecto de los flujos presentes en la monocapa y que, al interactuar con otros dominios que eran arrastrados por los mismos flujos, se desprendían de la trampa óptica. También cabe mencionar que no se lograron experimentos de utilidad real para concluir si las pinzas pueden utilizarse o no para este tipo de observaciones. Esto se debió a que en las primeras pruebas en las que era necesario incrementar la potencia del laser hasta aproximadamente 800 mW, este dejó de funcionar debido a un defecto de fábrica del que no se tenía noticia. El laser tuvo arreglo, pero no fue sino hasta un año después de su descompostura que nuevamente volvió a funcionar correctamente.

Por esta razón fue de absoluta necesidad replantear los experimentos que debían realizarse para cubrir los objetivos generales planteados para esta tesis. En forma paralela al montaje de

las pinzas ópticas se trabajó en experimentos con trazadores hidrodinámicos en monocapas para observar los flujos involucrados en el crecimiento de dominios sin pinzas ópticas. Aprovechando el hecho de que estos experimentos estaban arrojando buenos resultados, se tomó la decisión de continuar el trabajo de investigación por este lado, sin utilizar las pinzas ópticas. Con estos experimentos no fue posible manipular directamente los dominios, pero lograron disminuirse en gran medida los flujos generados por gradientes de temperatura y por vibraciones que afectaban a las monocapas.

EVOLUCIÓN MORFOLÓGICA EN MONOCAPAS DE LANGMUIR: EXPERIMENTOS

En la literatura existen pocos trabajos experimentales relativos a la formación de patrones en monocapas. En los primeros trabajos, realizados por Möhwald y Miller en 1987 [42], se utilizó microscopía de fluorescencia para estudiar la formación de patrones en fosfolípidos como DMPE¹. En dicho trabajo se explica la formación de patrones en términos de un modelo difusivo bidimensional con impurezas, sin reconocer la diferencia existente entre dominios dendríticos y dominios con puntas bifurcadas. Posteriormente, en 1992, F. Rondelez y colaboradores [43], estudiaron la formación de dendritas en monocapas de D-miristoil alanina. En dicho trabajo se utilizó microscopía de fluorescencia para observar el crecimiento dendrítico de la monocapa. Los resultados obtenidos fueron estudiados en el contexto de la teoría de micro-solubilidad, verificando que se cumple el criterio de selección dado por la relación $\rho^2 V/d_0 D = \text{constante}$, donde ρ es el radio de curvatura de la dendrita, V su velocidad de crecimiento, d_0 la longitud de capilaridad que tiene información sobre la tensión lineal y D el coeficiente de difusión.

Los estudios anteriores se realizaron utilizando impurezas en la monocapa para lograr ver la formación de patrones. Sin embargo se observó, con microscopía de ángulo de Brewster, que éstos se forman también en ausencia de impurezas. En 1997, Vollhardt y colaboradores, reportaron el crecimiento de dominios fuera de equilibrio en etil estearato, etil palmitato [44] y rac-glicerol-1-monopalmitoil [45]. En esos estudios se mostró que, al variar la velocidad de compresión de la monocapa, se presentan diferentes morfologías en los dominios. En 2001, K. Iimura y colaboradores [46], reportaron resultados similares para ácidos grasos *cis* insaturados. En 2003, A. Flores y colaboradores [47], observaron que la monocapa de dioctadecilamina (DODA) presenta estructuras de bifurcación en la punta para niveles bajos de sobresaturación y estructuras dendríticas para niveles altos de sobresaturación. En 2009, M. Karttunen y colaboradores [48], observaron patrones en forma de “flores” en monocapas de mezclas binarias de 1,2-dimiristoil-sn-glicero-3-fosfolina (DMPC) y ceramida, concluyendo que la formación de estos patrones se debe a inestabilidades difusivas durante el crecimiento de dominios. También existen estudios sobre el efecto que tiene la quiralidad molecular en la forma de dominios en diferentes mezclas

¹L – α -dimiristoilfosfatidiletanolamina

enantioméricas y racémicas de diversos fosfolípidos [49]–[52] y N-acil amino ácidos [53].

Como puede verse, a partir de los trabajos mencionados, en monocapas de Lanmguir las inestabilidades son usualmente observadas a lo largo de transiciones de fase fluidas a no fluidas (LE/LC o LE/S), donde las fases involucradas tienen una gran diferencia en densidad de área. La formación de patrones ocurre normalmente en monocapas de anfifilos que poseen algún tipo de efecto estérico, como por ejemplo poseer dos o mas colas, un centro quiral, colas dobladas debido a dobles ligaduras, etc. La sobresaturación induce el crecimiento de los dominios que, dependiendo de las condiciones de crecimiento experimentales, pueden mostrar morfologías dendríticas o de algas.

La mayoría de los experimentos de este trabajo de investigación se realizaron sobre monocapas de ácido nervónico, debido a que se observó que este sistema forma intrincados patrones durante los experimentos de compresión de isotermas. El ácido nervónico es un ácido graso insaturado en configuración *cis* (ver figura 5.1) y es un componente importante de membranas biológicas y, por lo tanto, abunda en diversos sistemas biológicos [54]. La introducción de la insaturación *cis* en la cadena del anfifilo aparentemente tiene el mismo efecto sobre las propiedades de la monocapa que acortar la cadena: los ácidos grasos *cis* insaturados poseen una mayor tendencia a formar monocapas expandidas y, por lo tanto, poseen menores temperaturas de fusión de las fases condensadas en intercaras aire/agua en comparación con los ácidos grasos saturados con el mismo número de átomos de carbono. Esto se debe a que la doble ligadura *cis* impide la rotación de la cadena del anfifilo, de manera que las cadenas deben ordenarse en el cristal bidimensional permaneciendo dobladas. Por lo tanto, las moléculas pueden incorporarse de la fase fluida al cristal bidimensional solamente cuando se ajusten a la “configuración *cis*” de la red molecular bajo cierta orientación. Lo anterior, al causar dificultades en el ordenamiento molecular, hace que baje la temperatura de fusión de las fases condensadas e induce una sobresaturación más alta en la fase circundante cuando la monocapa es comprimida hacia la región de transición de fase [46].

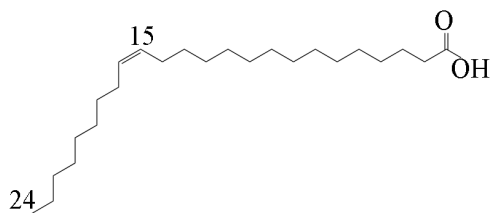


FIGURA 5.1: Molécula del ácido nervónico.

5.1. Isotermas y observación de Monocapas de Ácido Nervónico

Se encontró que en la literatura existen dos estudios donde se reportan isotermas de ácido nervónico a pH 3 [46, 55]; sin embargo, estos resultados difieren notablemente entre sí. Las isotermas reportadas por Iimura y colaboradores [46] tienen las plataformas de coexistencia en presiones laterales menores que las reportadas por Vollhardt [55]. Esto puede deberse a diversos factores: una mala calibración del sensor de presión, impurezas en los compuestos químicos, mala calibración del sensor de temperatura, mal control del pH, etc. Por esta razón se desarrollaron, para este trabajo, isotermas de compresión que fueron, a su vez, observadas con microscopía de ángulo de Brewster antes de comenzar el estudio de formación de patrones de esta monocapa.

El ácido nervónico ($\geq 99\%$) se obtuvo de Sigma Aldrich Inc. (E. U. A.) se utilizó sin purificación extra. Este material anfifílico se disolvió en cloroformo (Sigma Aldrich Inc., E. U. A., HPLC) a una concentración de 1 mg/ml. La disolución se deposita en la superficie del agua con la ayuda de una microjeringa a una distancia relativamente corta de la superficie (aproximadamente 2 o 3 milímetros). El cloroformo permite que la disolución se expanda uniformemente sobre la superficie del agua, pero es necesario permitir que éste se evapore en su totalidad antes de comenzar a comprimir la monocapa, por lo que después de depositar la disolución es necesario esperar alrededor de 15 a 20 minutos para asegurar que no quede cloroformo en la intercara aire/agua. Todos los experimentos con ácido nervónico se realizaron a pH 5.7 – 5.8 dado que se utilizaron microesferas de silicio junto con la monocapa que requieren esos valores de pH para flotar en la superficie del agua sin formar conglomerados [56].

Para realizar el estudio de isotermas de este sistema se utilizó la palangana rectangular descrita en el capítulo 4 con área de trabajo de 500 cm², a velocidades de compresión de 15 cm²/min.

En la figura 5.2 se muestran isotermas $\Pi - A$ de ácido nervónico a seis temperaturas distintas. Al mismo tiempo de la compresión las monocapas fueron observadas con MAB, por lo que se muestran las imágenes correspondientes a cada isoterma. Se puede observar que para valores de la presión superficial relativamente bajos se presentan fases gaseosas (G) en coexistencia con fases de líquido expandido (LE) para temperaturas superiores a los 20.5 °C. Por debajo de esta temperatura, la fase G coexiste con fases de líquido condensado (LC). Conforme la presión lateral se incrementa durante la compresión, hay una transición de fase de primer orden entre las fases LE y LC para temperaturas superiores a los 20.5 °C. A lo largo de esta plataforma de coexistencia se observan intrincados patrones que se describirán más adelante formados por los dominios en crecimiento de la fase LC. Por debajo de los 20.5 °C la coexistencia de fases LE/LC desaparece y solo se observa la coexistencia G/LC. El colapso de la monocapa ocurre para valores de la presión lateral de entre 27 y 35 mN/m, dependiendo de la temperatura: si la temperatura es más baja, la presión del colapso es mayor. Estas isotermas de compresión son bastante parecidas a las reportadas por Iimura *et al.* [46].

A partir de las isotermas de la figura 5.2 es posible obtener la presión de equilibrio, Π_T , donde comienza la coexistencia de las fases LE y LC. De esta manera es posible representar Π_T

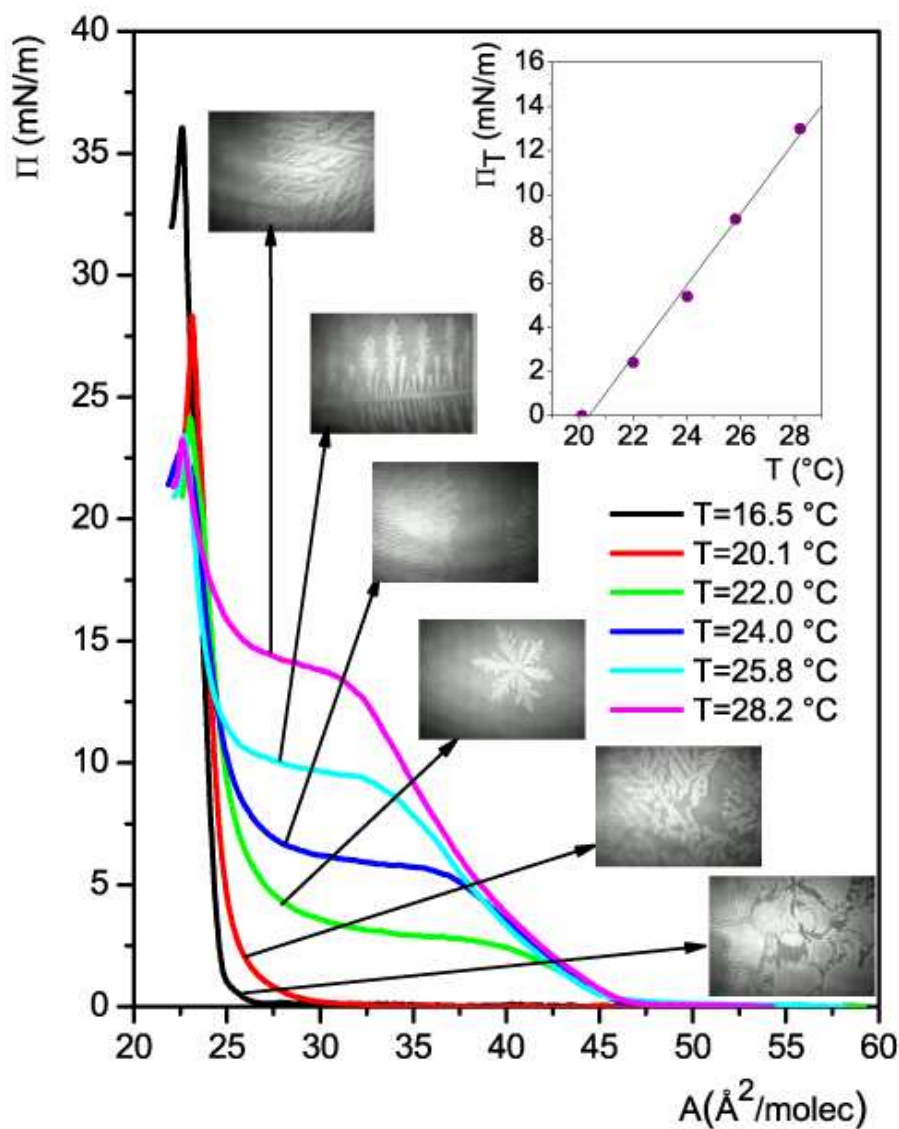


FIGURA 5.2: Isotermas $\Pi - A$ para la monocapa de ácido nervónico a diferentes temperaturas (pH 5.7-5.8) e imágenes de MAB en la coexistencia LE/LC. Recuadro: presión en equilibrio de la transición de fase como función de la temperatura.

como función de la temperatura T , como se muestra en el recuadro de la figura 5.2. Realizando un ajuste lineal con el método de mínimos cuadrados se obtiene la relación

$$\Pi_T = 1.63 T - 33.14 \text{ mN/m}, \quad (5.1)$$

donde el valor de la pendiente $d\Pi_T/dT = 1.63 \text{ mN/m K}^{-1}$ es cercano a los valores reportados para anfifilos de dos colas, como por ejemplo: DMPC (2.35 mN/m K^{-1}) [57], DMPA (1.05 mN/m K^{-1}) [57], DODA (1.26 mN/m K^{-1}) [47] y r-DPPC (1.42 mN/m K^{-1}) [58].

También fue posible calcular, a partir de las isotermas de la figura 5.2, el calor latente l liberado durante la transición de fase LE a LC usando la ecuación de Clausius-Clapeyron [59]

$$l = \Delta A T \frac{d\Pi_T}{dT}, \quad (5.2)$$

donde ΔA es la diferencia de area entre las fases LC y LE al comienzo de la transición. El calor latente resultó tener un valor de $l = 47.90 \text{ kJ/mol}$ a $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Este valor es mayor que el reportado por Vollhardt *et al.* [55] que es de 18.5 kJ/mol a $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$. La discrepancia entre estos valores puede deberse a que las isotermas de compresión son distintas a las reportadas por ese autor. El calor latente calculado a partir de las isotermas de la figura 5.2 es del mismo orden que el de la monocapa de DPPC reportado en la referencia [58], de 114 kJ/mol a 20°C y de la monocapa de DODA (dioctadecilamina) 89.86 kJ/mol reportada en [47]. Para comparar adecuadamente con los resultados de las referencias mencionadas, es necesario notar que el cambio de pH modifica ligeramente las monocapas, ya que los resultados publicados en las referencias [47, 55, 58] son generados para monocapas con distintos valores de pH en la subfase. Por esta razón, se realizaron monocapas de ácido nervónico con distintos valores de pH para saber cómo se modifican las isotermas. En la figura 5.3 se muestran tres diferentes isotermas de compresión de monocapas de ácido nervónico con distintos valores de pH. Para acidificar la subfase se utilizó ácido sulfúrico (Merck, México) hasta alcanzar el valor de 3. Para obtener el valor de pH 5.7 se vertió el agua ultrapura en la palangana y se dejó estabilizar por 15 minutos adicionales. En este caso para corroborar que el pH no varía durante el experimento, se mide este al inicio y al final del experimento. En todos los casos el pH se mantiene constante en valores de entre 5.7-5.8. Para lograr alcalinizar la subfase se utilizó como disolución amortiguadora fosfato de sodio monobásico y dibásico (Sigma Aldrich Inc., E. U. A.). Como puede observarse, el pH modifica ligeramente la posición de la plataforma de coexistencia LE/LC: los valores mas altos de pH presentan también los valores mas altos de Π_T ; sin embargo, las imágenes tomadas con MAB no muestran diferencias significativas entre los dominios a esos valores de pH. Las presiones de colapso van de los 45 mN/m a pH 7 a los 24 mN/m a pH 3-5.7, todo a temperaturas de aproximadamente $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$. La diferencia entre la isoterma a pH 3 y a pH 5.7 no es lo suficientemente grande para modificar de manera importante los valores de Π_T y por lo tanto, tampoco del calor latente.

Por otra parte, la compresibilidad de las fases LC y LE dadas por la relación [59]

$$\kappa = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \Pi} \right)_T, \quad (5.3)$$

puede calcularse a partir de las isotermas de la figura 5.2. En particular para $T = 22.0 \text{ }^\circ\text{C}$, se calculó que la compresibilidad de la fase LC es $\kappa_{(LC)} = 4.6 \times 10^{-3} \text{ m/mN}$ y para la fase LE $\kappa_{(LE)} = 59.4 \times 10^{-3} \text{ m/mN}$, por lo que estas dos fases son bastante incompresibles.

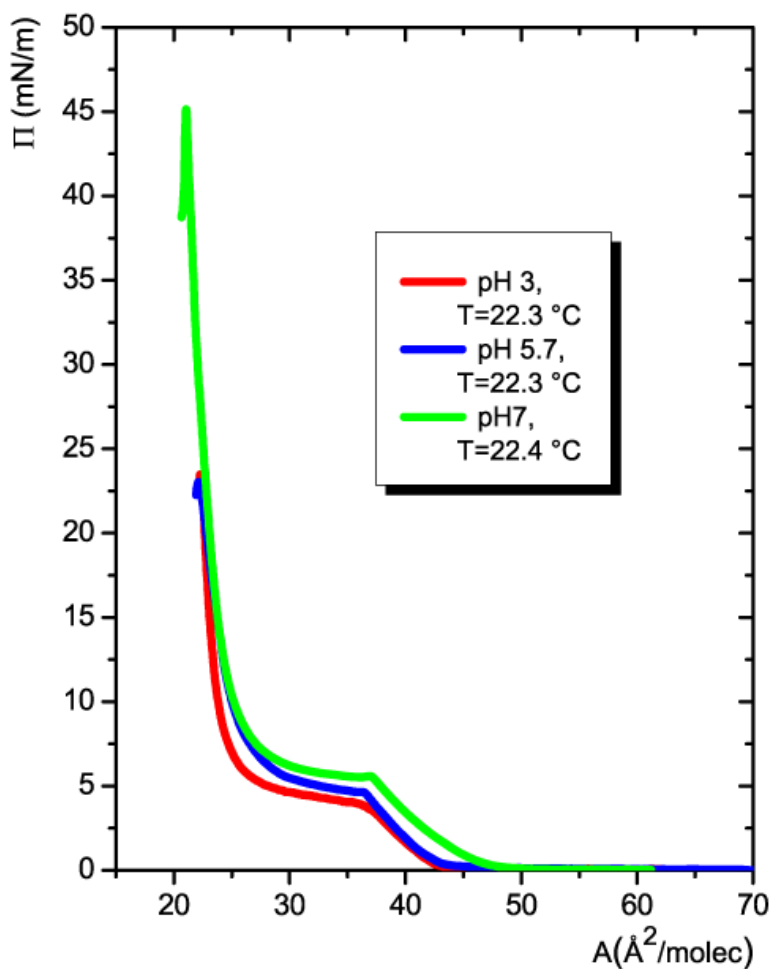


FIGURA 5.3: Isotermas de ácido nervónico a diferentes pHs.

En trabajos recientemente publicados [55], se demostró que la fase LC forma una red rectangular centrada con las cadenas anfifílicas inclinadas en dirección hacia el vecino más cercano (NN). Una manera cualitativa de estudiar mediante microscopía de ángulo de Brewster el tipo de red que forman las cadenas anfifílicas, es mediante las distintas tonalidades de gris que se observan en las imágenes de los dominios LC. Estas distintas tonalidades indican que las cadenas anfifílicas tienen distintas orientaciones respecto a la polarización de la luz incidente del microscopio de ángulo de Brewster [35, 36]. Las distintas orientaciones son una manifestación macroscópica del tipo de red cristalina que forman los anfifilos. En los experimentos aquí realizados se observó que después de tiempos largos de relajación, los dominios LC muestran dos planos de simetría. En la figura 5.4 se muestran dos imágenes de MAB de monocapas de ácido nervónico donde se representan, en algunos de los dominios, por líneas sólidas los dos planos

de simetría mencionados. En ambos lados de los planos están presentes de manera simétrica las mismas tonalidades de gris. Una red rectangular centrada posee dos planos de simetría, por lo que las imágenes mostradas están en completo acuerdo con los resultados de la referencia [55]. La figura 5.4 (A) corresponde a una presión lateral de aproximadamente 5.4 mN/m, a 22.85 °C tomada después de 4 minutos de relajación. La figura 5.4 (B) corresponde a una presión lateral de 9.5 mN/m, a 23.51 °C tomada después de 3 minutos de relajación. En (C) se muestra una red de Bravais rectangular centrada. De acuerdo a la referencia [55] $a = 5.36 \text{ \AA}$ y $b = 8.74 \text{ \AA}$ para una temperatura de 20 °C para ácido nervónico. El efecto de la presión lateral sobre la inclinación de las cadenas anfífilas, que se encuentran hacia la dirección NN, a temperaturas que van de 25 a 31 °C se reporta en la misma referencia como pequeño.

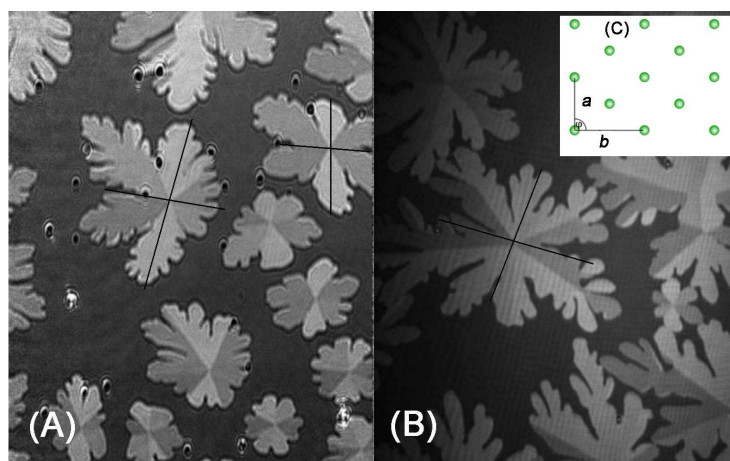


FIGURA 5.4: Imágenes de MAB de monocapas de ácido nervónico. (A) corresponde a $\Pi = 5.4 \text{ mN/m}$ y $T = 22.85 \text{ }^\circ\text{C}$ después de 4 minutos de relajación, mientras que (B) corresponde a $\Pi = 9.5 \text{ mN/m}$ y $T = 23.51 \text{ }^\circ\text{C}$ después de 3 minutos de relajación. El ancho de cada imagen es de $460 \text{ }\mu\text{m}$. En la figura (C) se muestra la correspondiente red de Bravais rectangular centrada.

5.2. Saltos de presión

Se observaron las distintas morfologías presentadas en dominios de la fase LC en crecimiento para monocapas de ácido nervónico al aplicar “saltos” de presión, como se explicará a continuación y observando el efecto de los mismos con microscopía de ángulo de Brewster.

Los experimentos que se describirán se llevaron a cabo utilizando la palangana de Langmuir con área de trabajo de 100 cm^2 (ver figura 4.2). La palangana se encuentra aislada en una caja de 1 m^3 de plástico para evitar en gran medida las corrientes convectivas del exterior, y, de esta manera, lograr un mejor control de la temperatura. También se colocó la palangana sobre una mesa óptica para evitar las vibraciones, como se menciona en el capítulo 4. Sin embargo, la monocapa

es altamente sensible a estos dos factores externos. Para reducir el efecto de estos se utilizó un dispositivo que permitió frenar en gran medida los flujos en la monocapa causados por gradientes térmicos y la vibración proveniente del sistema de enfriado de la palangana. Este dispositivo consiste en una pieza en forma de “C” de acero inoxidable recubierta de teflón que se coloca en el fondo de la palangana y que permite tener una pequeña porción de la monocapa parcialmente aislada del resto. La pieza se coloca antes de verter el agua en la palangana para poder mantenerla en el fondo, ya que el teflón que la recubre al ser tan hidrofóbico puede levantar la pieza “C” por completo llevándola a flotar sin rumbo en la superficie del agua. La correcta colocación de esta pieza permite tener el campo de visión del microscopio de ángulo de Brewster en el área interior de ésta, de manera que lo que se observa es la monocapa en una área parcialmente confinada pero que está en contacto con el resto de la monocapa de manera que los efectos de compresión sobre toda la monocapa se observan con un ligero retraso.

Para ejercer los saltos de presión se deposita la monocapa de ácido nervónico y se comprime lentamente, a velocidades $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ hasta llegar a la región de coexistencia de las fases LE y LC, es decir, en el punto donde comienza la plataforma de la isoterma. Una vez que la monocapa ha llegado a este punto se mantiene la presión constante utilizando el servomecanismo de la palangana por espacio de entre 3 y 5 minutos. En este lapso de tiempo, la monocapa regresa al equilibrio y los dominios que se hayan podido formar al inicio de la compresión se redondean. En general para esta monocapa los dominios que se pueden observar en este punto de la isoterma son escasos. Después del tiempo de relajación se cierran las barreras de manera abrupta pero controlada, dando lugar a un cambio abrupto en la presión lateral de la monocapa. Esto es a lo que, en lo sucesivo, se le llamará un “salto” de presión. Estos saltos generan una sobresaturación del sistema que es equivalente al sobreenfriamiento en los experimentos de solidificación clásica. La presión que el sistema alcanza después de uno de estos saltos de presión se mantiene constante.

En la figura 5.5 se muestran imágenes típicas de MAB de una monocapa de ácido nervónico a $T = 21.9 \text{ }^\circ\text{C}$ después de un salto de presión de $\Delta\Pi = 1 \text{ mN/m}$, donde la monocapa alcanza una presión final de $\Pi = 3.5 \text{ mN/m}$. Particularmente en este ejemplo, se presenta una serie de cuatro imágenes sucesivas donde es posible observar el crecimiento y evolución de dos dominios al transcurrir el tiempo. El lapso de tiempo entre cada imagen es de aproximadamente diez segundos.

Como puede observarse en la figura 5.5, los dominios crecen formando estructuras tipo algas debido a la dinámica de bifurcación en la punta. Esto es particularmente claro en la punta de los brazos principales de las algas. Al final de muchos de estos brazos se lograron observar frecuentemente doblones. A pesar de que las condiciones de crecimiento locales a lo largo de la palangana no son exactamente las mismas, se observaron solamente estructuras tipo algas en las monocapas después del salto de presión de 1 mN/m .

Posteriormente se observó otra monocapa ($T = 21.8 \text{ }^\circ\text{C}$) a la cual se le aplicó un salto de presión de $\Delta\Pi = 2 \text{ mN/m}$ hasta alcanzar una presión lateral de $\Pi = 5.0 \text{ mN/m}$. En este caso se observa esencialmente el mismo tipo de crecimiento que para el salto de 1 mN/m . La dinámica

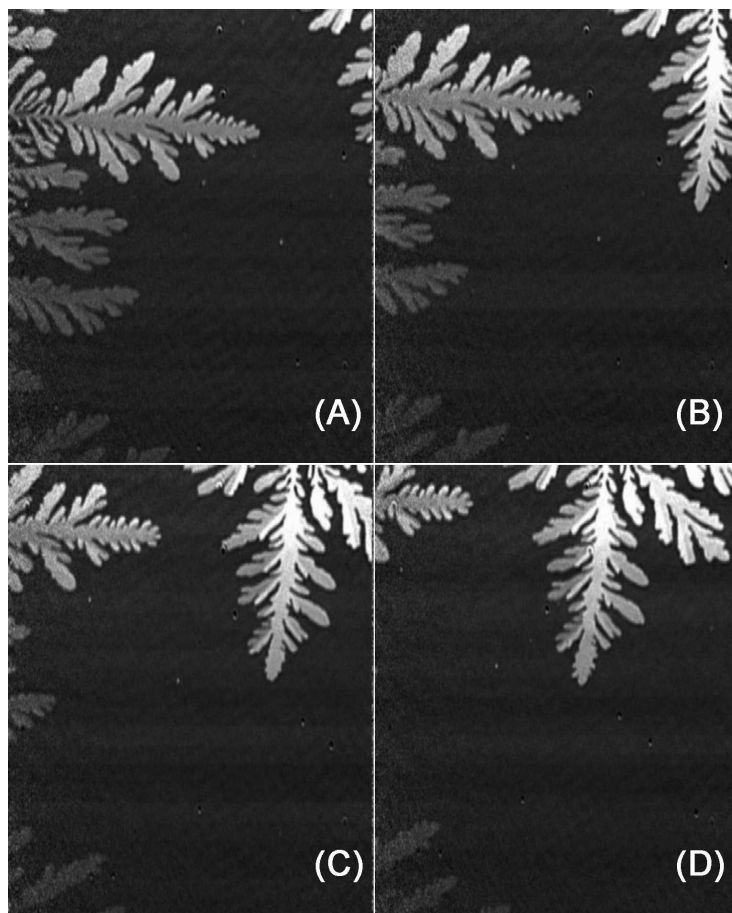


FIGURA 5.5: Imágenes de MAB de una monocapa a $T = 21.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ de ácido nervónico después de un golpe de presión de $\Delta\Pi = 1\text{ mN/m}$ para alcanzar una presión final de 3.5 mN/m . El tiempo transcurrido después del golpe de presión es: (A) 70, (B) 80, (C) 90 y (D) 100 s. El ancho para cada imagen es de $460\text{ }\mu\text{m}$.

de bifurcación en la punta se vuelve un poco más evidente como puede verse en la figura 5.6 donde se muestra una secuencia de imágenes del crecimiento de un dominio LC.

En la figura 5.7 se muestra una secuencia de imágenes cuando el salto de presión es de $\Delta\Pi = 3\text{ mN/m}$ alcanzando una presión lateral de $\Pi = 4.0\text{ mN/m}$ a $T = 21.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. En este caso, aunque los dominios siguen evolucionando bajo la dinámica de bifurcación en la punta, es evidente que hay algo distinto. Los brazos de los dominios ya no son tan finos como en los dos casos anteriores, sino que ahora forman una especie de ramas con forma triangular. En este nivel de sobresaturación la monocapa pareciera estar cerca de una transición morfológica.

La transición morfológica ocurre cuando el salto de presión alcanza el valor de $\Delta\Pi = 4\text{ mN/m}$. En la figura 5.8 se presentan distintas imágenes de la monocapa cuando la sobrestaura-

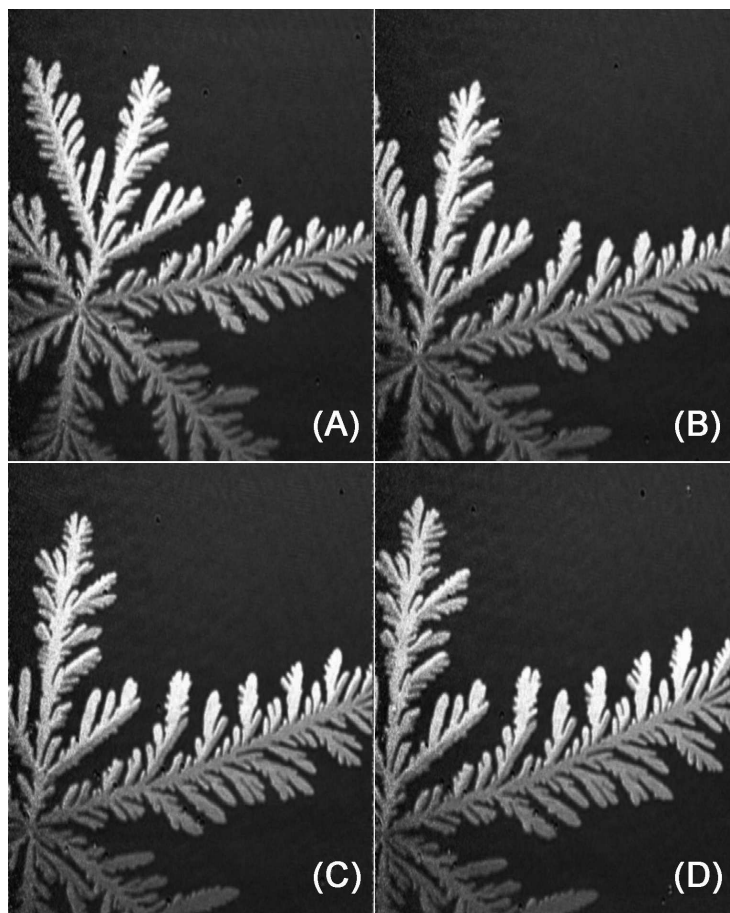


FIGURA 5.6: Imágenes de MAB de una monocapa a $T = 21.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ de ácido nervónico después de un golpe de presión de $\Delta\Pi = 2\text{ mN/m}$ para alcanzar una presión final de 5.0 mN/m . El tiempo transcurrido después del golpe de presión es: (A) 180, (B) 200, (C) 210 y (D) 220 s. El ancho para cada imagen es de $460\text{ }\mu\text{m}$.

ción es mayor que en los ejemplos anteriores debida a un salto de presión de $\Delta\Pi = 4\text{ mN/m}$, alcanzando una presión lateral después del salto de $\Pi = 5.0\text{ mN/m}$ a $T = 21.9\text{ }^{\circ}\text{C}$. En este caso las estructuras de crecimiento más comunes son dendríticas. Los brazos de los dominios en crecimiento están formados principalmente por agujas con ramificaciones laterales. Es también común encontrar algún brazo en un dominio que crece con bifurcación en la punta, en particular si este brazo se encuentra cerca de otros dominios en crecimiento.

Finalmente, una observación global de las figuras 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8, donde esencialmente la diferencia entre ellas es únicamente la magnitud de los saltos de presión que llevan a distintos grados de sobresaturación, hace evidente que a niveles bajos de sobresaturación las estructuras crecen preferentemente con bifurcación en la punta y se producen morfologías tipo algas. Por

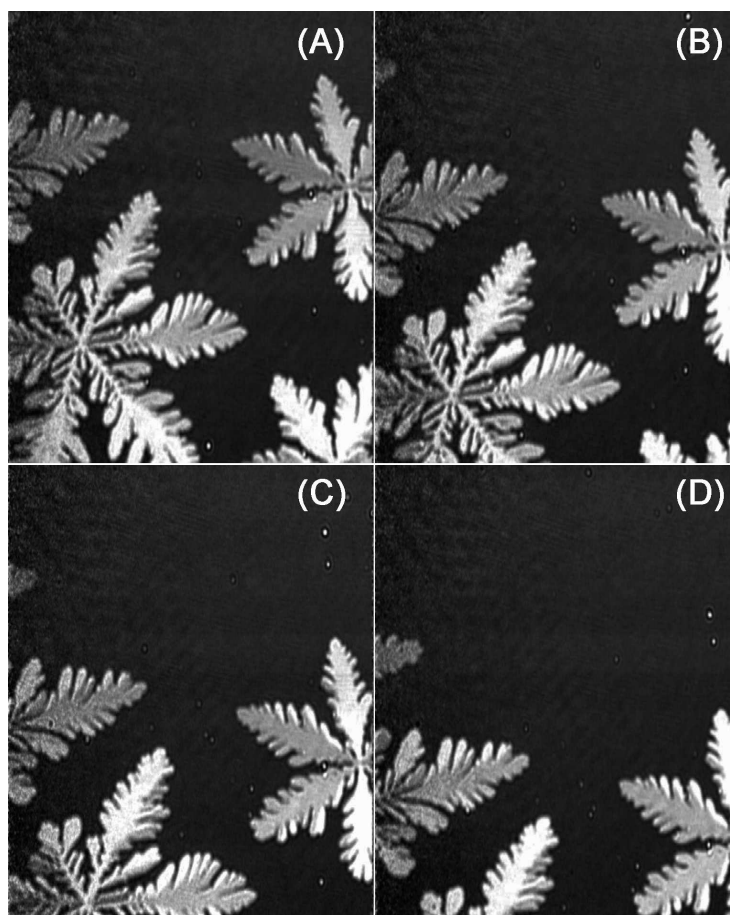


FIGURA 5.7: Imágenes de MAB de una monocapa a $T = 21.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ de ácido nervónico después de un golpe de presión de $\Delta\Pi = 3\text{ mN/m}$ para alcanzar una presión final de 4.0 mN/m . El tiempo transcurrido después del golpe de presión es: (A) 200, (B) 210, (C) 220 y (D) 230 s. El ancho para cada imagen es de $460\text{ }\mu\text{m}$.

el contrario, cuando el nivel de sobresaturación es más alto, el crecimiento preferente es el de ramificaciones laterales y se producen dendritas.

5.3. Evolución morfológica en distintas monocapas

En la sección 5.2 se estudió la evolución morfológica de monocapas de ácido nervónico, en la cual los dominios crecen preferentemente siguiendo la dinámica de bifurcación en la punta para niveles bajos de sobresaturación formando doblones y estructuras tipo algas, y para niveles mayores de sobresaturación el crecimiento es preferentemente por la dinámica de agujas con ra-

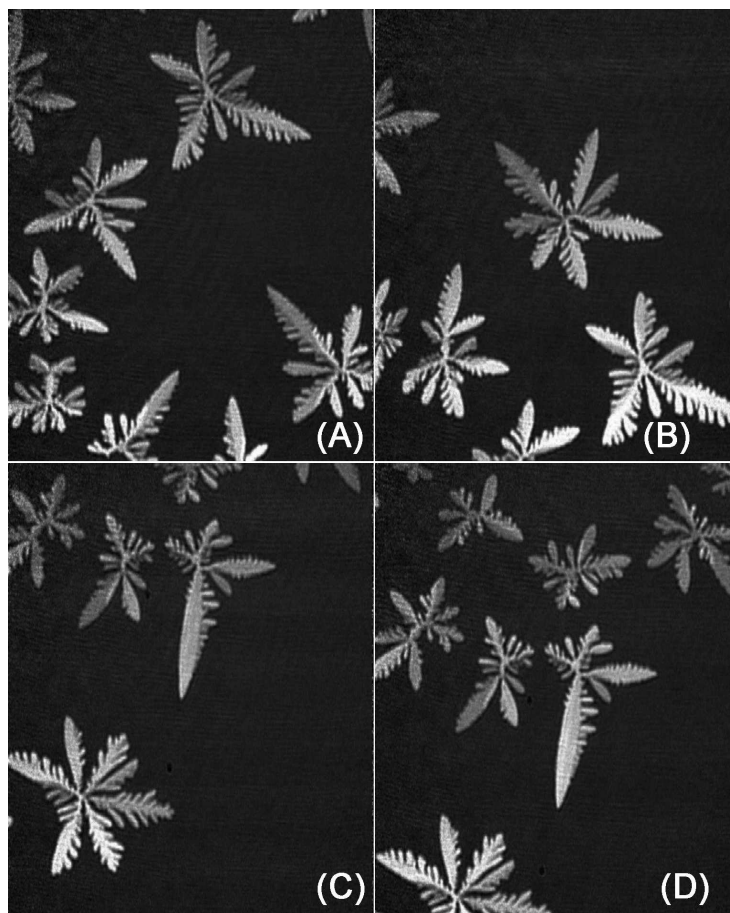


FIGURA 5.8: Imágenes de MAB de una monocapa a $T = 21.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ de ácido nervónico después de un golpe de presión de $\Delta\Pi = 4\text{ mN/m}$ para alcanzar una presión final de 5.0 mN/m . El tiempo transcurrido después del golpe de presión es: (A) 150, (B) 160, (C) 200 y (D) 210 s. El ancho para cada imagen es de $460\text{ }\mu\text{m}$.

mificaciones laterales formando dendritas. Este comportamiento observado para ácido nervónico aparentemente es una característica general de las monocapas de Langmuir estudiadas hasta ahora. Todas las monocapas que han sido estudiadas por este grupo presentan la misma evolución morfológica, sin embargo, aún es necesario realizar más estudios de formación de patrones en diversas monocapas para poder concluir que efectivamente esta es una característica general. En la figura 5.9 se muestran imágenes de diferentes monocapas (DODA, etil estearato y etil palmitato) en las que se puede observar que los dominios crecen con la misma morfología de bifurcación en la punta que el ácido nervónico a niveles bajos de sobresaturación. La imagen 5.9 (A) corresponde a una monocapa de DODA a $T = 24.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ después de 3 saltos de presión de $\Delta\Pi = 1\text{ mN/m}$ alcanzando una presión lateral de 9 mN/m . La imagen (B) corresponde a una monocapa de etil

estearato a $T = 32.0$ °C antes de la transición morfológica durante una compresión continua. (C) corresponde a una monocapa de etil palmitato a $T = 19.8$ °C después de 2 saltos de presión de $\Delta\Pi = 2$ mN/m alcanzando una presión lateral de 8 mN/m. Las imágenes fueron tomadas de la referencia [5]

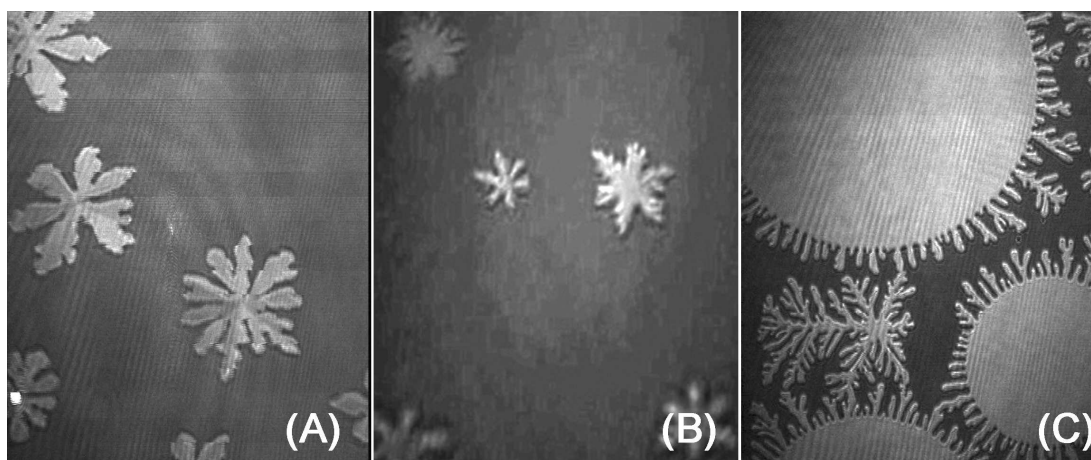


FIGURA 5.9: Imágenes de MAB de dominios en crecimiento que muestran la misma morfología tipo alga que el ácido nervónico. (A) DODA después de 3 saltos de presión de $\Delta\Pi = 1$ mN/m alcanzando una presión final de 9 mN/m, $T = 24.2$ °C, el ancho de la imagen es de 220 μm , (B) etil estearato al comprimir la monocapa a velocidad constante de 80 cm^2/min , $T = 32.0$ °C, y (C) etil palmitato después de 2 saltos de presión de $\Delta\Pi = 2$ mN/m alcanzando una presión lateral de 8 mN/m, $T = 19.8$ °C. El ancho de las últimas dos imágenes es de 460 μm . Imágenes tomadas de la referencia [5].

A niveles más altos de sobresaturación, al igual que para el ácido nervónico, estas monocapas presentan una transición morfológica y los dominios comienzan a crecer con estructuras de ramificación lateral (figura 5.10) formando dendritas. De acuerdo al diagrama de fases encontrado por Müller-Krumbhaar *et al.* [3] para crecimiento difusivo, el parámetro que controla la transición morfológica es la tensión lineal que parece ser isotrópica a niveles bajos de sobresaturación y, al incrementarse la sobresaturación aparentemente se vuelve anisotrópica. Más adelante en el capítulo 6 se retomará este punto. La imagen 5.10 (A) corresponde a una monocapa de DODA a $T = 23.5$ °C después de un salto de presión de $\Delta\Pi = 4$ mN/m alcanzando una presión lateral de 8 mN/m. La imagen (B) corresponde a una monocapa de etil estearato a $T = 32.0$ °C después de la transición morfológica durante una compresión continua. Las imágenes fueron tomadas de la referencia [5].

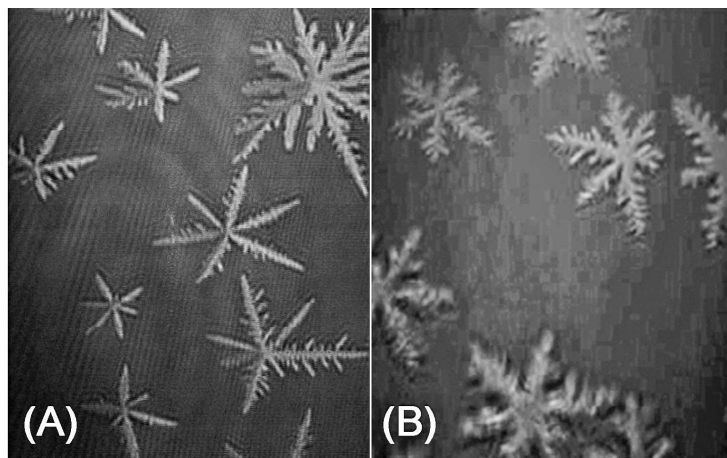


FIGURA 5.10: Imágenes de MAB de dominios en crecimiento que muestran la misma morfología dendrítica que el ácido nervónico. (A) DODA después de un salto de presión de $\Delta\Pi = 4$ mN/m alcanzando una presión final de 8 mN/m, $T = 23.5$ °C, el ancho de la imagen es de $220 \mu\text{m}$, (B) etil estearato al comprimir la monocapa a velocidad constante de $80 \text{ cm}^2/\text{min}$, $T = 32.0$ °C después de la transición morfológica, el ancho de la imagen es de $460 \mu\text{m}$. Imágenes tomadas de la referencia [5].

5.4. Patrones de crecimiento compactos y fractales

En las secciones anteriores se mostró que existen diferentes morfologías en diversas monocapas dependiendo si estas poseen orden orientacional o no y que de acuerdo a esto las estructuras observadas pueden ser dendríticas o tipo algas. De acuerdo al diagrama morfológico planteado por Müller-Krumbhaar *et al.* [3] y como se explicó en la sección 2.3, estas morfologías a su vez se clasifican en *compactas* y *fractales*. En trabajos anteriores realizados por A. Flores y colaboradores [5, 6, 47], se observó la transición de estructuras tipo alga a dendritas, pero no se reporta información sobre la posible fractalidad de las éstas estructuras. Sin embargo, existen trabajos donde sí se reporta la dimensión fractal de dominios formados en monocapas de DMPE (H. Möhwald *et al.* [60]) y de ácido mirístico (F. Rondelez *et al.* [61]).

Los fractales son estructuras autosimilares, es decir, son invariantes bajo transformaciones de escala. Un objeto puede ser autosimilar si está formado por partes que son similares al todo. Para decidir la fractalidad de un objeto, es necesario medir la dimensión de Hausdorff [62] del mismo. El volumen $V(l)$ de un objeto arbitrario puede ser medido si se cubre con cajas de tamaño lineal l y volumen l^{d_E} , donde d_E es la dimensión Euclideana más pequeña en donde se puede encajar el objeto. Para cubrir el objeto son necesarias $N(l)$ cajas, de manera que el volumen del objeto esta dado por

$$V(l) = N(l)l^{d_E}. \quad (5.4)$$

Se podría esperar que para un objeto “normal” el volumen fuera independiente del tamaño de las cajas de dimensión l , por lo que tendría que ocurrir que $N(l) \sim l^{-d_E}$ de manera que $V(l) =$ constante. Sin embargo, para fractales ocurre que

$$N(l) \sim l^{-d_f}. \quad (5.5)$$

Los objetos con $d_f < d_E$ son denominados *fractales*, donde d_f es la *dimensión fractal*. De acuerdo a la ecuación (5.5) se tiene

$$d_f = \lim_{l \rightarrow 0} - \frac{\ln N(l)}{\ln(l)}. \quad (5.6)$$

Si se cubre un objeto con $N(l_1)$ cajas de tamaño l_1 y sucesivamente se va reduciendo el tamaño de las cajas hasta tener $N(l_m)$ cajas de tamaño l_m , es posible graficar $\ln N(l)$ como función de $\ln(l)$. Como se puede ver de la ecuación (5.6), la pendiente de la recta resultante será la dimensión fractal del objeto. A esta forma de medir la fractalidad de un objeto se le llama “método de conteo de cajas” [10].

Para determinar si las estructuras que crecen en monocapas de Langmuir son fractales o compactas, se utilizó el método de conteo de cajas para medir la dimensión fractal de los contornos de los dominios a partir de las imágenes obtenidas con MAB durante los experimentos descritos en las secciones 5.2 y 5.3. En imágenes similares a las mostradas en las figuras 5.5-5.10 se ajustó el brillo y el contraste utilizando los programas ImageJ 1.42g (Wayne Rasband, National Institutes of Health, E. U. A.) y Adobe Photoshop 8.0.1 (Adobe Systems Inc., E. U. A.), para analizar únicamente imágenes binarias del contorno de los dominios. En la figura 5.11 se muestra un ejemplo de una imagen de BAM de ácido nervónico (A) y su imagen binaria (B). La dimensión fractal sobre las imágenes binarias obtenidas de varias monocapas se midió utilizando la subrutina FRACLAC 2.5 Release 1d para el programa Image J (desarrollado por A. Karperien, Charles Sturt University, Australia).

Se analizaron imágenes de MAB provenientes de tres distintas monocapas (ácido nervónico, DODA y etil palmitato) bajo diferentes condiciones de sobresaturación. Para evitar posibles fuentes de error se seleccionaron imágenes en las cuales los dominios ocuparan una fracción considerable de la imagen. Las imágenes seleccionadas fueron contrastadas para evitar generar estructuras de tamaño menor al límite de resolución del MAB. En la figura 5.12 se muestra una gráfica de $\ln N(l)$ como función de $\ln(l)$ para dominios en crecimiento bajo las dos dinámicas: de bifurcación en la punta y de ramificación lateral. El tamaño de las cajas más grandes del método de conteo de cajas es por lo menos 10 veces mayor que el de las cajas más pequeñas, es decir, se cubrió por lo menos un orden de magnitud de la escala de longitud. Las cajas más pequeñas tienen un tamaño de aproximadamente $9 \mu\text{m}$.

Se encontró que la dimensión fractal promedio, d_f , para la monocapa de ácido nervónico es $d_f = 1.60 \pm 0.02$ para crecimiento de bifurcación en la punta y $d_f = 1.55 \pm 0.02$ para crecimiento dendrítico. Para la monocapa de DODA se encontró que $d_f = 1.30 \pm 0.02$ para crecimiento de bifurcación en la punta y $d_f = 1.40 \pm 0.06$ para ramificación lateral. Para la monocapa de etil

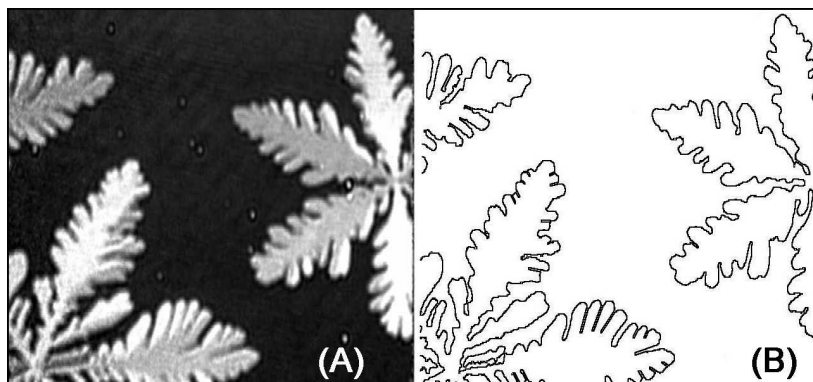


FIGURA 5.11: (A) Imagen de MAB de dominios en crecimiento a $T = 21.8 \text{ }^\circ\text{C}$ de ácido nervónico después de un golpe de presión de $\Delta\Pi = 3 \text{ mN/m}$ para alcanzar una presión final de 4.0 mN/m . (B) Imagen binaria de (A). En este caso el ancho de la imagen es de $390 \text{ }\mu\text{m}$.

palmitato se encontró que $d_f = 1.38 \pm 0.04$ para bifurcación en la punta. El error se calculó a partir de la desviación estándar de aproximadamente 15 mediciones en cada caso. Para la monocapa de etil palmitato no se obtuvieron buenas imágenes representativas del crecimiento de ramificación lateral para realizar el anterior análisis; sin embargo, fue posible observar la evolución de su dimensión fractal al transcurrir el tiempo. En la figura 5.13 se muestra la evolución de d_f en el tiempo durante el crecimiento de un dominio que va desde $d_f = 1.01 \pm 0.07$ hasta $d_f = 1.41 \pm 0.07$ para la monocapa de etil palmitato después de 2 saltos de presión de $\Delta\Pi = 2 \text{ mN/m}$, alcanzando una presión final de $\Pi = 8 \text{ mN/m}$. No se muestra en las imágenes, pero conforme la monocapa regresa al equilibrio, la dimensión fractal regresa a su valor inicial $d_f = 1$. En el ejemplo mostrado en la figura 5.13, se midió la dimensión fractal de las imágenes ahí mostradas utilizando 5 retículas localizadas en distintas posiciones para el método de conteo de cajas. El error se calcula a partir de la desviación estándar de dichas mediciones.

Los resultados obtenidos para las monocapas de ácido nervónico, DODA y etil palmitato son cercanos a los valores reportados para monocapas de DMPE [60], donde $d_f = 1.5$ y para monocapas de ácido mirístico [61], donde $d_f = 1.8$. Para la monocapa de DMPE los dominios se observan durante una compresión continua, mientras que para el ácido mirístico éstos se observan variando la temperatura. En ninguno de los dos casos los experimentos se llevan a cabo controlando la presión con saltos de diferente magnitud, como en los experimentos aquí presentados.

5.5. Conclusiones

Con la información obtenida a partir de las isotermas de compresión realizadas para monocapas de ácido nervónico fue posible obtener las condiciones ideales, como temperatura y pH,

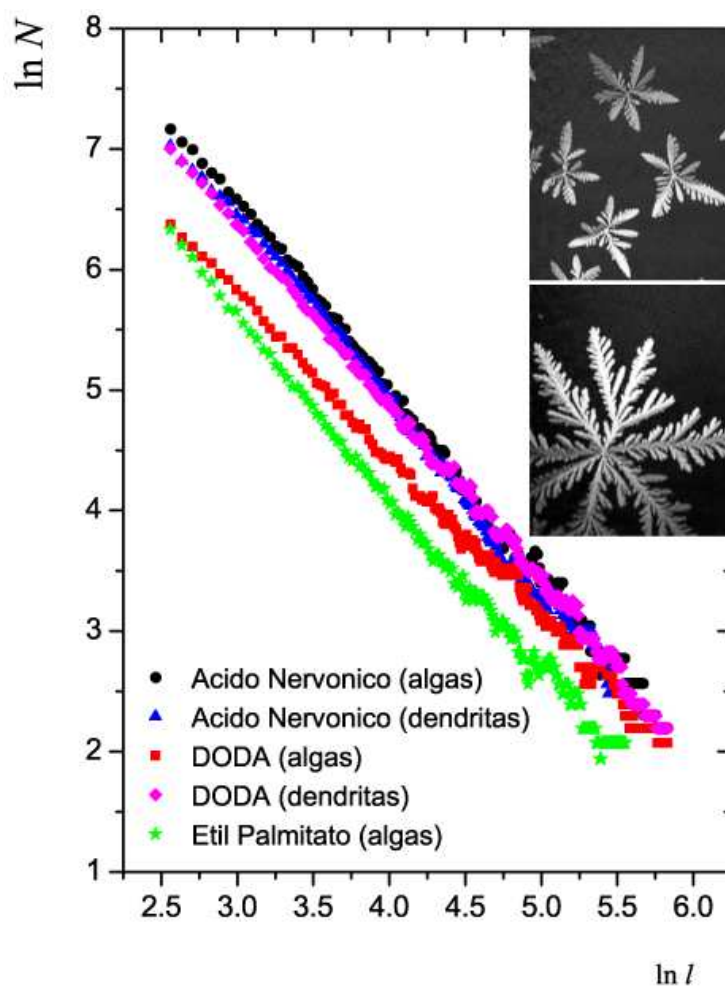


FIGURA 5.12: Gráfica de $\ln N(l)$ como función de $\ln(l)$ para dominios que presentan dinámica de crecimiento de bifurcación en la punta (algas) y de ramificación lateral (dendritas) para tres diferentes monocapas. En los recuadros se muestran monocapas de ácido nervónico mostrando estructuras dendríticas (arriba) y algas (abajo).

para trabajar en experimentos subsecuentes. Adicionalmente se calculó el valor de la compresibilidad de la monocapa para las fases LC y LE, encontrando que esta es bastante incompresible. Este argumento se utilizará más adelante en el capítulo 6 cuando se calculen los coeficientes de difusión y viscosidad de las monocapas.

Los experimentos en los que se aplicaron saltos de presión para llevar a la monocapa abruptamente a un estado fuera de equilibrio causando sobresaturación, muestran que la evolución morfológica de las monocapas bajo estudio es la misma y que las estructuras observadas dependen fuertemente del nivel de sobresaturación de la fase LE. Esta evolución que va de estructuras

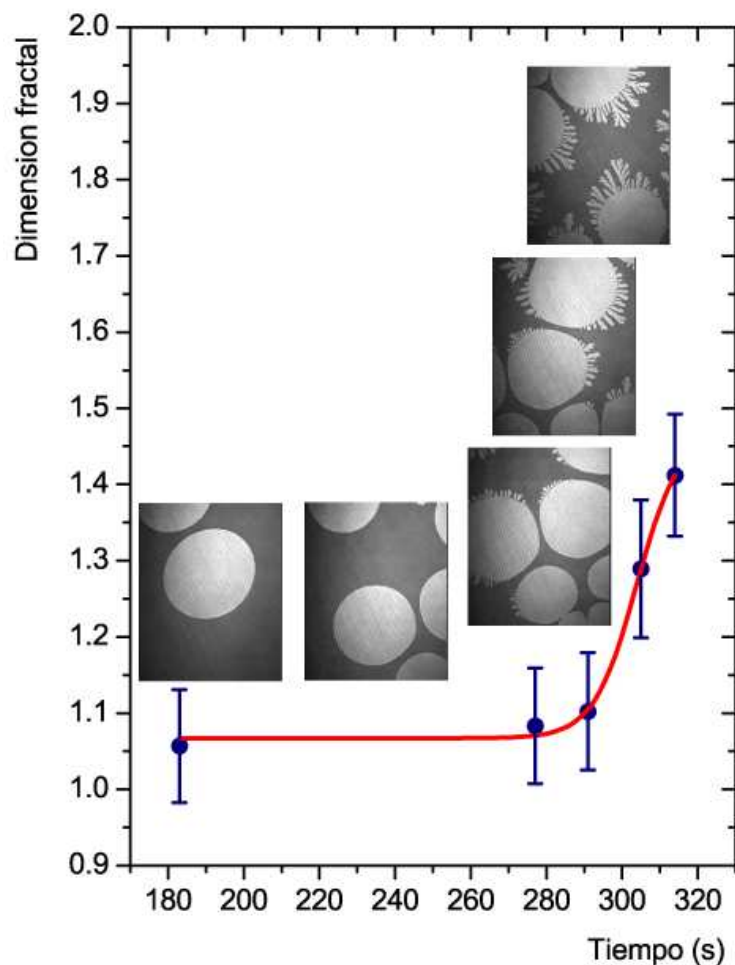


FIGURA 5.13: Evolución temporal de la dimensión fractal de dominios en crecimiento de una monocapa de etil palmitato después de dos golpes de presión de $\Delta\Pi = 2 \text{ mN/m}$, alcanzando una presión final de 8 mN/m . La dimensión fractal inicialmente es 1 y evoluciona hasta 1.4 al transcurrir el tiempo. En esta gráfica el salto de presión se da en el tiempo $t = 0$.

tipo alga para niveles bajos de sobresaturación hasta estructuras dendríticas para niveles más altos de sobresaturación parece ser una generalidad para las monocapas estudiadas hasta el momento. En todos los casos las estructuras observadas son fractales, lo que sitúa a estos experimentos en una región bien definida del diagrama morfológico de Müller-Krumbhaar presentado en la figura 2.5. Dado que no es posible tener control sobre el parámetro de la anisotropía, pero sí sobre la sobresaturación, se puede decir que aparentemente variando este último parámetro es posible atravesar una de las líneas de transición del diagrama morfológico, es decir, la línea que separa la región FS (fractal tipo alga) y la región FD (fractal dendrítica). Los experimentos muestran

total acuerdo con el diagrama de fases, por lo que podría suponerse que aparentemente tienen un crecimiento por procesos difusivos. Sin embargo, como se verá más adelante, la difusión no es el proceso real que explica este acuerdo con la teoría de Müller-Krumbhaar, sino el efecto Marangoni.

TRAZADORES HIDRODINÁMICOS DE FLUJO EN MONOCAPAS DE LANGMUIR: EXPERIMENTOS

Como se mencionó en el capítulo 3, en el modelo de R. Bruinsma *et al.* [4] se plantea separar en dos regímenes la ecuación hidrodinámica que describe el flujo en la monocapa y en la subfase. Para determinar la validez de estos regímenes es necesario medir el valor de la viscosidad de la fase LE de la monocapa. En este capítulo se presenta una serie de experimentos con los que fue posible medir esta cantidad. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos a partir de experimentos diseñados para describir los flujos hidrodinámicos involucrados en la formación y crecimiento de patrones en dos distintas monocapas utilizando microesferas de silicio como trazadores de flujo.

Con los resultados obtenidos a partir de esta serie de experimentos se discutirán ampliamente los puntos de acuerdo con los modelos planteados por Bruinsma *et al.* [4] y por Flores *et al.* [5, 6], ensamblando toda la información para explicar también los fenómenos descritos en el capítulo 5.

6.1. Medición de la viscosidad superficial y de $q\zeta$

Como se mencionó en la sección 3.2, para comparar la importancia relativa de los términos superficial y volumétrico en la ecuación (3.7) en el modelo hidrodinámico con flujo de Marangoni, es necesario evaluar el cociente $\zeta = \eta_s/\eta$, donde η_s es la viscosidad de la monocapa y η es la viscosidad de la subfase, como ya se mencionó.

El método experimental utilizado para medir la viscosidad η_s de la monocapa está basado en el seguimiento óptico del movimiento Browniano de partículas microscópicas de silicio suspendidas en la intercara aire/agua planteado por F. Rondelez *et al.* [7, 63, 8, 9]. Para medir este valor, es necesario realizar experimentos para obtener el coeficiente de difusión de las microesferas de silicio en la intercara aire/agua y el ángulo de contacto de las microesferas con la misma. Finalmente, es necesario utilizar un modelo teórico que permita, a partir de estos datos, calcular la viscosidad de la monocapa. A continuación se detallan de manera organizada los experimentos realizados.

6.1.1. Coeficiente de difusión

El primer experimento consistió en medir el coeficiente de difusión de las microesferas de silicio en la intercara aire/agua. La idea central de estos experimentos es utilizar el hecho de que estas microesferas tienen movimiento Browniano y que pueden ser observadas con microscopio de ángulo de Brewster para calcular su desplazamiento cuadrático medio (DCM) por lapsos de tiempo relativamente largos.

Se sabe que el movimiento aleatorio de una partícula Browniana queda descrito por la ecuación de Langevin [64]. A partir de esta ecuación se puede calcular la función de distribución de probabilidad del desplazamiento \vec{r} de la partícula para obtener su desplazamiento cuadrático medio. Se sabe que para tiempos relativamente largos la relación de Einstein es válida [64], y en dos dimensiones el DCM se escribe como

$$\langle |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 \rangle = 4Dt. \quad (6.1)$$

De esta manera, si el tiempo de observación del movimiento Browniano t es lo suficientemente largo, la relación con DCM es una función lineal cuya pendiente es 4 veces el coeficiente de difusión D . Si el movimiento es en una sola dimensión la pendiente es $2D$.

La palangana de Langmuir, aunque fue colocada dentro una caja plástica, no queda totalmente aislada de corrientes convectivas. Estas corrientes generan un desplazamiento colectivo de todas las microesferas que flotan en la intercara aire/agua, adicional al movimiento Browniano de cada una de éstas. Por esta razón, si el DCM se calculara para cada una de estas microesferas, el movimiento Browniano se vería enmascarado por el flujo global de la superficie. Para evitar este problema se tomaron pares de microesferas y se considera que el movimiento relativo de las dos microesferas es también Browniano. En otras palabras, para un par de microesferas Brownianas ubicadas en las posiciones $\vec{r}_1(t)$ y $\vec{r}_2(t)$, el vector de posición relativa $\vec{r}(t) = \vec{r}_2(t) - \vec{r}_1(t)$ representa también un movimiento Browniano. Adicionalmente cabe mencionar que los nuevos vectores de posición $\vec{r}(t)$ se pueden descomponer en dos componentes $x(t)$ y $y(t)$ para poder analizar el movimiento Browniano en una sola dimensión por la relación

$$\langle |x - x_0|^2 \rangle = \langle |y - y_0|^2 \rangle = 2Dt. \quad (6.2)$$

Con la expresión (6.2) es posible calcular el coeficiente de difusión D dos veces por cada par de microesferas.

Ahora, para entender la manera en que se calculó el DCM, considérese una trayectoria como la que se muestra en la figura 6.1. La trayectoria Browniana está formada por $(N + 1)$ posiciones representadas por puntos y por N vectores aleatorios representados por flechas. El intervalo de tiempo entre cualesquiera dos posiciones consecutivas es Δt . Si se considera que en cada paso de tiempo Δt ocurre una realización del sistema, entonces se tendrá un total de N realizaciones posibles para el sistema. En este caso el desplazamiento cuadrático medio está dado por

$$\langle |\vec{r}_{j+1} - \vec{r}_j|^2 \rangle = \frac{1}{N} \left[\sum_{j=1}^N (\vec{r}_{j+1} - \vec{r}_j)^2 \right], \quad (6.3)$$

donde $j = 1, \dots, N$. Ahora, si en vez de eso se considera que una realización del sistema ocurre cada dos pasos de tiempo, es decir, cada $2\Delta t$, habría un total de $(N - 1)$ realizaciones y el desplazamiento cuadrático medio estará dado por

$$\langle |\vec{r}_{j+2} - \vec{r}_j|^2 \rangle = \frac{1}{(N - 1)} \left[\sum_{j=1}^{N-1} (\vec{r}_{j+2} - \vec{r}_j)^2 \right], \quad (6.4)$$

donde $j = 1, \dots, (N - 1)$. A partir de las ecuaciones (6.3) y (6.4) se puede obtener el caso general en el que cada k pasos de tiempo, es decir, cada $k\Delta t$ ocurre una realización del sistema, donde hay un total de $(N + 1) - k$ realizaciones. En este caso el desplazamiento cuadrático medio es

$$\langle |\vec{r}_{j+k} - \vec{r}_j|^2 \rangle = \frac{1}{(N + 1) - k} \left[\sum_{j=1}^{(N+1)-k} (\vec{r}_{j+k} - \vec{r}_j)^2 \right], \quad (6.5)$$

donde $j = 1, \dots, (N + 1) - k$ y $k = 1, \dots, N$. A partir de las k ecuaciones calculadas de esta manera, es posible graficar el desplazamiento cuadrático medio como función de Δt . Cabe mencionar que este método se vuelve más preciso cuando se toman valores grandes de N .

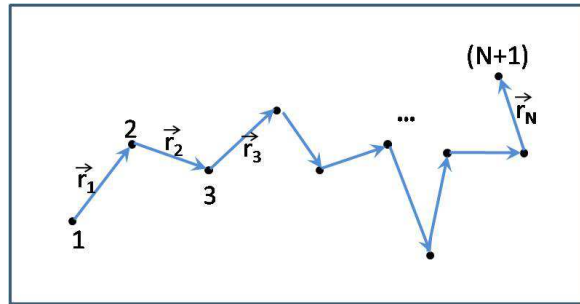


FIGURA 6.1: Representación de una trayectoria aleatoria. Los puntos $1, 2, \dots, (N + 1)$ representan las posiciones a distintos tiempos de una partícula Browniana y las flechas $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ representan el desplazamiento de la misma a cada intervalo de tiempo t .

A continuación se detallarán los experimentos realizados para obtener el coeficiente de difusión de las microesferas de silicio en una intercara de agua pura y en una intercara en presencia de una monocapa. El método utilizado para obtener estos coeficientes es similar al desarrollado por J. Käs [65, 66] para el seguimiento de nanopartículas de oro en movimiento aleatorio

en monocapas utilizando microscopía de fluorescencia. Las microesferas solas, lavadas como se describió en la sección 4.5, se depositan en la superficie de agua pura para medir el coeficiente de difusión en esa intercara. En adelante se denotará el coeficiente de difusión en agua pura como D_0 . Para la difusión en presencia de la monocapa se depositan las microesferas mezcladas con el material anfifílico como se describe en la sección 4.5. El coeficiente de difusión en presencia de la monocapa será denotado como D_1 .

Para medir los coeficientes de difusión en monocapas en fase LE a lo largo de la coexistencia de fases LE/LC, los experimentos de seguimiento de microesferas se llevaron a cabo en la fase LE a una densidad correspondiente al inicio de la coexistencia. Para observar el movimiento Browniano de las microesferas se utilizó microscopio de ángulo de Brewster, lo que también permitió videografiar el experimento. Con estos videos fue posible utilizar un programa escrito en MATLAB 2007b para rastrear de manera semiautomática las posiciones de las microesferas Brownianas. Se tuvo extrema precaución de seguir microesferas que estuvieran alejadas de dominios en el caso de que estos aparecieran para evitar cualquier tipo de interacción entre las partículas y los dominios LC. En cada experimento se obtuvieron las posiciones relativas entre varios pares de microesferas como función del tiempo durante 10 s. El desplazamiento cuadrático medio se calculó a partir de la posición relativa de los pares de microesferas conforme transcurre el tiempo usando la ecuación (6.5). El intervalo de tiempo entre cada paso es $\Delta t = 1/25$ s. La relación de Einstein dada por (6.1) es válida para intervalos de tiempo cortos ($t < 1$ s) con este método [7, 8, 9, 63]. Para intervalos de tiempo mayores, el comportamiento del DCM es mucho más errático debido a la diferencia en el número de puntos que pueden ser utilizados para obtener el promedio. El primer punto correspondiente a $k = 1$ en la ecuación (6.5) es calculado con 250 posiciones relativas de las microesferas, mientras que el último punto correspondiente a $k = N = 250$ solo posee una posición relativa.

Es importante mencionar que, en general, se observan diferencias significativas en la forma de la curva entre diferentes pares de microesferas en la misma muestra, así como entre las diferentes muestras. Además, dado que cada par de partículas genera dos coeficientes de difusión, una por cada dirección ortogonal, se seleccionaron trayectorias para las cuales el desplazamiento cuadrático medio a lo largo de las direcciones ortogonales difieren a lo más en un 20 % para evitar incluir flujos locales inhomogéneos adicionales al movimiento Browniano. Al final, se promediaron todos los resultados para todos los pares de partículas seguidas en cada experimento.

En la figura 6.2 se muestran ejemplos típicos del desplazamiento cuadrático medio a lo largo de direcciones ortogonales para una superficie de agua pura y para superficies cubiertas con la fase LE de monocapas de ácido nervónico y etil palmitato ($\geq 99\%$, obtenido de Sigma Aldrich Inc., E.U.A.). Los resultados encontrados para los coeficientes de difusión se muestran en la tabla 6.1 para varios casos: (a) para superficies de agua pura y de agua pura con glicerina al 7.3 % en volumen ($\geq 99.5\%$ grado espectrofotométrico, obtenido de Sigma Aldrich Inc., E. U. A.) y (b) para fases LE de ácido nervónico y etil palmitato. Para este último se midió el DCM cuando la subfase es agua pura y cuando la subfase es agua pura con glicerina (al 7.3 % en volumen). El resultado obtenido para agua pura, $D_0 = 1.22 \pm 0.11 \mu\text{m}^2/\text{s}$, es muy cercano al valor obtenido por

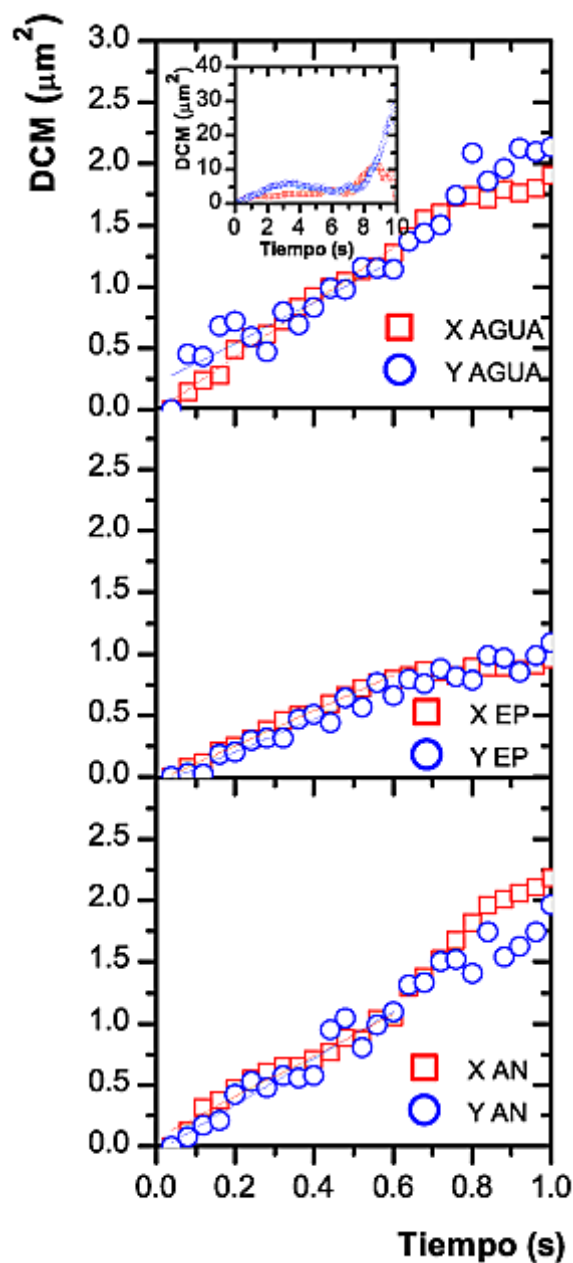


FIGURA 6.2: Ejemplos del desplazamiento cuadrático medio de microesferas a lo largo de direcciones ortogonales para: (a) superficie de agua pura ($T = 22.8\text{ }^\circ\text{C}$), (b) superficie cubierta con fase LE de etil palmitato ($T = 22.0\text{ }^\circ\text{C}$) y (c) de ácido nervónico ($T = 22.8\text{ }^\circ\text{C}$). Recuadro de (a): Todo el DMC relativo como función del tiempo.

Rondelez *et al.* [9] ($1.26 \mu\text{m}^2/\text{s}$) y, aparentemente, la glicerina no modifica la difusividad de la partícula de manera notoria. Los coeficientes de difusión, D_1 , para las partículas que se mueven en las fases LE son más bajos que los coeficientes de difusión de partículas que se mueven en la superficie del agua pura, al igual que en los experimentos de Rondelez *et al.*. Ellos calculan el cociente D_1/D_0 , encontrando que éste varía entre $0.5 - 0.7$ para ácido pentadecanoico y para DPPC. En los experimentos aquí presentados se calculó que $D_1/D_0 = 0.7$ para ácido nervónico y que $D_1/D_0 = 0.6$ para etil palmitato.

TABLA 6.1: Coeficientes de difusión promedio de microesferas de silicio en diferentes superficies.

Superficie	Coeficientes de difusión ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)
Agua pura	$D_0 = 1.22 \pm 0.11$
Agua pura + Glicerina	$D_0^{(G)} = 1.19 \pm 0.083$
Ácido nervónico (agua pura)	$D_1^{(AN)} = 0.86 \pm 0.067$
Etil palmitato (agua pura)	$D_1^{(EP)} = 0.72 \pm 0.068$
Etil palmitato (agua pura + glicerina)	$D_1^{(EP-G)} = 0.67 \pm 0.076$

6.1.2. Medición de ángulo de contacto

Como se verá en la subsección 6.1.3, para determinar la viscosidad de la monocapa es necesario medir también el ángulo de contacto entre las microesferas de silicio y la intercara aire/agua en ausencia de la monocapa. A partir de este dato es posible calcular también el ángulo de contacto en presencia de la monocapa, como se verá en esta misma sección.

Los experimentos para medir el ángulo de contacto, o equivalentemente, el hundimiento de las microesferas en la intercara aire/agua se realizaron a partir del método planteado por F. Rondelez *et al.* [7, 9]. Este método consiste en colocar una gota de agua ultrapura en una placa de vidrio silanizado (Hampton Research, E. U. A.), que es altamente hidrofóbico (ver figura 6.3).

En la parte superior de la gota de agua se deposita, con la ayuda de una microjeringa, una gota de la solución (diluida) de microesferas de silicio hidrofobizadas con etanol-cloroformo descrita en la sección 4.5. Las microesferas resbalan por toda la superficie de la gota hasta que caen a la parte inferior, sobre la placa silanizada. Es posible observar las microesferas por debajo de la placa silanizada con un objetivo de microscopio $100\times$ (M plan Apo $100\times$ Mitutoyo, Japón) y una cámara de video (High Performance Vidicon Camera, modelo C2400-01, Hamamatsu, Japón) conectada a un monitor. Un diagrama del dispositivo completo se muestra en la figura 6.4.

Antes de medir la distancia de hundimiento de las microesferas es necesario conocer la magnificación del dispositivo ilustrado en la imagen 6.4. Para lograrlo, se tomaron imágenes de mi-

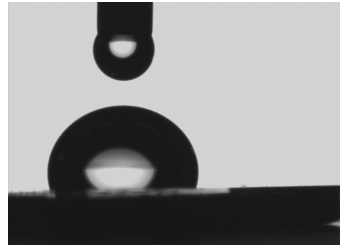


FIGURA 6.3: Imagen de una gota de agua en una placa de vidrio silanizado. Como puede verse, el ángulo de contacto entre el agua y el vidrio es casi de 90° . Fotografía tomada de <http://web.mit.edu/nmf/education/wettability/wetting.html>

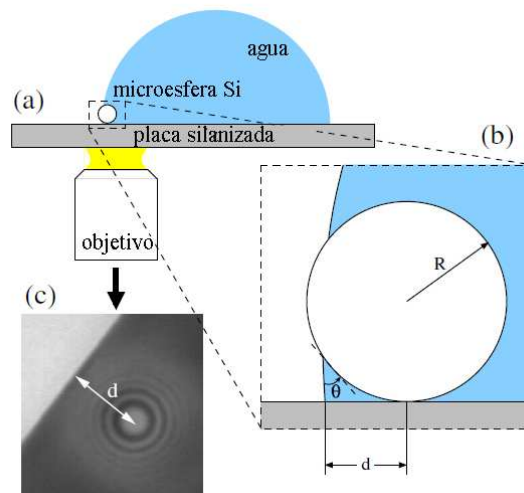


FIGURA 6.4: (a) Dispositivo experimental para medir el hundimiento de las microesferas de silicio en una intercara aire/agua, (b) ángulo de contacto θ y radio R de la microesfera, (c) imagen típica obtenida, d es el hundimiento de la microesfera. Figura adaptada de la referencia [9].

microesferas (standard $2.47 \mu\text{m}$ de diámetro altamente monodispersas) ordenadas depositadas en un portaobjetos como se muestra en la figura 6.5 (a). La distancia de centro a centro corresponde al diámetro de las microesferas, como se ve en el diagrama de la figura 6.5 (b). A partir de estas imágenes se puede calibrar el tamaño de una microesfera para conocer el hundimiento de estas en la superficie.

Con el dispositivo mostrado en la figura 6.4 y con la calibración del tamaño de las microesferas, se obtuvieron imágenes como las que se muestran en la figura 6.6 (a). En (b) se muestran los trazos auxiliares realizados con ImageJ para medir la distancia de hundimiento.

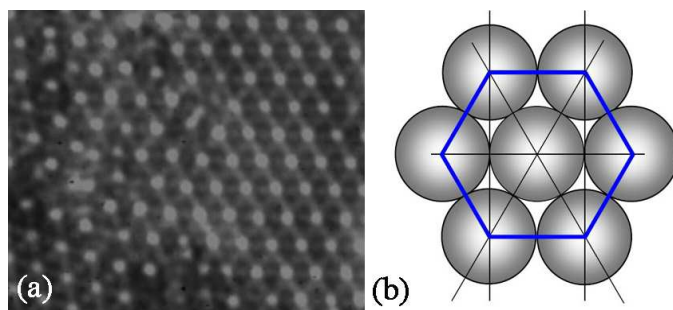


FIGURA 6.5: Imágenes de microesferas ordenadas (a). La distancia de centro a centro es el diámetro de las microesferas como se ve en (b).

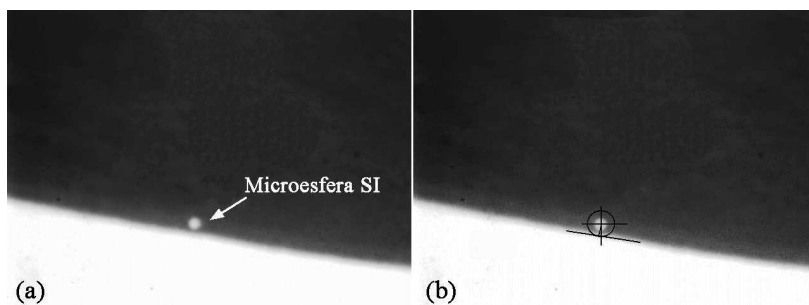


FIGURA 6.6: (a) Imagen de una microesfera de $2.47 \mu\text{m}$ de diámetro atrapada en la intercara aire/agua. (b) Trazos auxiliares para medir de la distancia de hundimiento. La circunferencia representa el tamaño de la esfera.

Se encontró que la distancia de hundimiento d resulta ser, en promedio, de $0.90 \pm 0.064 \mu\text{m}$ para agua pura y de $0.88 \pm 0.062 \mu\text{m}$ para agua con glicerina. A partir de la figura 6.4 se puede ver que, si el ángulo de contacto entre el agua y la placa silanizada es de 90° , las cantidades d y el radio de la microesfera, R , se relacionan mediante la ecuación

$$d = R \cos \theta_0, \quad (6.6)$$

donde se denotará como θ_0 al ángulo de contacto en ausencia de la monocapa. Con lo anterior se obtienen los siguientes ángulos de contacto promedio:

- Agua pura: $\theta_0 = 43.3 \pm 4.3^\circ$
- Agua pura con glicerina: $\theta_0^{(G)} = 44.5 \pm 4.1^\circ$

También se calcularon los ángulos de contacto en presencia de la monocapa. Se utilizó la ecuación de Young para ángulos de contacto (figura 6.7). En ausencia de la monocapa se tiene

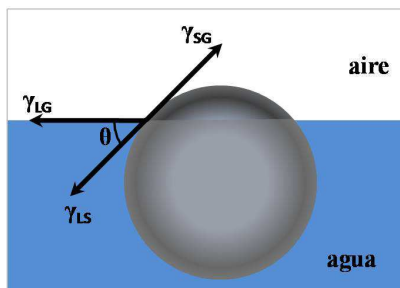


FIGURA 6.7: Ángulo de contacto entre la microesfera y el agua, γ es la tensión superficial.

$$\gamma_0^{(SG)} = \gamma_0^{(LS)} + \gamma_0^{(LG)} \cos \theta_0, \quad (6.7)$$

y una expresión similar en presencia de la monocapa, intercambiando los subíndices 0 por 1. Las distintas γ 's representan la tensión superficial. Con la ecuación (6.7) y una similar para la intercara con la monocapa se puede obtener la relación

$$\cos \theta_1 = \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_1} \right) \cos \theta_0, \quad (6.8)$$

donde $\gamma_0 = 72.8$ mN/m, es la tensión superficial del agua pura y γ_1 , que es la tensión superficial en presencia de la monocapa, se obtiene a partir de la isoterma utilizando la ecuación (4.1). Se encontraron para ácido nervónico y etil palmitato en agua pura los siguientes ángulos de contacto promedio:

- Ácido nervónico: $\theta_1^{(AN)} = 40.8 \pm 4.7^\circ$, a una presión lateral de $\Pi = 3$ mN/m
- Etil palmitato: $\theta_1^{(EP)} = 37.2 \pm 5.4^\circ$, a una presión lateral de $\Pi = 6$ mN/m

Para conocer el ángulo de contacto en presencia de una monocapa de etil palmitato en la subfase de agua con glicerina antes descrita, es necesario determinar la tensión superficial de dicha subfase. Para lo anterior se utilizó el método de conteo de gotas cuando la mezcla fluye entre dos marcas arbitrarias en un capilar. Considerando una gota de masa m suspendida en el extremo del capilar de radio r_c , se tiene que en equilibrio

$$mg = 2\pi r_c \gamma. \quad (6.9)$$

La masa m puede escribirse en términos de la densidad del líquido ρ y del volumen de la gota V_{gota} . Este volumen no es conocido, pero se puede estimar si se toma un volumen V relativamente grande de líquido y se cuenta el número de gotas n contenidas en ese volumen. Esto se hace a través del capilar mencionado. De esta manera se tiene la relación $V_{gota} = V/n$. Utilizando esta relación, y despejando γ de la ecuación (6.9) se obtiene

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r_c} = \frac{V_{gota}\rho g}{2\pi r_c} = \frac{V}{n} \frac{\rho g}{2\pi r_c}. \quad (6.10)$$

Para agua pura se encuentra

$$\gamma_0 = \frac{\rho_0}{n_0} \frac{Vg}{2\pi r_c}, \quad (6.11)$$

y para agua con glicerina

$$\gamma_0^{(G)} = \frac{\rho_0^{(G)}}{n_0^{(G)}} \frac{Vg}{2\pi r_c}. \quad (6.12)$$

dividiendo las dos expresiones anteriores se tiene que

$$\frac{\gamma_0}{\gamma_0^{(G)}} = \frac{\rho_0}{\rho_0^{(G)}} \frac{n_0^{(G)}}{n_0}. \quad (6.13)$$

Para medir la densidad de la mezcla de agua y glicerina, $\rho_0^{(G)}$, se utilizó un picnómetro calibrado (10.49 cm³ a 20.2 °C, Brand, Alemania). Se encontró que $\rho_0^{(G)} = 1.02$ g/cm³ a 22.4 °C. De esta manera, conociendo todas las cantidades involucradas en la ecuación (6.13), se obtiene $\gamma_0^{(G)} = 72.5$ mN/m. Entonces, a partir de la ecuación (6.8), se obtiene el ángulo de contacto promedio para etil palmitato en agua con glicerina

- Etil palmitato: $\theta_1^{(EP-G)} = 38.1 \pm 5.1^\circ$, a una presión lateral de $\Pi = 7$ mN/m.

6.1.3. Cálculo de la viscosidad superficial η_s

A partir de las mediciones de coeficientes de difusión y ángulos de contacto de las microesferas de silicio confinadas en la intercara aire/agua es posible calcular la viscosidad de la monocapa η_s , utilizando un modelo teórico que tome en cuenta las características mas importantes de una monocapa real. A continuación se darán algunos detalles importantes del modelo teórico utilizado, así como una breve reseña histórica.

En los años 70s, Brenner y Leal [67] mostraron que la difusión Browniana de una esfera sólida de radio R confinada en la intercara entre dos fluidos inmiscibles puede ser descrita por el formalismo clásico de Einstein. Su modelo se basa en una teoría micromecánica que da una rigurosa demostración de la aplicabilidad de la Ley de Fick a la difusión superficial del sistema estudiado, así como una fórmula que relaciona el coeficiente de difusión superficial D con los parámetros micromecánicos del sistema,

$$D = \frac{k_B T}{f \pi \eta R}, \quad (6.14)$$

donde T es la temperatura de la intercara, k_B la constante de Boltzmann y f es un factor de fricción que normalmente es una función no lineal del ángulo de contacto de la esfera y de las viscosidades de los fluidos¹. La forma de esta función se describe en el artículo original de Brenner y Leal y se le denomina también *coeficiente de arrastre*. Posteriormente esta teoría fue extendida por Danov *et al.* [68, 69] al caso de monocapas viscosas en intercara aire/agua. En este modelo se presentan los cálculos numéricos de la relación existente entre el ángulo de contacto de las micropartículas y el coeficiente de arrastre f , así como de la relación entre coeficiente de arrastre y la viscosidad de la monocapa. De esta manera, si el ángulo de contacto es una cantidad conocida, se puede obtener el coeficiente de arrastre y luego la viscosidad de la monocapa. Sin embargo, en el modelo de Danov se consideran únicamente las respuestas viscosas de la intercara y se desprecia el efecto de Marangoni que ocurre en una monocapa real. El efecto Marangoni, como se ha mencionado en el capítulo 3 es un flujo generado por los gradientes de presión superficial de los tensioactivos que forman la monocapa. Este efecto se vuelve más pronunciado en el límite de compresibilidad superficial cero. En el modelo de Danov la presión superficial es tratada como constante, y por lo tanto sus resultados solamente se pueden aplicar a monocapas compresibles. Esta característica es una limitación severa para el caso de monocapas de Langmuir que deben ser consideradas incompresibles, aún en el estado diluido de líquido expandido. La compresibilidad de la monocapa de ácido nervónico se calculó en la sección 5.1 para las fases LC y LE. El valor encontrado en ambos casos es del orden de 10^{-3} m/mN, por lo que se debe considerar a la monocapa como incompresible.

Se calcula que el no considerar a la monocapa como incompresible podría generar un error del 60% en el factor de arrastre, como se discute en las referencias [63] y [8]. Por lo anterior, un modelo apropiado para obtener el valor de la viscosidad superficial a partir del movimiento Browniano de partículas flotantes debe de considerar tanto el hundimiento de éstas en la subfase, como la incompresibilidad de la monocapa viscosa. La teoría que incorpora estos dos ingredientes y que se utilizará para calcular la viscosidad de las monocapas bajo estudio fue desarrollada por Fischer *et al.* [70].

En este modelo se plantean las ecuaciones de Stokes para describir el flujo causado por un objeto esférico tridimensional parcialmente inmerso en una monocapa de viscosidad superficial η_s entre dos fases con viscosidades η_1 y η_2 , como se ve en la figura 6.8. La esfera se mueve por todo el fluido debido a una fuerza externa \vec{f} . Suficientemente lejos de la esfera se esperaría el mismo perfil de velocidades y campo de presión que los generados por una fuerza puntual localizada en el centro de la esfera. Esta solución de fuerza puntual representa una aproximación de “campo lejano” para las ecuaciones de Stokes. Utilizando las condiciones a la frontera apropiadas y las soluciones de fuerza puntual calculadas por Oseen [71], Fischer *et al.* calculan el perfil de velocidades y la presión para la subfase y para la intercara. En el caso de la intercara estas soluciones quedan expresadas en términos del número de Boussinesq, definido como

¹Si la esfera estuviera totalmente inmersa en un fluido, de viscosidad η , se tendría la conocida relación de Einstein con $f = 6$, ver por ejemplo [64].

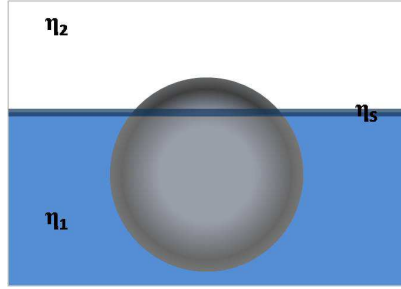


FIGURA 6.8: Esquema de una esfera inmersa en una superficie de viscosidad η_s entre dos líquidos de viscosidad η_1 y η_2 .

$$\mathcal{B} = \frac{\eta_s}{(\eta_1 + \eta_2)a}, \quad (6.15)$$

donde a es el tamaño típico de la esfera. Utilizando el sistema de coordenadas apropiado es posible calcular la fuerza de arrastre \vec{F}_{arr} a partir de la integral en todo el espacio de la fuerza puntual externa \vec{f} , usando el hecho de que las ecuaciones de Stokes son lineales y sus soluciones satisfacen el principio de superposición. La fuerza de arrastre se puede a su vez relacionar con la velocidad \vec{v} de la esfera mediante la relación $\vec{F}_{arr} = -k\vec{v}$, donde k es el factor de arrastre. En el modelo se expresa el factor de arrastre como una serie perturbativa de \mathcal{B} como

$$k = k^{(0)} + \mathcal{B}k^{(1)} + \mathcal{O}(\mathcal{B}^2), \quad (6.16)$$

considerando \mathcal{B} pequeño. Se calculan numéricamente las soluciones para el coeficiente de arrastre hasta primer orden en \mathcal{B} . El término $k^{(0)}$ corresponde a una intercara libre. Al introducir la monocapa como una perturbación de la intercara la corrección a primer orden $k^{(1)}$ corresponde al factor de arrastre en presencia de la monocapa. Un resultado importante de este modelo es que el factor de arrastre se incrementa monótonamente con la distancia de inmersión de la esfera. De acuerdo a los cálculos numéricos presentados por Fischer *et al.* es posible calcular los coeficientes de arrastre para un ángulo de contacto dado. De esta manera es posible calcular la viscosidad de la monocapa η_s a partir de la expresión [70]

$$\frac{D_1}{D_0} = \frac{k^{(0)}(\theta_0)}{[k^{(0)}(\theta_1) + Ek^{(1)}(\theta_1)]}, \quad (6.17)$$

donde $E = \eta_s/\eta R$. Los coeficientes de difusión se obtienen de la tabla 6.1 y los ángulos de contacto son los presentados en la subsección 6.1.2. De la ecuación (6.17) se puede despejar E para calcular η_s . Las incertidumbres en la determinación de los coeficientes de difusión introducen incertidumbre también en E y, consecuentemente también en las viscosidades superficiales. Sin embargo, el objetivo en esta parte de los experimentos es solamente obtener una estimación del

orden de magnitud del parámetro η , por lo que no se considera que estas incertidumbres sean un problema importante. Las viscosidades calculadas para monocapas de ácido nervónico y etil palmitato se muestran en la tabla 6.2, donde también se calculó el parámetro ζ . Las viscosidades resultan ser del mismo orden que las calculadas por Rondelez *et al.* [9].

TABLA 6.2: Viscosidad superficial η_s de monocapas

Superficie	Subfase	η_s (Ns/m)	$\zeta = \eta_s/\eta$ (m)
Ácido nervónico	agua pura	1.6×10^{-9}	1.6×10^{-6}
Etil palmitato	agua pura	2.7×10^{-9}	2.7×10^{-6}
Etil palmitato	agua pura + glicerina	3.8×10^{-9}	3.8×10^{-6}

6.1.4. Cálculo de $q\zeta$

Para evaluar el producto $q\zeta$, es necesario estimar el valor de q . Esta cantidad puede escribirse en términos de una distancia relevante de repetición λ para el crecimiento de dominios como $q = 2\pi/\lambda$. Esta distancia de repetición tiene que estar relacionada directamente con la distancia donde la descripción dada por la ecuación (3.7) funciona. Después de que un nuevo dominio ha nucleado y comienza a crecer debe existir necesariamente un tiempo transitorio hasta que los dominios alcanzan un tamaño a partir del cual crecen de forma estacionaria. Se observó que los dominios van creciendo progresivamente y su morfología va evolucionando continuamente cuando alcanzan un tamaño de entre 50 y 100 μm . Tomando este valor como λ se puede calcular que q tiene valores entre 6.3×10^4 y $13 \times 10^4 \mu\text{m}^{-1}$. A partir de este tamaño, los dominios crecen hasta que alcanzan tamaños de entre 500 y 700 μm , para el caso de monocapas de ácido nervónico y etil palmitato, antes de chocar con otros dominios. Para monocapas de DODA estos tamaños son del orden de 100 μm .

A partir de esta información y junto con los datos mostrados en la tabla 6.2, se calcula que $q\zeta$ tiene valores entre 0.1 y 0.5. Por lo tanto, de acuerdo a la ecuación (3.7), el crecimiento de dominios es dominado por el régimen de viscosidad volumétrica mientras que el régimen de viscosidad superficial en la intercara aire/agua juega un papel menos importante, pero que no es despreciable. Dado que $q\zeta$ no resulta ser mucho menor que 1, no es posible utilizar directamente las ecuaciones límite planteadas por R. Bruinsma *et al.* [4] para disipación viscosa en la subfase.

6.2. Seguimiento de trazadores de silicio para describir flujos hidrodinámicos

Los siguientes experimentos están orientados a estudiar los flujos generados durante el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir. Estos experimentos pueden indicar si alrededor de los dominios en crecimiento existe una zona difusiva con un perfil de densidad o si la fase LE fluye junto con el flujo de la subfase por efecto Marangoni.

Para realizar estos experimentos, se dispersaron en la fase LE de las monocapas bajo estudio microesferas de silicio hidrofobizadas como se describió en la sección 4.5 que fueron observadas con microscopio de ángulo de Brewster como función del tiempo. Las microesferas funcionan como trazadores del flujo hidrodinámico. Sin embargo, antes de comenzar a estudiar los flujos hidrodinámicos es necesario probar que la interacción dipolar entre las microesferas de silicio y los dominios LC es lo suficientemente baja para no ser tomada en cuenta. De otra manera serían malos trazadores a menos que se considere la interacción dipolar.

El origen de la interacción dipolar se debe a que la diferencia en densidad superficial genera en los dominios LC un exceso de densidad dipolar, con respecto a la fase LE que los rodea, creando un dipolo neto que apunta hacia arriba. Los campos eléctricos locales alrededor de los dominios LC han sido observados y medidos con microesferas de poliestireno con grupos ionizables en la superficie que poseen un momento dipolar apuntando hacia la subfase [72]. La interacción observada en ese caso resulta ser atractiva en todo el intervalo de distancias de separación ahí estudiadas, lo cual es consistente con el hecho de que los dipolos en las microesferas y en los dominios LC tienen orientaciones opuestas. En microesferas de silicio el momento dipolar debe ser muy bajo debido a que poseen grupos silanoles (SiOH) en la superficie y adicionalmente estas fueron hidrofobizadas.

Para determinar si esta interacción dipolar es lo suficientemente pequeña, se siguió el movimiento de microesferas muy cercanas a dominios que no estaban en crecimiento. De esta manera, si existiera alguna interacción electrostática, las microesferas que están en movimiento Browniano se moverían hacia el dominio LC acelerándose al acercarse a éste, como se observó en los experimentos de F. Rondelez [72]. En los experimentos realizados no se observaron eventos de este estilo. Todas las microesferas se mueven en las cercanías de los dominios sin interactuar aparentemente con estos. En las figuras 6.9 y 6.10 se muestran ejemplos del movimiento de las microesferas y de los dominios en equilibrio separados por una distancia del orden de $10\ \mu\text{m}$ o menor para monocapas de ácido nervónico y etil palmitato, respectivamente, medidos desde el sistema de referencia del laboratorio. Mediante un programa escrito en MATLAB 2007b fue posible seguir en pasos de tiempo de hasta $1/25\ \text{s}$ la trayectoria de las microesferas y de un punto fijo en el dominio. Al graficar dichas trayectorias se observó que las microesferas se mantienen, en promedio, a la misma distancia del dominio durante el periodo de observación. Esto corrobora la hipótesis de que no existe interacción alguna que haga que las microesferas se desvíen de su trayectoria hasta distancias de separación con el dominio de entre $7 - 8\ \mu\text{m}$. Nunca se observó algún tipo de arrastre en dirección de los dominios. El movimiento global que se observa

en los puntos de observación corresponde al movimiento de toda la monocapa. En las figuras 6.9 (b) y 6.10 (b) se graficaron también las posiciones de microesferas más alejadas del dominio. En ambos casos puede verse que las tres trayectorias son paralelas entre sí a lo largo de todo el experimento. Por todo lo anterior, se considera que las microesferas de silicio hidrofobizadas son buenos trazadores de flujo y que de existir alguna interacción dipolar, esta se encuentra por debajo del límite de detección del experimento.

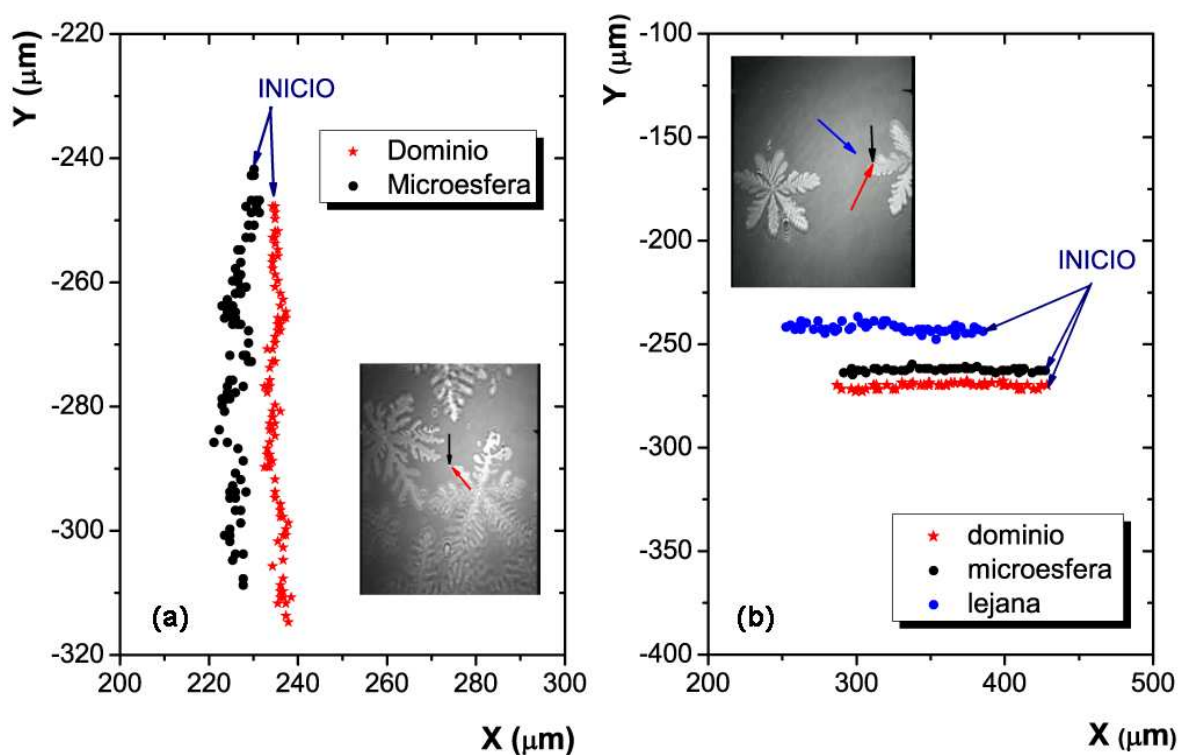


FIGURA 6.9: Posiciones de microesferas (puntos negros y azules) inmersas en una fase LE de ácido nervónico al transcurrir el tiempo moviéndose en las cercanías de dominios que no están creciendo. Las estrellas rojas corresponden a una posición específica en la orilla del dominio, que también se mueve debido al movimiento global de la monocapa. (a) $T = 21.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Pi = 4\text{ mN/m}$, la duración del experimento es 76 s y el paso de tiempo entre dos posiciones consecutivas es 20/25 s. (b) $T = 22.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Pi = 4\text{ mN/m}$, duración de 6.7 s y con un paso de tiempo de 3/25 s.

En los experimentos siguientes, se dispersaron las microesferas hidrofobizadas de silicio en la fase LE y su movimiento fue observado en regiones cercanas a los dominios en crecimiento durante la transición de fase de primer orden como función del tiempo con ayuda de imágenes digitalizadas extraídas de la grabación VCR del microscopio de ángulo de Brewster, con la posibilidad de observar el video cada 1/25 s. Se observaron las microesferas Brownianas siendo

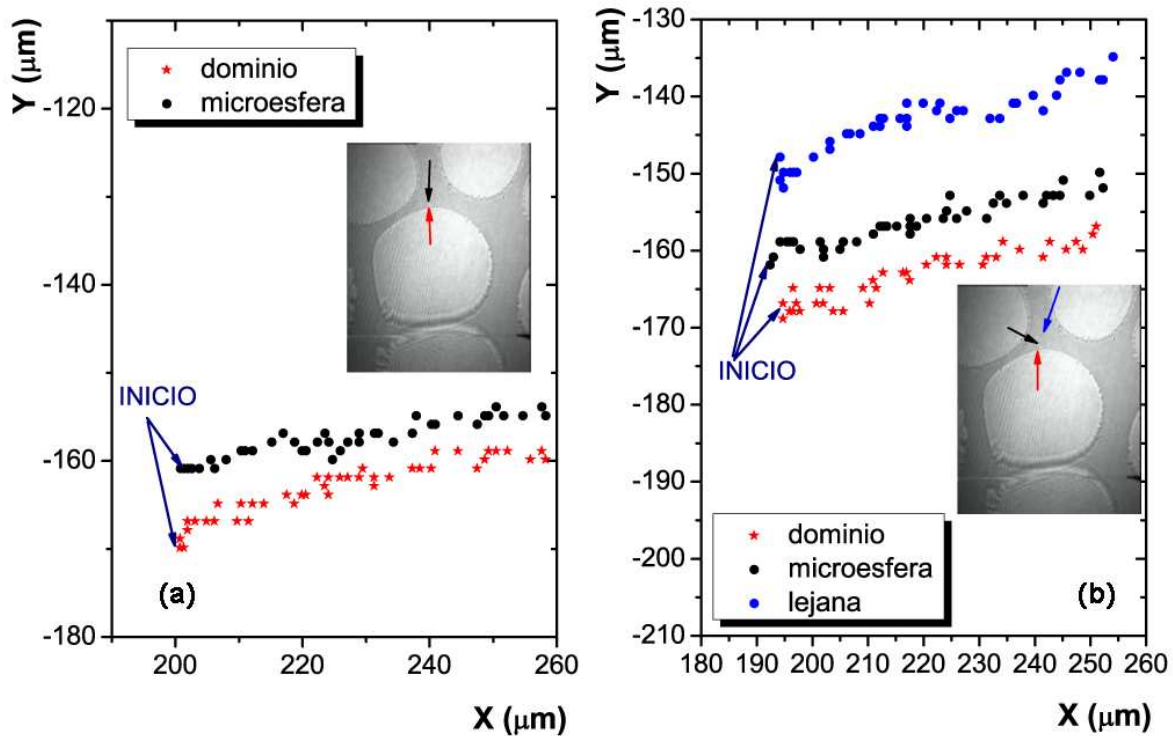


FIGURA 6.10: Posiciones de microesferas (puntos negros y azules) inmersas en una fase LE de etil palmitato al transcurrir el tiempo moviéndose en las cercanías de dominios que no están creciendo. Las estrellas rojas corresponden a una posición específica en la orilla del dominio, que también se mueve debido al movimiento global de la monocapa. (a) $T = 20.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Pi = 10.6\text{ mN/m}$, la duración del experimento es 5.04 s y el paso de tiempo entre dos posiciones consecutivas es $3/25\text{ s}$. (b) $T = 20.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Pi = 10.6\text{ mN/m}$, duración de 4.92 s y con un paso de tiempo de $3/25\text{ s}$.

arrastradas hacia el borde de los dominios, gracias a los flujos generados en la monocapa durante el crecimiento de éstos, y posteriormente se observó que las microesferas se quedan adheridas a lo largo del borde de los dominios. Para observar la manera en que estas microesferas se mueven hacia los dominios se emplearon tres sistemas de referencia:

1. El sistema de referencia del laboratorio desde donde se midieron directamente todas las trayectorias de las microesferas y del punto sobre el dominio donde se adhiere la partícula.
2. El sistema de referencia de la monocapa. Este marco se fijó en alguna microesfera observada con el MAB que estuviera alejada de cualquier dominio a distancias del orden de $100\text{ }\mu\text{m}$ y de la microesfera que se pega al dominio. Este sistema de referencia se utiliza

para evitar corrientes de arrastre macroscópicas comunes en monocapas. En adelante se denominarán estas microesferas lejanas como “microesferas de referencia”.

3. Un sistema de referencia colocado sobre la frontera del dominio en crecimiento.

Para seleccionar los sistemas de referencia se procedió de la siguiente manera: se observaron con el microscopio de ángulo de Brewster a las microesferas acercándose a los dominios en crecimiento desde el sistema de referencia de laboratorio. Posteriormente, se observó la posición exacta en el borde del dominio donde la microesfera queda atrapada al colisionar con éste. A partir de este evento, es posible recorrer hacia atrás la grabación VCR del microscopio de MAB para determinar la secuencia de posiciones como función del tiempo², en pasos de tiempo de hasta 1/25 s, de las microesferas que se aproximan al dominio, de las microesferas de referencia y del punto sobre el borde del dominio donde se pega la microesfera. Se utilizaron las posiciones en el borde del dominio para fijar el origen del sistema de referencia colocado sobre la frontera del dominio en crecimiento. En la figura 6.11 se muestran diagramas de los tres sistemas de referencia y se indican las posiciones que se miden desde cada uno de ellos.

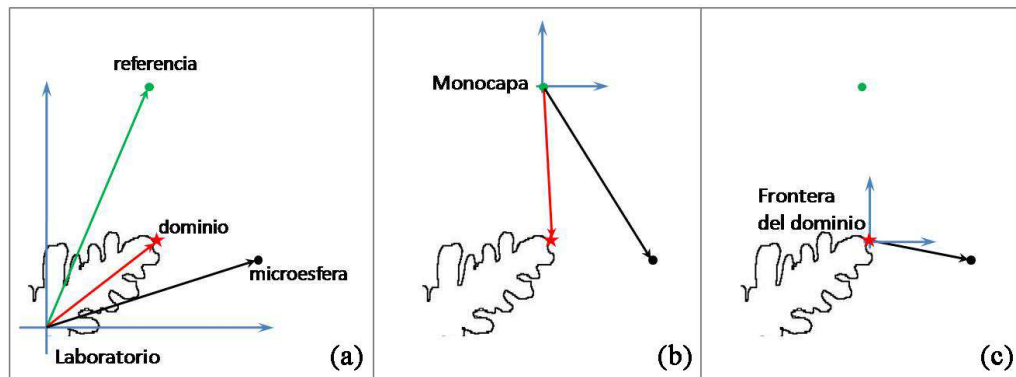


FIGURA 6.11: (a) Sistema de referencia del laboratorio, desde donde se miden las posiciones de la microesfera que se acerca al dominio (negro), de la microesfera de referencia (verde) y del punto del dominio donde se pega la microesfera (rojo), (b) sistema de referencia de la monocapa desde donde se miden las coordenadas de la microesfera acercándose al dominio y del dominio, (c) sistema de referencia pegado a la frontera del dominio en crecimiento, desde donde solamente se miden las posiciones de la microesfera que se aproxima al mismo.

Las coordenadas medidas desde el sistema de referencia del laboratorio se obtienen inmediatamente de las imágenes digitalizadas de MAB, y para calcular las posiciones desde los otros dos sistemas de referencia se utilizaron transformaciones Galileanas elementales. En las figuras 6.12

²Para esto se utilizó un programa en MATLAB 2007b que permite recorrer todo el video cuadro por cuadro, cada 1/25 s, y a la vez permite obtener coordenadas de cualquier punto sobre la imagen.

y 6.13 se muestran ejemplos del acercamiento de microesferas desde el sistema de referencia pegado a la frontera del dominio para monocapas de ácido nervónico y en las figuras 6.14 y 6.15 para monocapas de etil palmitato. En los recuadros se muestra la misma información vista desde el sistema de referencia de la monocapa. Para todas las posiciones, se incluye la componente de la velocidad en dirección del origen instantáneo del sistema de referencia pegado a la frontera del dominio. Los experimentos representados por las gráficas de la figura 6.13 fueron realizados utilizando microesferas de Silicio funcionalizadas con OTS como se describió en la sección 4.5. El resto de los experimentos se realizaron con microesferas hidrofobizadas únicamente con cloroformo.

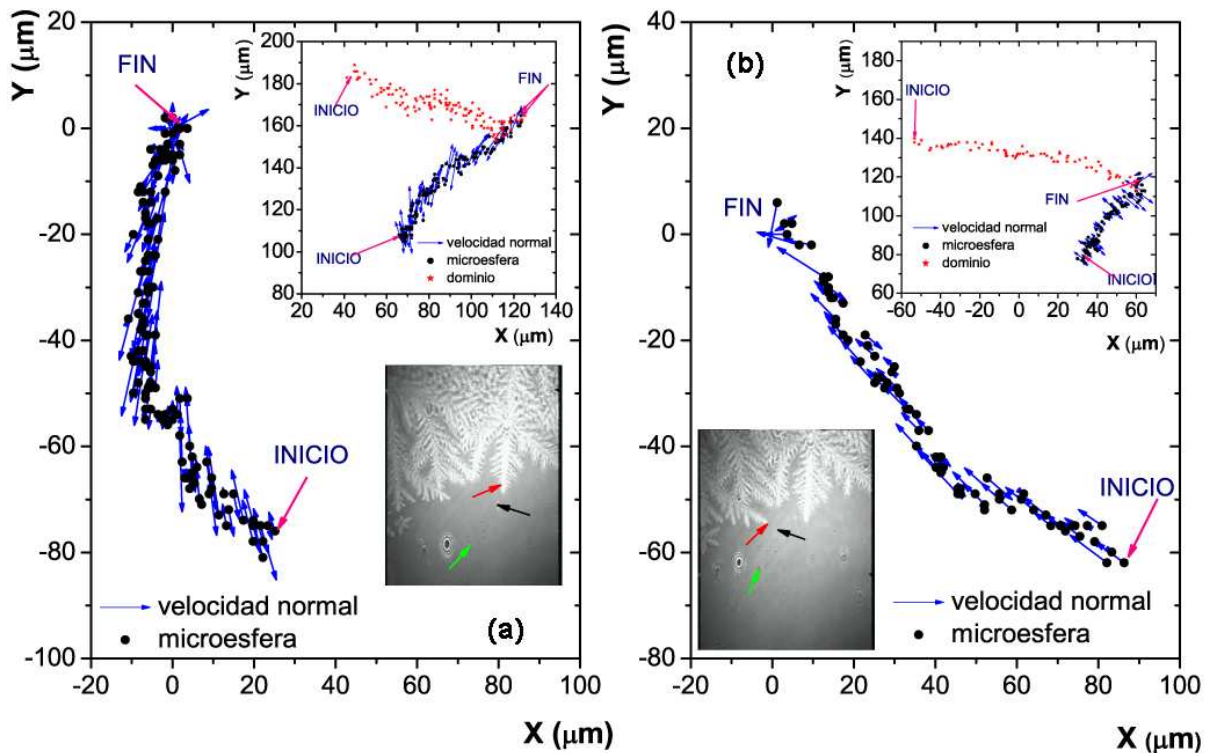


FIGURA 6.12: Posiciones de microesferas al transcurrir el tiempo en monocapas de ácido nervónico: (a) y (b) paso de tiempo $3/25$ s, $T = 23.1$ °C, $\Pi = 8.6$ mN/m, todas observadas desde el sistema de referencia en la frontera del dominio durante una compresión continua a ~ 5.5 cm^2/min . Recuadros: aproximación de la microesfera desde el sistema de referencia de la monocapa definido por las microesferas señaladas por flechas verdes. Las posiciones de las microesferas se representan con puntos negros y el punto en el dominio donde quedará atrapada la microesfera con estrellas rojas. Las flechas azules indican la componente de la velocidad en dirección del origen instantáneo del sistema de referencia pegado al dominio.

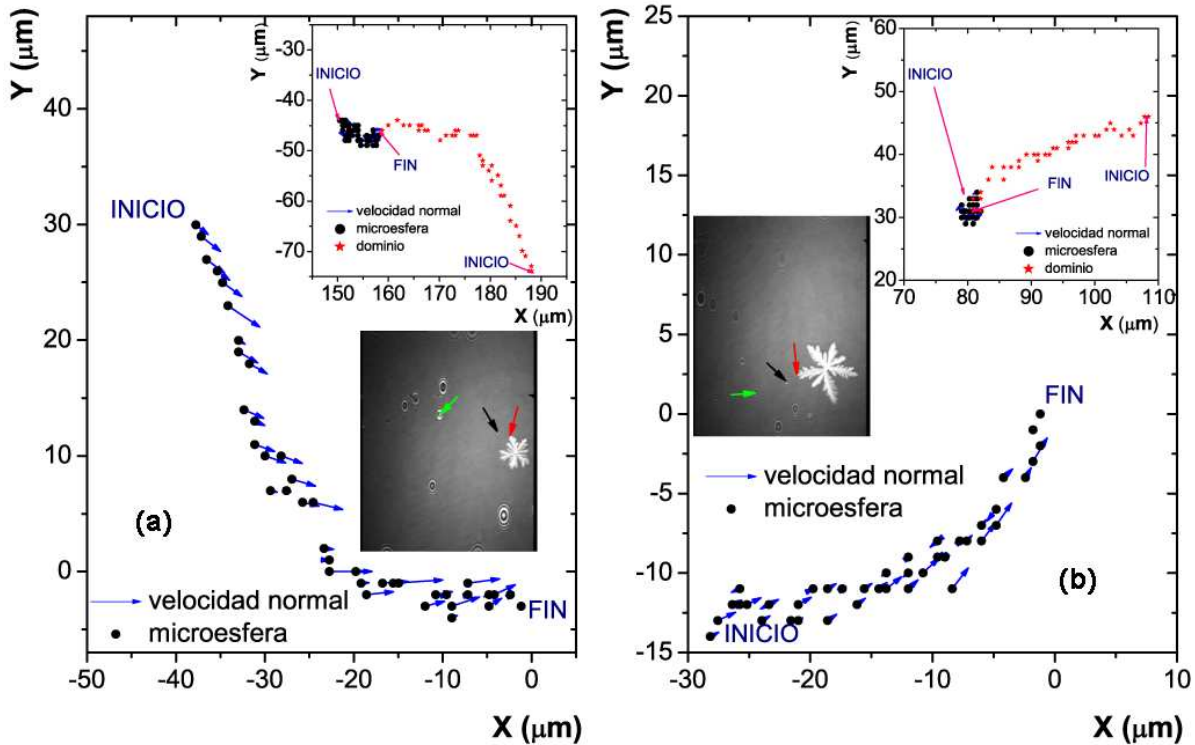


FIGURA 6.13: Posiciones de microesferas funcionalizadas con OTS al transcurrir el tiempo en monocapas de ácido nervónico: (a) $2/25$ s, $T = 23.3$ °C, $\Pi = 5.4$ mN/m, y (b) $3/25$ s, $T = 23.7$ °C, $\Pi = 6.3$ mN/m, todas observadas desde el sistema de referencia en la frontera del dominio durante una compresión continua a ~ 5.5 cm^2/min . Recuadros: aproximación de la microesfera desde el sistema de referencia de la monocapa definido por las microesferas señaladas por flechas verdes. Las posiciones de las microesferas se representan con puntos negros y el punto en el dominio donde quedará atrapada la microesfera con estrellas rojas. Las flechas azules indican la componente de la velocidad en dirección del origen instantáneo del sistema de referencia pegado al dominio.

Lejos de los dominios, las microesferas se encuentran en movimiento Browniano, que claramente se superpone al arrastre dirigido hacia los dominios. La rapidez promedio en ese caso es de $\sim 25 \pm 2$ $\mu\text{m/s}$ para ácido nervónico y de $\sim 23 \pm 5$ $\mu\text{m/s}$ para etil palmitato. Cuando una microesfera se encuentra cerca de un dominio, a una distancia de separación de aproximadamente 29 ± 3 μm para ácido nervónico y de 17 ± 1 μm para etil palmitato, usualmente se observa una pequeña desviación en la dirección de aproximación de la microesfera al dominio. Parecería como si el punto en el borde del dominio donde la microesfera quedará atrapada arrastrara a la misma hacia él. Esto puede verse como un cambio en la dirección de aproximación en el sistema

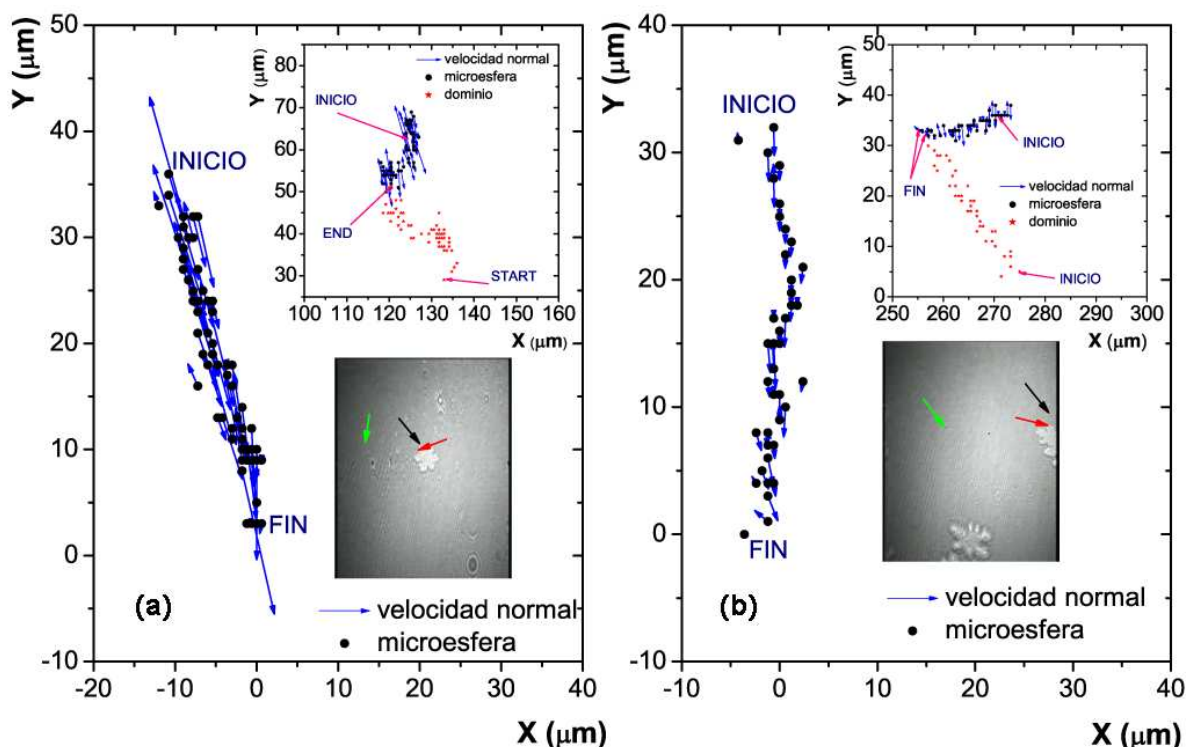


FIGURA 6.14: Posiciones de microesferas al transcurrir el tiempo en monocapas de etil palmítico: $T = 21.0 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Pi = 8.6 \text{ mN/m}$ paso de tiempo (a) $1/25 \text{ s}$, (b) $2/25 \text{ s}$, todas observadas desde el sistema de referencia en la frontera del dominio durante una compresión continua a $\sim 6 \text{ cm}^2/\text{min}$. Recuadros: aproximación de la microesfera desde el sistema de referencia de la monocapa definido por las microesferas señaladas por flechas verdes. Las posiciones de las microesferas se representan con puntos negros y el punto en el dominio donde quedará atrapada la microesfera con estrellas rojas. Las flechas azules indican la componente de la velocidad en dirección del origen instantáneo del sistema de referencia pegado al dominio.

de referencia de la monocapa, o como un cambio en la dirección de los vectores de velocidad desde el sistema de referencia pegado a la frontera del dominio. Sin embargo, la rapidez de las microesferas no cambia significativamente cuando están cerca de los dominios, pues alcanzan una rapidez promedio de $24 \pm 2 \text{ } \mu\text{m/s}$ para ácido nervónico y de $22 \pm 4 \text{ } \mu\text{m/s}$ para etil palmítico. En promedio, la rapidez de las microesferas cuando se aproximan a los dominios es la misma que cuando están lejos de estos.

En los experimentos realizados con microesferas funcionalizadas con OTS en monocapas de ácido nervónico se midieron velocidades muy similares a las medidas con microesferas hidrofobizadas únicamente con cloroformo. En la tabla 6.3 se listan las rapidezces promedio relevantes

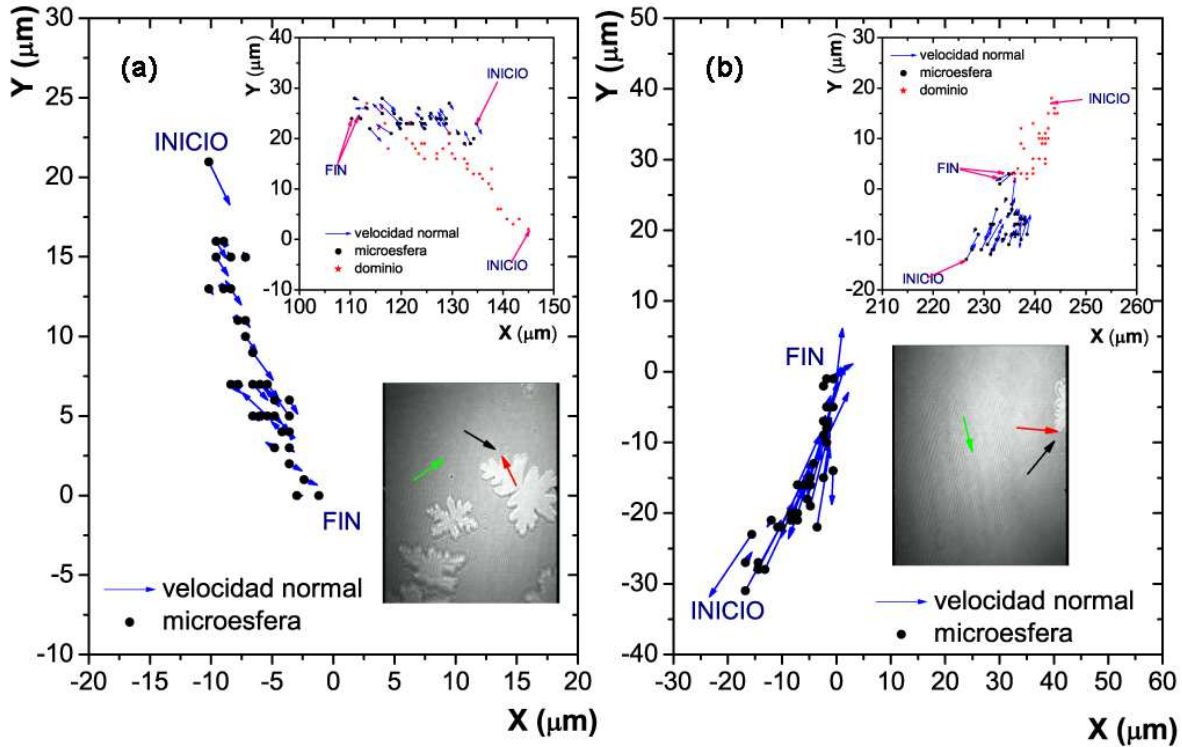


FIGURA 6.15: Posiciones de microesferas al transcurrir el tiempo en monocapas de etil palmítico: $T = 21.0 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Pi = 8.6 \text{ mN/m}$ paso de tiempo (a) $3/25 \text{ s}$ y (b) $1/25 \text{ s}$, todas observadas desde el sistema de referencia en la frontera del dominio durante una compresión continua a $\sim 6 \text{ cm}^2/\text{min}$. Recuadros: aproximación de la microesfera desde el sistema de referencia de la monocapa definido por las microesferas señaladas por flechas verdes. Las posiciones de las microesferas se representan con puntos negros y el punto en el dominio donde quedará atrapada la microesfera con estrellas rojas. Las flechas azules indican la componente de la velocidad en dirección del origen instantáneo del sistema de referencia pegado al dominio.

de todos los experimentos medidas desde el sistema de referencia pegado a la frontera del dominio en crecimiento. En la tabla, la *rapidez lejana* es la rapidez que tienen las microesferas antes de desviarse de su trayectoria en dirección al dominio, mientras que la *rapidez cercana* es la rapidez en regiones cercanas al dominio. La *distancia de interacción* es la distancia a partir de la cual las microesferas se desvían de su trayectoria dirigiéndose hacia el punto del dominio donde después se quedan adheridas. Se muestra también la *velocidad de crecimiento* del dominio, que es la única cantidad medida desde el sistema de referencia de la monocapa.

Una observación interesante es que cuando una microesfera y la punta de un dominio se aproximan, si no lo hacen en una colisión de frente, las microesferas se desvían lateralmente de su

TABLA 6.3: Rapideces relevantes promedio en experimentos con trazadores de flujo

Monocapa	Rapidez lejana ($\mu\text{m/s}$)	Rapidez cercana ($\mu\text{m/s}$)	Distancia de interacción (μm)	Rapidez de crecimiento ($\mu\text{m/s}$)
Ácido nervónico + Si	25 ± 2	24 ± 2	29 ± 3	30 ± 2
Ácido nervónico + Si (OTS)	12 ± 2	12 ± 2	15 ± 2	15 ± 2
Etil palmitato + Si	23 ± 5	22 ± 4	17 ± 1	37 ± 6

trayectoria para alcanzar la punta, lo que parecería indicar la existencia de flujos transversales a las puntas de los dominios. Este cambio en las trayectorias no se relaciona con campos eléctricos, como se discutió al inicio de esta sección. El arrastre revelado por las microesferas trazadoras es difícilmente compatible con la región difusiva debida a un perfil de densidad alrededor de los dominios. Si existe una caída en la concentración de anfifilos en esa región, probablemente sea imperceptible para una microesfera Browniana de $2.47 \mu\text{m}$ de diámetro como para que ésta modifique su movimiento aleatorio. El perfil de concentración prácticamente no afectaría la inmersión de las microesferas y, como consecuencia, un cambio en la fuerza de arrastre no sería notado para estas microesferas Brownianas. Sin embargo, como se discutirá en la siguiente sección, estos resultados parecen ser evidencia del flujo de Marangoni.

6.3. Perfil de velocidades de flujo hidrodinámico

Con los experimentos presentados en la sección 6.2 se obtuvo una evidencia del flujo de Marangoni, es decir, del flujo de la subfase generado por gradientes en la tensión superficial relacionados con el gradiente de concentración a lo largo de la monocapa en las proximidades de los dominios. Una microesfera parcialmente sumergida en la subfase seguirá principalmente el flujo convectivo (Marangoni) del fluido donde se encuentra inmersa. Lo anterior indica que la teoría formulada por R. Bruinsma *et al.* [4] puede ser utilizada para describir el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir. Para visualizar mejor la conexión entre esta teoría y los experimentos aquí presentados se estudiará la solución de la velocidad del flujo encontrada por Bruinsma *et al.* dada por la ecuación (3.14). Dicha ecuación representa la velocidad del flujo en el estado estacionario vista desde el sistema de referencia pegado a la frontera del dominio en crecimiento, considerando una frontera infinita plana LE/LC a lo largo del eje z . El eje y va a lo largo de la normal a la intercara aire/agua apuntando hacia la subfase y el eje x es normal a la frontera LE/LC hacia la fase LE, como se vio en la figura 3.1. Las condiciones a la frontera están dadas por las ecuaciones (3.10), (3.11) y (3.12).

La figura 6.16 muestra la componente de la velocidad $v_x(x, y, z)$ como función de x ob-

servada desde el sistema de referencia pegado a la intercara del dominio en crecimiento para diferentes profundidades en dirección y . La velocidad asintótica del flujo superficial desde el sistema de referencia del laboratorio es U , y se relaciona con la velocidad asintótica desde el sistema de referencia pegado al dominio V por la ecuación $U = V - V_s$, donde V_s es la velocidad de crecimiento del dominio, como también se vio en el capítulo 3.

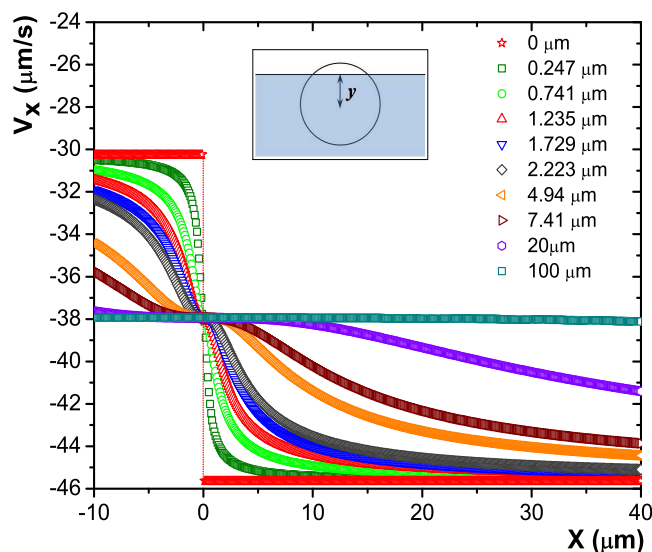


FIGURA 6.16: Gráfica de $v_x(x, y, z)$ como función de x dada por la ecuación (3.14) para diferentes distancias de hundimiento de las microesferas. Esta distancia de hundimiento y se mide desde el centro de la esfera hasta la intercara aire/agua, como se ve en el recuadro.

Como puede verse en la figura 6.16, a la derecha de la frontera LE/LC ($x > 0$) y para hundimientos pequeños, la velocidad del flujo es aproximadamente paralela a la superficie e igual a $-V$. Esta velocidad se va incrementando gradualmente en las cercanías de la frontera del dominio. Para $x < 0$ y distancias y de hundimiento pequeñas, es decir, debajo de la fase LC, la magnitud de la velocidad del flujo se aproxima a la velocidad de crecimiento V_s . Por lo anterior, una partícula parcialmente sumergida presentará movimiento Browniano con un arrastre constante debido al flujo generado debajo de la monocapa de Langmuir por efecto Marangoni.

Para una microesfera cuyo centro se encuentra aproximadamente a $0.9 \mu\text{m}$ por debajo de la monocapa, como es el caso de las microesferas utilizadas en los experimentos descritos en la sección 6.2, el arrastre de la microesfera será constante hasta una distancia de aproximadamente $20 \mu\text{m}$ de la frontera del dominio en crecimiento. Para distancias menores, la microesfera irá disminuyendo muy poco su velocidad hasta detenerse al chocar con el dominio LC, dado que la microesfera es una protuberancia en la intercara aire/agua. Todos estos eventos fueron obser-

vados en los experimentos descritos en la sección 6.2. No obstante, es importante notar que el cálculo del campo de velocidades como se describió en el capítulo 3 fue realizado para el caso de una frontera LE/LC plana e infinita, mientras que en los experimentos aquí descritos los dominios presentan fronteras irregulares, con puntas y dedos. Sin embargo, las velocidades de aproximación dadas por el modelo son cercanas a las velocidades de aproximación medidas en los experimentos. En la tabla 6.4 puede verse la comparación entre las velocidades esperadas de acuerdo al modelo de Bruinsma *et al.* [4] y las medidas en los experimentos con los trazadores de flujo hidrofobizados con cloroformo en experimentos con monocapas de ácido nervónico.

TABLA 6.4: *Velocidades superficiales en monocapas de ácido nervónico*

	V ($\mu\text{m/s}$)	V_s ($\mu\text{m/s}$)	U ($\mu\text{m/s}$)
Modelo	10	30	20
Experimento	25 ± 2	30 ± 2	15 ± 1

En la figura 6.17 se muestra la versión adimensional de la gráfica 6.16. Se definió una velocidad adimensional $v_x^* = v_x/V_s$, donde v_x es la velocidad representada en la figura 6.16 y V_s , como se ha mencionado, es la velocidad de crecimiento del dominio. Las diferentes distancias de hundimiento, y , son fracciones del diámetro de la microesfera ($D = 2.47 \mu\text{m}$). La variable x no se adimensionalizó debido a que en esta coordenada no se cuenta con alguna escala característica del sistema.

Como se discutió en el capítulo 3, después de realizar un análisis de estabilidad en los dos casos límite para el producto $q\zeta$, se revela la existencia de flujos transversales a las puntas de los dominios como se observa en los experimentos aquí presentados.

6.4. **Discusión: Formación de patrones en monocapas de Langmuir**

En trabajos anteriores [5, 6, 47] se mostró que el modelo difusivo descrito en la sección 3.3 que propone la existencia de una zona difusiva, con la ecuación (3.24) y las condiciones a la frontera dadas por las ecuaciones (3.22) y (3.25), explica exitosamente la formación de patrones y la evolución morfológica observada en monocapas de Langmuir. Con los resultados mostrados hasta este momento, parecería haberse perdido la validez de este modelo, y también parecería haberse perdido la conexión con el diagrama morfológico con distintas estructuras morfológicas encontrado por Müller-Krumbhaar *et al.* [3] y que se ilustra en la figura 2.5, donde los parámetros de control, que son el sobreenfriamiento Δ y la anisotropía ϵ , determinan las transiciones entre dichas estructuras. En esta sección se determinará en que condiciones la ecuación bidimen-

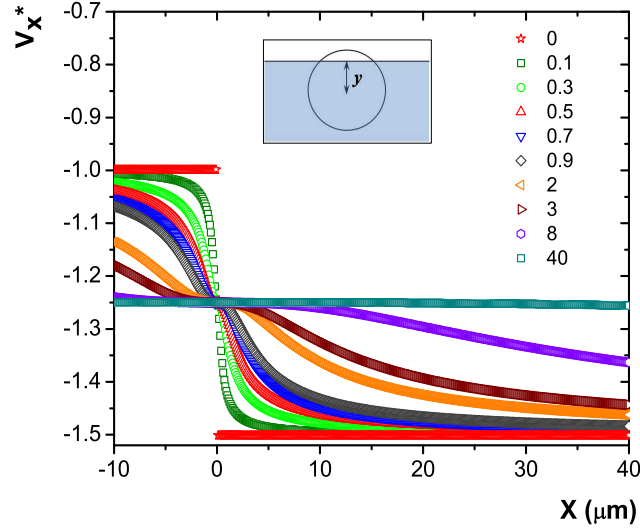


FIGURA 6.17: Gráfica de $v_x^* = v_x(x, y, z)/V_s$ como función de x dada por la ecuación (3.14) para diferentes distancias de hundimiento de las microesferas. Las distancias de hundimiento son fracciones del diámetro de la microesfera.

sional de Stokes (3.7) puede recuperar la visión dada por el modelo difusivo relacionada con la formación de patrones y el diagrama morfológico mencionado.

En el modelo planteado por R. Bruinsma *et al.* [4], es posible introducir la solución para la velocidad del flujo dada por la ecuación (3.14) en la ecuación hidrodinámica (3.7), obteniendo la expresión

$$\left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \vec{\nabla}_{\perp} c = \frac{2U\eta}{\pi x} \hat{x}, \quad (6.18)$$

y utilizando la igualdad

$$\left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \vec{\nabla}_{\perp} c = \vec{\nabla}_{\perp} \Pi, \quad (6.19)$$

la ecuación 6.18 se puede reescribir como

$$\vec{\nabla}_{\perp} \Pi = \frac{2U\eta}{\pi x} \hat{x}. \quad (6.20)$$

Aplicando el operador $\vec{\nabla}_{\perp} \cdot$ en ambos lados de la ecuación (6.20) se obtiene

$$\vec{\nabla}_{\perp}^2 \Pi = -\frac{2U\eta}{\pi x^2}. \quad (6.21)$$

Para saber si alguno de los dos términos de la ecuación (6.21) puede despreciarse, es necesario hacer un análisis dimensional de la misma definiendo las siguientes variables adimensionales

$$\Pi^* = \frac{\Pi}{\Pi_c}, \quad x^* = \frac{x}{L}, \quad z^* = \frac{z}{L}, \quad (6.22)$$

donde Π_c y L son la presión superficial y la longitud características del sistema. Sustituyendo las variables dadas por (6.22) en la ecuación (6.21) se puede obtener

$$\Pi_c \left(\vec{\nabla}_{\perp}^{*2} \Pi \right) = -\frac{2U\eta}{\pi} \left(\frac{1}{x^{*2}} \right). \quad (6.23)$$

Las cantidades entre paréntesis en ambos lados de la ecuación (6.23) son adimensionales. Un valor característico de la presión superficial es del orden de 10 mN/m, y de acuerdo a la tabla 6.4 U tiene un valor del orden de 20 μ m/s. Por lo anterior, el término de la derecha de la ecuación (6.22) puede despreciarse ya que el término adimensional $2U\eta/\pi\Pi_c$ es del orden de 10^{-6} . Por lo tanto, la ecuación (6.21) se puede reescribir como

$$\vec{\nabla}_{\perp}^2 \Pi \approx 0. \quad (6.24)$$

Ahora, es posible expresar la ecuación (6.24) en términos de la concentración:

$$\vec{\nabla}_{\perp} \cdot \vec{\nabla}_{\perp} \Pi = \vec{\nabla}_{\perp} \cdot \left(\left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \vec{\nabla}_{\perp} c \right) = \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \vec{\nabla}_{\perp}^2 c + \vec{\nabla}_{\perp} c \cdot \vec{\nabla}_{\perp} \left| \frac{d\Pi}{dc} \right|. \quad (6.25)$$

Se puede escribir

$$\vec{\nabla}_{\perp} \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| = \left| \frac{d^2\Pi}{dc^2} \right| \vec{\nabla}_{\perp} c, \quad (6.26)$$

con lo que la última igualdad de la ecuación (6.25) se puede escribir como

$$\vec{\nabla}_{\perp} \cdot \vec{\nabla}_{\perp} \Pi = \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \vec{\nabla}_{\perp}^2 c + \left(\vec{\nabla}_{\perp} c \cdot \vec{\nabla}_{\perp} c \right) \left| \frac{d^2\Pi}{dc^2} \right|. \quad (6.27)$$

A primer orden en los gradientes de c , y considerando la ecuación (6.24), se obtiene

$$\vec{\nabla}_{\perp}^2 c = 0. \quad (6.28)$$

Ahora, es posible también escribir la ecuación (6.28) en términos del potencial químico μ mediante la expresión

$$\vec{\nabla}_{\perp} c = \frac{dc}{d\mu} \vec{\nabla}_{\perp} \mu, \quad (6.29)$$

y a primer orden en los gradientes de μ se obtiene que

$$\vec{\nabla}_{\perp}^2 \mu = 0, \quad (6.30)$$

es decir, se ha recuperado la ecuación (3.24).

De lo anterior se concluye que la ecuación (6.30) junto con las condiciones a la frontera dadas por las ecuaciones (3.22) y (3.25) siguen siendo las ecuaciones básicas que describen la física que sigue el sistema para formar patrones. Es importante mencionar que la ecuación (6.30) es la misma que se obtiene con el modelo difusivo para explicar la formación de patrones en monocapas. Sin embargo, como se pudo ver, es posible recuperar esta ecuación utilizando la teoría dada por el modelo hidrodinámico de R. Bruinsma *et al.* [4] sin que la difusión juegue un papel importante.

Una implicación importante de este resultado es que, al obtener la ecuación (6.30), se recupera inmediatamente el diagrama morfológico que Müller-Krumbhaar y colaboradores [3] obtienen con un modelo difusivo. Esto explica las transiciones morfológicas que se mostraron en el capítulo 5, donde al variar el parámetro de sobresaturación mediante los saltos de presión, se observó la transición morfológica de algas fractales hacia dendritas fractales al incrementar dicho parámetro.

Otra manera de probar que la difusión no juega un papel importante en el crecimiento de dominios es la siguiente: considérese nuevamente, por simplicidad, el caso de una frontera plana LE/LC a lo largo del eje z , donde en el estado estacionario la intercara es una línea recta y el perfil de concentración $c(x)$ depende solamente de la coordenada x . Bajo estas condiciones, la componente tangencial z del flujo se hace cero, y la corriente de tensioactivos va estrictamente a lo largo de la dirección x . Esto quiere decir que la corriente de anfifilos J se puede escribir como en la ecuación (A.2), como se discute en el apéndice A. Aplicando la condición de conservación de masa expresada en la ecuación (A.3) se obtiene

$$v_x(x, y = 0, z) \frac{dc(x)}{dx} + c(x) \frac{dv_x(x, y = 0, z)}{dx} - D \frac{d^2c(x)}{dx^2} = 0. \quad (6.31)$$

Por otra parte, de la ecuación (3.14) se obtiene que $v_x(x, y = 0, z) = -V$ y que

$$\frac{dv_x(x, y = 0, z)}{dx} = 0, \quad (6.32)$$

por lo que la ecuación (6.31) se escribe como

$$\frac{d^2c(x)}{dx^2} + \frac{V}{D} \frac{dc(x)}{dx} = 0. \quad (6.33)$$

Ahora, considerando que en el sistema de referencia pegado a la frontera del dominio, la

corriente de tensioactivos, en infinito, debe estar dada por $J = -Vc_\infty$, donde c_∞ es la concentración asintótica de anfifilos y V su velocidad, siguiendo la misma notación que en el capítulo 3. Por otra parte, en la frontera LE/LC la corriente es $J = -V_s(c_s - c_0)$, donde V_s es la velocidad de crecimiento del dominio y c_s y c_0 las concentraciones de anfifilos en las fases LC y LE, respectivamente. Como la corriente debe ser constante, por lo discutido en la sección 3.2.1 se tiene que

$$V_s = \frac{c_\infty}{c_s - c_0} V, \quad (6.34)$$

con lo que podemos definir una *longitud difusiva* como

$$l = \frac{2Dc_\infty}{V_s(c_s - c_0)}, \quad (6.35)$$

para escribir la ecuación (6.36) como

$$\frac{d^2c(x)}{dx^2} + \frac{2}{l} \frac{dc(x)}{dx} = 0, \quad (6.36)$$

que es una ecuación similar a la ecuación de difusión en el estado estacionario en el modelo de Mullins-Sekerka [14, 15].

El parámetro l puede estimarse a partir de los experimentos aquí presentados, dado que se conocen las concentraciones c_∞ , c_0 y c_s a partir de las isothermas de compresión de las monocapas de ácido nervónico. Adicionalmente, la difusión de anfifilos D resulta ser del orden de 10^{-11} m²/s de acuerdo con las referencias [65, 66, 73, 74, 75]. Con este dato se obtiene un valor de l de aproximadamente $1 \mu\text{m}$, por lo tanto, la longitud de difusión es muy estrecha y está por debajo del límite de resolución de los experimentos aquí presentados.

CONCLUSIONES

Las monocapas de Langmuir formadas en la intercara aire/agua exhiben dominios con una amplia variedad de estructuras morfológicas en experimentos fuera de equilibrio. Una forma de llevar a la monocapa a un estado fuera de equilibrio es mediante un proceso de compresión abrupta, lo que permite la sobresaturación de la misma. Bajo estas circunstancias, se observa la formación de patrones en dominios de fases de líquido condensado (LC) que crecen a expensas de fases metaestables de líquido expandido (LE). El estudio de monocapas de Langmuir utilizando técnicas de observación directa, como la microscopía de ángulo de Brewster, durante la compresión de las mismas proporciona información directa sobre los cambios que ocurren durante el crecimiento de dominios en procesos fuera de equilibrio.

Mediante la primer serie de experimentos de esta tesis se obtuvo una caracterización de la monocapa de ácido nervónico que permitió establecer bajo qué condiciones experimentales se observa la transición de fase de LE a LC. Esta caracterización se logró con isotermas y con las observaciones obtenidas con un microscopio de ángulo de Brewster. El rango de temperaturas a las cuales se observa esa transición de fase va desde los 20.5 hasta los 28.2 °C. Con la información obtenida en esta primer serie de experimentos, se realizó un estudio morfológico de tres distintas monocapas, ácido nervónico, etil palmitato y dioctadecilamina, en experimentos fuera de equilibrio comprimiendo abruptamente las monocapas para sobresaturarlas. Con estos experimentos se encontró que para niveles bajos de sobresaturación, aplicando saltos de presión de entre 1 y 3 mN/m, los dominios crecen formando estructuras fractales con bifurcación en la punta y en las cuales aparentemente no se observa un orden orientacional. Cuando la sobresaturación se incrementa, hasta los 4 mN/m, ocurre una transición morfológica que va de bifurcación en la punta y que evoluciona hacia ramificaciones laterales donde se observa un claro orden orientacional. Después de la transición, las estructuras crecen formando dendritas fractales. Para determinar que las estructuras observadas son fractales se midió la dimensión de Hausdorff, que resultó tener valores de entre 1.3 y 1.6 en todas las monocapas estudiadas y para las dos morfologías: de bifurcación en la punta y de ramificaciones laterales. De acuerdo a estos experimentos, es posible situar la transición morfológica observada en una región bien definida del diagrama morfológico planteado por Müller-Krumbhaar y colaboradores. Por consiguiente, se deduce también que este diagrama, que es planteado a partir de un modelo difusivo y donde la ecuación básica es una ecuación tipo Laplace para el potencial químico, es válido también para monocapas de Langmuir.

En la literatura se encontró que existen dos modelos teóricos que explican la inestabilidad

que da lugar a la formación de patrones en monocapas de Langmuir por mecanismos diferentes: el modelo de Bruinsma y colaboradores que establece que los patrones se forman por *efecto Marangoni* regido por una ecuación bidimensional de Stokes, y el modelo de Flores y colaboradores, que explica que la formación de patrones se debe a un *efecto difusivo* donde la ecuación básica es una ecuación tipo Laplace para el potencial químico. Con la finalidad de confrontar los dos modelos, se planteó una serie de experimentos utilizando trazadores de flujo hidrodinámicos para observar los flujos generados durante el crecimiento de dominios en monocapas. Primero, se observó la interacción de dominios en equilibrio con microesferas de silicio, con la finalidad de verificar si dichas partículas interactúan de alguna manera con el momento dipolar eléctrico de los dominios. Se encontró que no existe una interacción evidente entre éstos a distancias mayores a los $5 \mu\text{m}$. No pudo determinarse si las partículas y los dominios interactúan a distancias menores debido al límite de resolución del microscopio de ángulo de Brewster. Sin embargo, para los experimentos aquí presentados se concluye que las microesferas no poseen una carga eléctrica importante con la que pudieran ser atraídas o repelidas por el dominio. Esta característica de las microesferas indica que son buenos trazadores de flujo para realizar los experimentos centrales de esta tesis.

Una vez seleccionadas las microesferas de silicio como trazadores de flujo se emplearon las técnicas experimentales propuestas por el grupo de F. Rondelez, junto con el sustento teórico de Th. M. Fischer, para medir los coeficientes de difusión de las microesferas de silicio atrapadas en una monocapa en fase LE y las viscosidades superficiales de dos monocapas: ácido nervónico y etil palmitato. Con estas mediciones fue posible determinar el valor de los parámetros requeridos en la teoría de R. Bruinsma para definir si las monocapas bajo estudio se encuentran comprendidas en los regímenes de validez mencionados en dicha teoría. Se encontró que, en el estado estacionario, el término dominante en la ecuación bidimensional de Stokes es el que corresponde a la viscosidad volumétrica de la subfase, pero el término correspondiente a la viscosidad superficial no puede ser despreciado.

Por otra parte, se realizaron experimentos con trazadores de flujo en presencia de dominios en crecimiento, con los que fue posible medir las distintas velocidades del flujo involucrado en la formación de patrones. Estos experimentos muestran que existe un importante flujo de Marangoni durante el crecimiento de los dominios, lo que requirió el planteamiento de un nuevo modelo. En el modelo que se propone en esta tesis, y que es una de las contribuciones más importantes, se establece que la ecuación bidimensional de Stokes planteada por el modelo de Bruinsma y colaboradores describe la formación de patrones en monocapas de Langmuir, pero de acuerdo a todos los parámetros experimentales que se midieron en este trabajo, esta ecuación se puede reducir a la una ecuación tipo Laplace en el potencial químico, con las condiciones a la frontera correspondientes. Por lo tanto, se concluye que esta última ecuación es la que rige la formación de patrones en monocapas de Langmuir. Sin embargo, a diferencia del modelo planteado por Flores y colaboradores, la física que está detrás de este mecanismo de inestabilidad no es un efecto difusivo. Esto es una nueva inestabilidad que tiene como consecuencia la formación de patrones, donde el efecto Marangoni es un factor clave. Las ecuaciones que rigen la formación

de patrones en monocapas de Langmuir son las mismas utilizadas por Müller-Krumbhaar y sus colaboradores para construir analíticamente un diagrama de fase morfológico, donde incluyen en la ecuación de Gibbs-Thomson un parámetro de sobresaturación de la fase metaestable y un parámetro de anisotropía de la intercara que separa las dos fases. Por lo tanto, un diagrama morfológico idéntico tendría que ser consecuencia de esta nueva inestabilidad para monocapas de Langmuir, con regiones de diferentes estructuras morfológicas y líneas indicando transiciones entre ellas, distinguiéndose las estructuras compactas de las fractales, así como las de bifurcación en la punta de las de ramificación lateral. Los experimentos aquí mostrados están en completo acuerdo con este diagrama.

Con todo lo anterior se concluye que el mecanismo que explica la formación de patrones es el efecto Marangoni, donde la subfase juega un papel predominante. Por esta razón, es necesario asentar que las monocapas de Langmuir no deben ser consideradas como sistemas bidimensionales aislados, dado que su comportamiento está fuertemente regido por los fenómenos de advección que ocurren en la subfase.

Una posible extensión de este trabajo es el desarrollo de experimentos en monocapas de Langmuir de sistemas bicomponentes utilizando las mismas técnicas con trazadores hidrodinámicos desarrolladas en este trabajo. Estos experimentos podrían estar orientados a estudiar la inestabilidad que se genera durante el crecimiento de dominios en dichos sistemas, en los cuales se piensa que domina un efecto difusivo.

Por otra parte, también se desarrolló una técnica que permite capturar dominios de fases condensadas en monocapas de Langmuir, basada en pinzas ópticas, utilizando una palangana de Langmuir y microscopio de ángulo de Brewster. Con esta técnica se logró atrapar dominios con tamaños de aproximadamente $20 - 30 \mu\text{m}$. Para dominios mayores la pinza no parece ser lo suficientemente fuerte. Se observó que la interacción entre dominios dificulta la manipulación de estos y, por esta razón, se concluye que la utilización de pinzas ópticas no es recomendable para el estudio de crecimiento de dominios y formación de patrones en las monocapas utilizadas.

Como trabajo futuro en este tema, se deben pensar en ciertas mejoras para la utilización de pinzas ópticas, por ejemplo, preparar monocapas que formen dominios de menor tamaño que el ácido nervónico, o microesferas mayores a las $2.47 \mu\text{m}$ de diámetro para hacer más eficiente la pinza. Una vez que logren atraparse dominios con relativa facilidad se puede pensar en otras aplicaciones interesantes que podría tener esta técnica, como por ejemplo, mediciones de viscosidad en monocapas, estudio de interacciones dipolares entre dominios, o, inclusive, estudio de interacciones entre partículas coloidales en la intercara aire/agua.

REGÍMENES DE VISCOSIDAD EN EL MODELO HIDRODINÁMICO

En este apéndice se presentan los detalles de los cálculos teóricos de los dos regímenes mencionados en el capítulo 3 que fueron desarrollados originalmente por R. Bruinsma *et al.* en la referencia [4]. En la primer sección se detalla el régimen de viscosidad volumétrica dominante, donde $q\zeta \ll 1$ y en la segunda sección se discute el caso opuesto en el que la viscosidad superficial es dominante y $q\zeta \gg 1$. En ambos casos se discute primero el crecimiento en estado estacionario de una frontera LE/LC y posteriormente se realiza el análisis de estabilidad lineal de esta frontera frente a una perturbación periódica infinitesimal.

A.1. Regimen de viscosidad volumétrica dominante: crecimiento en estado estacionario

Si se hace la suposición de que las dimensiones características tanto de los dominios LC como de los dedos son grandes comparados con ζ , es decir $q\zeta \ll 1$, entonces el sistema se encuentra en el regimen de viscosidad volumétrica dominante. En este caso, la ecuación (3.7) se reduce a

$$\eta \partial_y \vec{v}(x, y = 0, z) \cong \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \vec{\nabla}_\perp c(x, z). \quad (\text{A.1})$$

Bajo condiciones de crecimiento estacionarias, la intercara LE/LC es una línea recta sobre el eje z y el perfil de concentración $c(x)$ depende solamente de la coordenada x . La componente tangencial z de la velocidad de flujo también se hace cero, de manera que la corriente de anfilos en la fase LE dada por la ecuación (3.1) puede escribirse únicamente en la dirección x ,

$$J = c(x)v_x(x, y = 0) - D \frac{dc(x)}{dx}. \quad (\text{A.2})$$

También es necesario considerar que bajo condiciones estacionarias la conservación de masa impone la condición de que

$$\vec{\nabla}_\perp \cdot \vec{J} = 0, \quad (\text{A.3})$$

de manera que J es una constante independiente de x . La velocidad del flujo a lo largo del eje x y el gradiente de concentración están conectados por

$$\eta \partial_y v_x(x, y = 0) \cong \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \frac{dc(x)}{dx}. \quad (\text{A.4})$$

Combinando las ecuaciones (A.2) y (A.4) se obtiene

$$J \cong c(x)v_x(x, y = 0) - c_\infty \xi \partial_y v_x(x, y = 0), \quad (\text{A.5})$$

donde ξ se define como

$$\xi = D\eta \left(c_\infty \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \right)^{-1},$$

que resulta ser otra longitud característica importante y que permite distinguir la diferencia entre el fenómeno difusivo y el advectivo. El transporte es advectivo cuando la velocidad de flujo varía en escalas de longitud que son grandes comparadas con ξ . En el caso opuesto el transporte es difusivo.

A partir de la ecuación de conservación (A.5), se puede notar que cualquier variación espacial de la velocidad superficial del flujo requiere necesariamente una compensación difusiva del transporte de masa de las moléculas anfifílicas. Comparando la corriente difusiva y la advectiva en la ecuación (A.5), se puede ver que el ancho de la “zona difusiva” es del orden de la escala de longitud ξ , que debe de ser comparada con las teorías tipo Müllins-Sekerka [1], en donde el ancho de la zona difusiva que rodea un frente de solidificación depende de la velocidad de crecimiento V_s como D/V_s . El crecimiento inducido por el flujo reemplaza al crecimiento difusivo cuando $D/V_s \gg \xi$. Como se discutirá mas adelante, para una monocapa de Langmuir típica ξ es una escala de longitud molecular mientras que D/V_s es del orden de $0.1 \mu\text{m}$. Como consecuencia, el transporte inducido por el flujo domina al transporte por difusión para monocapas libres de impurezas.

La velocidad U de las moléculas anfifílicas en el marco de referencia del laboratorio puede ser calculada integrando la ecuación (A.4)

$$\eta \int_\xi^L dx \partial_y v_x(x, y = 0) = \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \int_\xi^L dx \frac{dc(x)}{dx}. \quad (\text{A.6})$$

Los límites de integración son el ancho de la zona difusiva ξ y el tamaño del sistema L . Para calcular $\partial_y v_x(x, y = 0)$ se utiliza directamente la ecuación (3.14). De esta manera se obtiene

$$\eta \int_\xi^L dx \frac{2U}{\pi} x^{-1} = \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \Delta c, \quad (\text{A.7})$$

donde $\Delta c = c_\infty - c_0$. Integrando el lado izquierdo y reordenando términos se obtiene

$$U = \frac{\pi \Delta c}{2 \eta} \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \frac{1}{\ln(L/\xi)}. \quad (\text{A.8})$$

Se puede utilizar la ecuación (A.4) junto con la ecuación (A.8) para obtener la concentración de moléculas anfifílicas como función de la posición,

$$c(x) = c_\infty - \Delta c \frac{\ln(L/x)}{\ln(L/\xi)}. \quad (\text{A.9})$$

Utilizando la ecuación (A.9) en (A.5) se puede observar que para $x \gg \xi$, la contribución difusiva puede despreciarse y por lo tanto el efecto Marangoni es el mecanismo dominante.

A.2. Regimen de viscosidad volumétrica dominante: análisis de estabilidad

En esta parte se estudiará la estabilidad de la solución estacionaria contra un desplazamiento infinitesimal y periódico de la frontera de la forma

$$h(z, t) = h_q(t) \cos(qz). \quad (\text{A.10})$$

Esta modulación perturba el perfil de flujo del estado estacionario y crea flujos hidrodinámicos secundarios. Si la amplitud $h_q(t)$ de la modulación se incrementa con el tiempo, entonces el perfil del estado estacionario es inestable. Primero será necesario calcular el perfil del flujo secundario en una serie perturbativa para q pequeño.

El perfil de flujo perturbado en el límite de $q = 0$ es el perfil del flujo imperturbado trasladado una distancia $h_{q=0}(t)$ a lo largo del eje x . Dado que existe este desplazamiento en dirección x , un conjunto natural de funciones de prueba para los perfiles perturbados de presión, flujo y concentración se puede obtener derivando con respecto a x los perfiles estacionarios dados por las ecuaciones (3.13), (3.14) y (A.9) y multiplicando el resultado por $h(z, t)$, es decir

$$\delta P_0(x, y, z, t) = -h_q(t) \cos(qz) \partial_x P_{h=0}(x, y), \quad (\text{A.11})$$

$$\delta \vec{v}_0(x, y, z, t) = -h_q(t) \cos(qz) \partial_x \vec{v}_{h=0}(x, y), \quad (\text{A.12})$$

$$\delta c_0(x, y, z, t) = -h_q(t) \cos(qz) \partial_x c_{h=0}(x, y), \quad (\text{A.13})$$

donde el subíndice “0” indica que es la corrección a orden cero en q mientras que “ $h = 0$ ” indica el perfil de estado estacionario. Utilizando las ecuaciones (A.9) y (A.10) en (A.13) se obtiene la corrección a la concentración

$$\delta c_0(x, z, t) = -\Delta c \frac{h_q(t)}{x \ln(L/\xi)} \cos(qz). \quad (\text{A.14})$$

A una distancia x fija de la frontera, δc_0 oscila a lo largo del eje z con una amplitud proporcional a Δc . La fase de la modulación de la concentración es tal que la concentración en los valles de la frontera modulada es mayor que la concentración en las crestas, como se ilustra en la figura A.1. Estas oscilaciones en la concentración deben crear gradientes transversos en la tensión superficial, dirigidos a lo largo de la frontera. Esto implica que la tensión superficial justo delante de una cresta de la frontera aumenta al haber menor concentración de anfifilos mientras que la tensión superficial disminuye en los valles al haber una concentración mayor. Estos gradientes de tensión superficial secundarios generan un flujo de Marangoni secundario a lo largo de la frontera dirigido de los valles hacia las crestas. Estos flujos secundarios llevan material anfifílico adicional hacia las puntas.

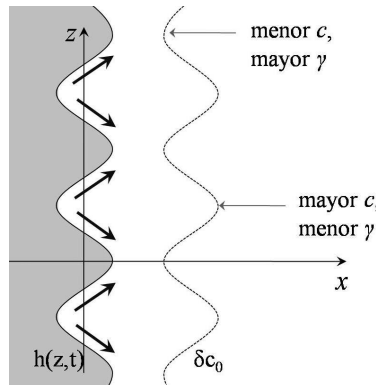


FIGURA A.1: Representación esquemática de los flujos secundarios generados por las oscilaciones en la concentración. La frontera modulada $h(z,t)$ es representada por la línea cosenoidal sólida, y la oscilación en la concentración δc_0 por la línea punteada. Los flujos secundarios van desde los valles de la frontera, donde la concentración c es mayor y la tensión superficial γ es menor, hacia las crestas donde c es menor y γ mayor.

Se puede notar que las ecuaciones (A.11), (A.12) y (A.13) solamente describen el flujo secundario en la dirección normal a la intercara LE/LC. Para calcular el flujo de Marangoni secundario a lo largo de la intercara, se calculan las correcciones secundarias a la velocidad y a la presión mediante las expresiones

$$\delta \vec{v} = \delta \vec{v}_0 + \delta \vec{v}_1, \quad (\text{A.15})$$

$$\delta P = \delta P_0 + \delta P_1, \quad (\text{A.16})$$

donde el subíndice “1” es la corrección a primer orden en q . Se pueden calcular primero las correcciones δP_0 y $\delta \vec{v}_0$ a partir de las expresiones (A.11) y (A.12), respectivamente y se obtiene

$$\delta P_0 = \frac{4\eta U xy}{\pi(x^2 + y^2)^2} h_q(t) \cos(qz), \quad (\text{A.17})$$

$$\delta \vec{v}_0 = \frac{2U}{\pi} h_q(t) \cos(qz) \frac{xy}{(x^2 + y^2)^2} (x\hat{x} + y\hat{y}). \quad (\text{A.18})$$

Posteriormente se insertan las ecuaciones (A.15) y (A.16) en las ecuaciones (3.7), (3.8) y (3.9) utilizando las ecuaciones (A.14), (A.17) y (A.18). De esta manera se obtiene

$$\delta P_1 = \delta v_{1x} = \delta v_{1y} = 0, \quad (\text{A.19})$$

y

$$\eta \vec{\nabla}^2 \delta v_{1z} = h_q(t) q \text{sen}(qz) \partial_x P_{h=0}(x, y). \quad (\text{A.20})$$

Es importante notar que $\delta \vec{v}_0 = \delta v_{0x} \hat{x} + \delta v_{0y} \hat{y}$ y que $\delta \vec{v}_1 = \delta v_{1z} \hat{z}$, lo cual se hace para simplificar los cálculos de acuerdo con [4]. De esta manera, como se puede ver, en realidad solo hay un vector para las correcciones a la velocidad, que por simplicidad se divide en dos partes: una parte que es normal a la frontera ($\delta \vec{v}_0$) y que no depende de q , como se puede ver al realizar un desarrollo en serie de la función coseno alrededor de $qz \approx 0$ en la ecuación (A.18), y otra parte que es tangente a la frontera ($\delta \vec{v}_1$) que si depende de q .

Antes de resolver la ecuación (A.20) es necesario especificar las condiciones a la frontera. La primera requiere el balance entre el esfuerzo viscoso aplicado por la subfase a la capa LE y el gradiente de tensión superficial. Sustituyendo la expresión (A.15) y utilizando (A.14) en la ecuación (A.1) se obtiene que en la dirección z

$$\eta \partial_y \delta v_{1z}(x, y = 0, z) \cong q \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| h_q(t) \text{sen}(qz) \frac{dc_{h=0}(x)}{dx}, \quad x > 0. \quad (\text{A.21})$$

Para $y = 0$ y $x < 0$, es decir, para la fase LC se tiene que

$$\delta v_{1z}(x, y = 0, z) = 0 \quad (\text{A.22})$$

dado que la capa LC se mueve rígidamente con una velocidad $-V_s$ a lo largo de la dirección $-x$, es decir, no hay corrección a la velocidad en esa dirección.

La segunda condición a la frontera se obtiene a partir del requerimiento de que el flujo superficial en el frente de crecimiento LE/LC está dirigido a lo largo de la normal a la intercara en el plano (x, z) . Esto quiere decir que el flujo es normal a la intercara. La solución a la ecuación (A.20) que satisface las dos condiciones a la frontera hasta primer orden en q es

$$\delta v_{1z}(x, y, z) = (v_x(x, y)_{h=0} + V_s) q \text{sen}(qz) h_q(t), \quad (\text{A.23})$$

donde $v_x(x, y)_{h=0}$ es la componente en dirección x de la velocidad del estado estacionario dada

por la ecuación (3.14). Se puede notar que para $y = 0$ y $x > 0$

$$\delta v_{1z}(x, y = 0, z) = \delta \vec{v}_1(x, y = 0, z) = -Uq\text{sen}(qz)h_q(t)\hat{z}. \quad (\text{A.24})$$

La solución para $\delta \vec{v}_1$ se encontraron a partir de desarrollos en serie para valores de q pequeños, por lo tanto dicha solución deja de funcionar cuando el producto qx es mayor que 1. De hecho, los flujos secundarios generados por la modulación de la intercara por un vector de onda q , para x grande, deben decaer exponencialmente como e^{-qx} dada la naturaleza laplaciana del problema. Una interpolación razonable para la velocidad de flujo superficial a lo largo de la dirección z que cubre los regímenes de q grande y q pequeña es

$$\delta v_{1z}(x, y = 0, z) \approx -Uq\text{sen}(qz)h_q(t)e^{-qx}. \quad (\text{A.25})$$

En adelante se utilizará la expresión (A.25) en vez de (A.24).

A.2.1. Efecto Gibbs-Thomson

El mecanismo de inestabilidad discutido anteriormente compite con la tensión lineal de la intercara LE/LC, que tiene un efecto estabilizante. De acuerdo a la relación de Gibbs-Thomson el potencial químico de los tensioactivos en una intercara LE/LC curva se altera de acuerdo a la relación

$$\delta\mu = -\frac{\tau}{(c_s - c_0)}\kappa, \quad (\text{A.26})$$

donde τ es la tensión lineal de la intercara y κ es la curvatura de la misma. El cambio correspondiente en la concentración de tensioactivos está dada por

$$\delta c = \left(\frac{\partial c}{\partial \mu}\right) \delta\mu = \frac{1}{(\partial \mu / \partial c)} \delta\mu. \quad (\text{A.27})$$

La curvatura del frente de crecimiento incrementa el potencial químico en las crestas, donde $\kappa < 0$, y disminuye el potencial en los valles, donde $\kappa > 0$, de forma que la modulación del potencial químico esta fuera de fase con la modulación de la concentración δc_0 . Esto se ilustra en la figura A.2.

Es posible incluir el efecto Gibbs-Thomson en este modelo reemplazando Δc por $\Delta c - \delta c$ en la ecuación (A.8) con lo que se obtiene

$$U_{GT}(z) = U(1 + \xi_c \kappa(z)), \quad (\text{A.28})$$

donde ξ_c es una longitud de capilaridad definida como

$$\xi_c = \frac{\tau}{\Delta c(c_s - c_0)(\partial \mu / \partial c)}. \quad (\text{A.29})$$

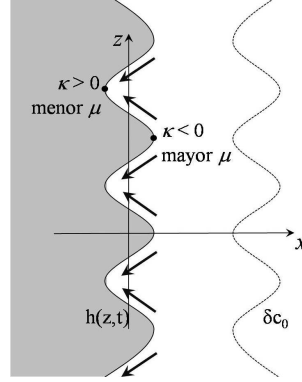


FIGURA A.2: Representación esquemática de los flujos estabilizantes debidos al efecto de Gibbs-Thomson. Los flujos van desde las crestas de la intercara, donde la curvatura κ es negativa y el potencial químico es mayor, hacia los valles, donde κ es positiva y μ es menor.

De acuerdo a la ecuación (A.28) hay material tensioactivo extra depositado en los valles pues $\kappa(z) > 0$, como se vio en la figura A.2. El efecto Gibbs-Thomson contrarresta la influencia desestabilizante de los flujos secundarios descritos con anterioridad.

A.2.2. Tasa de crecimiento

Hasta este punto se tienen ya todos los elementos necesarios para calcular el modo de dispersión de la tasa de crecimiento de la intercara LE/LC inestable en el regimen de viscosidad volumétrica dominante. Considérese una línea recta denotada como LL paralela al eje x y que se origina a partir de un punto de la frontera LE/LC localizado a la mitad del camino entre un máximo ($z = 0$) y un mínimo ($z = \pi/q$) del frente modulado de crecimiento, como se muestra en la figura A.3

Por simetría, y también por conservación de masa, la mitad del material tensioactivo que contribuye al crecimiento de la cresta centrada en $z = 0$ viene de los flujos secundarios que atraviesan la línea LL a lo largo de la dirección z negativa. Sea $I_{\text{sec}}(q)$ la corriente superficial de material tensioactivo que atraviesa la línea LL debido a los flujos secundarios. Esta corriente es de la forma

$$I_{\text{sec}}(q) = -c_0 \int_{\xi}^{\infty} \delta v_{1z} dx, \quad (\text{A.30})$$

donde ξ es nuevamente el ancho de la zona difusiva. Utilizando la ecuación (A.25) se tiene

$$I_{\text{sec}}(q) = c_0 \int_{\xi}^{\infty} Uq h_q(t) e^{-qx} dx = c_0 U h_q(t), \quad (\text{A.31})$$

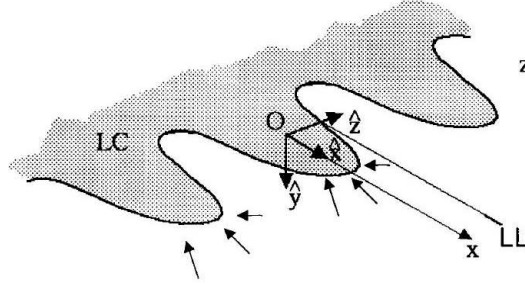


FIGURA A.3: Representación esquemática de una frontera plana que separa las fases LE y LC. Para el caso del crecimiento estacionario de la fase LC (localizada en $x > 0$) la frontera está localizada en $x = 0$. La fase LE ($x < 0$) se mueve a una velocidad uniforme hacia LC. Las flechas representan la velocidad local del flujo de Marangoni para diferentes posiciones y profundidades. Figura tomada de la referencia [4].

donde se tomó $\xi \rightarrow 0$. Por otra parte, dado que la curvatura $\kappa(z)$ de la intercara es negativa en el intervalo $[z = 0, z = \pi/2q]$, el efecto Gibbs-Thomson también contribuye a la corriente superficial que atraviesa la línea LL con un término $I_{GT}(q)$ que se aleja de la punta dado por

$$I_{GT}(q) = c_0 \int_0^{\pi/2q} U \xi_c \kappa(z) dz, \quad (\text{A.32})$$

donde se ha utilizado el segundo sumando de la expresión (A.28), que es el término de corrección a la velocidad U introducido por el efecto Gibbs-Thomson. Ahora, suponiendo que la modulación periódica del frente de crecimiento dado por la ecuación (A.10) depende exponencialmente del tiempo con una tasa de crecimiento ω_q , se puede escribir

$$h(z, t) = h_q e^{\omega_q t} \cos(qz). \quad (\text{A.33})$$

En este caso la curvatura del frente de crecimiento está dada por

$$\kappa(z, t) = \partial_z^2 h(z, t) = -h_q e^{\omega_q t} q^2 \cos(qz), \quad (\text{A.34})$$

con lo que

$$I_{GT}(q) = -c_0 U \xi_c \int_0^{\pi/2q} h_q e^{\omega_q t} q^2 \cos(qz) dz = -c_0 U \xi_c h_q e^{\omega_q t} q. \quad (\text{A.35})$$

Ahora por otra parte, la corriente total de tensioactivos $I_T(q)$ que se requiere para mantener el crecimiento de la frontera LE/LC en el intervalo $[z = 0, z = \pi/2q]$ está dada por

$$I_T(q) = c_s \int_0^{\pi/2q} \frac{dh(z, t)}{dt} dz . \quad (\text{A.36})$$

Usando nuevamente la ecuación (A.33) se tiene que

$$I_T(q) = c_s h_q \omega_q e^{\omega_q t} \frac{1}{q} . \quad (\text{A.37})$$

Y por conservación de masa se debe de cumplir que

$$I_T(q) = I_{\text{sec}}(q) + I_{\text{GT}}(q) . \quad (\text{A.38})$$

Sustituyendo las expresiones (A.31), (A.35) y (A.37) en (A.38) se obtiene finalmente la relación de dispersión para la tasa de crecimiento ω_q de las modulaciones periódicas de la intercara en el regimen de viscosidad volumétrica dominante:

$$\omega_q = \frac{c_0}{c_s} U q (1 - \xi_c q) . \quad (\text{A.39})$$

Al maximizar la expresión (A.39) se encuentra que en $q^* = 1/2\xi_c$ hay un punto máximo. Este valor corresponde al modo inestable de más rápido crecimiento. Como puede observarse, la relación de dispersión contiene un término lineal y un término cuadrático en q , a diferencia de los modos de dispersión en teorías tipo Mullins-Sekerka que contienen un término lineal y un término cúbico en q . En principio, los dos casos se distinguen entre si por la forma de su relación de dispersión.

A.3. Regimen de viscosidad superficial dominante: crecimiento en estado estacionario

En esta sección se describirá el caso límite opuesto al discutido en la sección A.1. Ahora se verá lo que ocurre cuando la viscosidad superficial es dominante, es decir, cuando $q\zeta \gg 1$. En este regimen el perfil del flujo superficial está determinado por la solución de una ecuación de Stokes puramente bidimensional. La ecuación (3.7) se reduciría en este caso a

$$\eta_s (\partial_x^2 + \partial_z^2) \vec{v}(x, z) \cong \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \vec{\nabla}_\perp c(x, z) , \quad (\text{A.40})$$

donde se ha despreciado el término que contiene la viscosidad volumétrica. Primero se buscarán las soluciones para el estado estacionario de la ecuación (A.40).

La velocidad del flujo en el estado estacionario, $v_{ss}(x)$ a lo largo de la dirección $-x$ puede calcularse siguiendo argumentos análogos a los que se utilizaron en la sección A.1. Del lado derecho de la intercara LE/LC, la velocidad del flujo en el marco de referencia que se mueve con la intercara debe de cumplir que

$$v_{ss}(x) = -V, \quad \text{para } x \rightarrow \infty, \quad (\text{A.41})$$

mientras que para la fase sólida, en $x < 0$, se cumple que

$$v_{ss}(x) = -V_s, \quad \text{para } x < 0. \quad (\text{A.42})$$

A partir de la ecuación (A.40) es posible obtener una expresión para la concentración en el estado estacionario $c_{ss}(x)$ en términos de la velocidad $v_{ss}(x)$ utilizando la expresión

$$\eta_s \frac{d^2}{dx^2} v(x) \cong \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \frac{dc(x)}{dx}. \quad (\text{A.43})$$

Integrando una vez la ecuación (A.43), de manera que se cumpla la condición (A.41), se puede obtener la concentración en el estado estacionario

$$c_{ss}(x) = \eta_s \left| \frac{d\Pi}{dc} \right|^{-1} \frac{d}{dx} v_{ss}(x) + c_\infty. \quad (\text{A.44})$$

Insertando la ecuación (A.44) en la expresión para la corriente de moléculas anfífilas (A.2), se obtiene una ecuación diferencial no lineal de segundo orden para $v_{ss}(x)$:

$$J = \left(c_\infty + \eta_s \left| \frac{d\Pi}{dc} \right|^{-1} \frac{d}{dx} v_{ss}(x) \right) v_{ss}(x) - \left(D\eta_s \left| \frac{d\Pi}{dc} \right|^{-1} \right) \frac{d^2}{dx^2} v_{ss}(x). \quad (\text{A.45})$$

El primer sumando del lado derecho corresponde al flujo advectivo, mientras que el segundo sumando es el término difusivo. Por otro lado, en la frontera LE/LC la velocidad del flujo debe satisfacer que $v_{ss}(x = 0) = -V_s$ pues es la velocidad de la fase LC. Es posible linealizar la ecuación (A.45) alrededor de este estado para obtener

$$J \cong c_\infty v_{ss}(x) - V_s \eta_s \left| \frac{d\Pi}{dc} \right|^{-1} \frac{d}{dx} v_{ss}(x) - \left(D\eta_s \left| \frac{d\Pi}{dc} \right|^{-1} \right) \frac{d^2}{dx^2} v_{ss}(x). \quad (\text{A.46})$$

La ecuación (A.46) debe satisfacer la condición (A.41) junto con $v_{ss}(x = 0) = -V_s$, además se debe considerar que la corriente de moléculas anfífilas J es constante. La solución general para $v_{ss}(x)$ es

$$v_{ss}(x) \cong -V + Ue^{-kx}, \quad (\text{A.47})$$

donde k es el inverso del ancho de la zona difusiva y está dada por

$$k = \frac{V_s/D + \sqrt{(V_s/D)^2 + 4/\xi_s^2}}{2}, \quad (\text{A.48})$$

donde ξ_s es una nueva longitud característica definida como

$$\xi_s = \sqrt{\frac{D\eta_s}{c_\infty |d\Pi/dc|}}. \quad (\text{A.49})$$

Ahora es posible calcular la concentración utilizando (A.44),

$$c_{ss}(x) \cong c_\infty - U\eta_s k \left| \frac{d\Pi}{dc} \right|^{-1} e^{-kx}. \quad (\text{A.50})$$

Usando esta ecuación, junto con el hecho de que en la frontera LE/LC se debe de cumplir que $c_{ss}(x=0) = c_0$, se obtiene la velocidad asintótica de flujo desde el marco de referencia del laboratorio,

$$U = \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \frac{\Delta c}{\eta_s k}. \quad (\text{A.51})$$

U es proporcional al ancho de la zona difusiva. De las ecuaciones (A.48) y (A.51) se puede ver que hay dos regímenes

- $k \approx 1/\xi_s$, cuando $(D/V_s \xi_s) \gg 1$. En este caso la velocidad asintótica de flujo es

$$U \approx \Delta c \sqrt{\frac{D |d\Pi/dc|}{c_\infty \eta_s}} \quad (\text{A.52})$$

- $k \approx V_s/D$, cuando $(D/V_s \xi_s) \ll 1$. La velocidad asintótica es en este caso

$$U \approx \sqrt{\frac{D |d\Pi/dc| \Delta c (c_s - c_0)}{c_\infty \eta_s}}. \quad (\text{A.53})$$

En el primer caso el ancho de la zona difusiva $1/k$ es del orden de ξ_s y no depende de Δc ni de V_s , tal como en el caso de ξ en el regimen de viscosidad volumétrica dominante. En el segundo caso, el ancho de la capa difusiva es del orden de D/V_s que es de hecho la longitud obtenida a partir de las teorías clásicas de crecimiento difusivo.

A.4. Regimen de viscosidad superficial dominante: análisis de estabilidad

Para obtener el crecimiento de los modos inestables, se incorporan correcciones infinitesimales a la velocidad del flujo en estado estacionario y a la concentración

$$\vec{v}(\vec{r}, t) \cong v_{ss}(x)\hat{x} + \delta\vec{v}(\vec{r}, t), \quad (\text{A.54})$$

$$c(\vec{r}, t) \cong c_{ss}(x) + \delta c(\vec{r}, t), \quad (\text{A.55})$$

donde $\vec{r} = \vec{r}(x, z)$, es decir, en el plano de la monocapa. Al igual que en el caso de viscosidad volumétrica dominante, se buscarán las perturbaciones periódicas a lo largo de la frontera, es decir, en dirección z :

$$\delta\vec{v}(\vec{r}, t) = f(x) \cos(qz)e^{\omega_q t}\hat{x} + g(x)\text{sen}(qz)e^{\omega_q t}\hat{z}, \quad (\text{A.56})$$

$$\delta c(\vec{r}, t) = c(x) \cos(qz)e^{\omega_q t}, \quad (\text{A.57})$$

donde q es el vector de onda de la perturbación y ω_q es la tasa de crecimiento. Introduciendo las ecuaciones (A.56) y (A.57) en la ecuación de Stokes bidimensional (A.40) y separando por componentes se obtienen las relaciones

$$\eta_s \left(\frac{d^2}{dx^2} - q^2 \right) f(x) = \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \frac{dc(x)}{dx}, \quad (\text{A.58})$$

$$\eta_s \left(\frac{d^2}{dx^2} - q^2 \right) g(x) = -q \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| c(x). \quad (\text{A.59})$$

Para conocer $f(x)$, $g(x)$ y $c(x)$ es necesaria una tercer ecuación diferencial. Esta se obtiene a partir de la expresión de la corriente de tensioactivos (3.1), intercambiando \vec{J} por $\vec{J} = \vec{J}_{ss}(x, z) + \delta\vec{J}$. De esta manera se obtiene

$$\delta\vec{J} = \delta c(\vec{r}, t)v_{ss}(x)\hat{x} + c_{ss}(x)\delta\vec{v}(\vec{r}, t) - D\vec{\nabla}_{\perp}\delta c(\vec{r}, t). \quad (\text{A.60})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.47), (A.50), (A.56) y (A.57) en (A.60) y aplicando la condición de conservación $\vec{\nabla} \cdot \delta\vec{J} = 0$ se obtiene

$$\begin{aligned} 0 = & -kc(x)Ue^{-kx} - (V - Ue^{-kx})\frac{dc(x)}{dx} + (c_{\infty} - \Delta ce^{-kx})\frac{df(x)}{dx} \\ & + (c_{\infty} - \Delta ce^{-kx})g(x)q - D \left(\frac{d^2}{dx^2} - q^2 \right) c(x) + f(x)k\Delta ce^{-kx}, \end{aligned} \quad (\text{A.61})$$

donde también se utilizó la expresión (A.51). Las ecuaciones (A.58), (A.59) y (A.61) son tres ecuaciones diferenciales lineales y acopladas para $f(x)$, $g(x)$ y $c(x)$. Estas funciones deben ser de la forma

$$f(x) = fe^{-\lambda x}, \quad (\text{A.62})$$

$$g(x) = ge^{-\lambda x}, \quad (\text{A.63})$$

$$c(x) = ce^{-\lambda x}, \quad (\text{A.64})$$

donde f , g , c y λ son constantes que deben ser determinadas. Sustituyendo las ecuaciones (A.62)-(A.64) en las ecuaciones diferenciales (A.58), (A.59) y (A.61) se obtienen tres ecuaciones lineales para f , g y c . Adicionalmente, se considera que $k^{-1} \rightarrow 0$, ya que k^{-1} es el inverso del ancho de la zona difusiva, como se mencionó en la sección A.3. La condición de solubilidad para el conjunto de ecuaciones lineales para f , g y c está dada por el determinante

$$0 = \begin{vmatrix} \eta_s(\lambda^2 - q^2) & 0 & \lambda \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \\ 0 & \eta_s(\lambda^2 - q^2) & q \left| \frac{d\Pi}{dc} \right| \\ -\lambda c_\infty & qc_\infty & \lambda V - D(\lambda^2 - q^2) \end{vmatrix}.$$

Tras resolver el anterior determinante para λ , se obtienen cuatro soluciones de las cuales solamente se toman las que tienen una parte real y positiva para asegurar que la perturbación decae a cero lejos de la frontera LE/LC. Las dos soluciones con esta característica son

$$\lambda_1(q) = q, \quad (\text{A.65})$$

$$\lambda_2(q) = \frac{V/D + \sqrt{(V/D)^2 + 4(q^2 + \xi^{-2})}}{2}. \quad (\text{A.66})$$

La primer solución (A.65) corresponde a $c(x) = 0$, como se puede ver la ecuación (A.59), y luego por la ecuación (A.57) se tiene que $\delta c(\vec{r}, t) = 0$, por lo que esta solución no contribuye al crecimiento de inestabilidades. De esta manera es posible escribir la perturbación en el campo de concentración de la forma

$$\delta c(\vec{r}, t) = c_q e^{-\lambda_2(q)x} \cos(qz) e^{\omega_q t}. \quad (\text{A.67})$$

Ahora es posible ver lo que ocurre en el sistema si se impone una modulación periódica infinitesimalmente pequeña de la frontera dada por la ecuación (A.33). El exceso de concentración de material tensioactivo en la intercara perturbada es $\delta c_{\text{int}}(z, t)$, y está dado por la diferencia de concentración después de la perturbación, $c_{ss}(x) + \delta c(x, z, t)$, menos la concentración antes de la perturbación, $c_{ss}(x)$ evaluado en la frontera correspondiente, es decir

$$\delta c_{\text{int}}(z, t) = c_{ss}(x = h(z, t)) + \delta c(x = h(z, t), z, t) - c_{ss}(x = 0). \quad (\text{A.68})$$

Usando las ecuaciones (A.50) y (A.51) y hasta primer orden en las amplitudes de la deformación de la intercara se obtiene

$$\delta c_{\text{int}}(z, t) \cong \Delta ck h(z, t) + \delta c(x = 0, z, t). \quad (\text{A.69})$$

La tasa de crecimiento de la perturbación se obtiene a partir de la ecuación (A.69) y de la condición a la frontera para la velocidad de crecimiento dada por la ecuación (3.2), utilizando $\hat{n} = -\hat{x}$, y $v_n = \partial_t h(z, t)$, con lo que

$$(c_s - c_0) \partial_t h(z, t) = D \partial_x (c_{ss}(x = h(z, t)) + \delta c(x = h(z, t), z, t) - c_{ss}(x = 0)). \quad (\text{A.70})$$

Usando nuevamente las ecuaciones (A.50), (A.51) y (A.33) y considerando hasta primer orden en la amplitud de la deformación de la intercara se puede calcular

$$(c_s - c_0) h_q \omega_q \cong -D (\Delta ck^2 h_q + c_q \lambda_2(q)). \quad (\text{A.71})$$

Es necesaria otra relación para c_q y h_q . Esta se obtiene a partir de la condición de Gibbs-Thomson y por la relación (A.27). De esta última relación se tiene

$$\delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{c=c_0} \delta c_{\text{int}}(z, t). \quad (\text{A.72})$$

Sustituyendo la expresión (A.69) e igualando con la relación de Gibbs-Thomson (A.26) se obtiene

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{c=c_0} (\Delta ck h(z, t) + \delta c(x = 0, z, t)) = -\frac{\tau}{c_s - c_0} \kappa(z, t). \quad (\text{A.73})$$

Sustituyendo las cantidades $h(z, t)$, $\delta c(x = 0, z, t)$ y además considerando que $\kappa(z, t) = \partial_z^2 h(z, t)$ se puede obtener

$$\Delta ck h_q + c_q = \xi_c^s c_\infty h_q q^2, \quad (\text{A.74})$$

donde

$$\xi_c^s = \frac{\tau}{c_\infty (c_s - c_0) (\partial \mu / \partial c)} \quad (\text{A.75})$$

es una longitud de capilaridad que en este caso no depende de la sobresaturación. A partir de las ecuaciones (A.71) y (A.74) se puede obtener la tasa de crecimiento ω_q de las perturbaciones en el regimen de viscosidad superficial dominante

$$\omega_q = \frac{D}{c_s - c_0} \left(-\Delta c k^2 - c_\infty \xi_c^s q^2 \lambda_2(q) + \Delta c k \lambda_2(q) \right). \quad (\text{A.76})$$

Como puede verse de la ecuación (A.76) y de (A.66), la tasa de crecimiento ω_q tiene una dependencia complicada en q . Sin embargo, si en la ecuación (A.66) se considera únicamente el orden de q , se tendría que $\lambda_2(q) \sim q$, con lo que ω_q se podría escribir en ordenes de q como

$$\omega_q \cong \frac{D}{c_s - c_0} \left(\Delta c k q - c_\infty \xi_c^s q^3 - \Delta c k^2 \right). \quad (\text{A.77})$$

La anterior expresión aproximada tiene la misma dependencia en q que en la inestabilidad de Mullins-Sekerka (ver por ejemplo ecuación (2.24)), con un término adicional que no depende de q . Finalmente, se puede notar que maximizando la ecuación (A.77) se encuentra el modo de crecimiento más rápido que está localizado en el punto

$$q^* \cong \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{3c_\infty} \right) k (\xi_c^s)^{-1}}. \quad (\text{A.78})$$

ATRAPAMIENTO ÓPTICO DE PARTÍCULAS EN LA INTERCARA AIRE/AGUA PARA ESTUDIOS EN MONOCAPAS DE LANGMUIR

B.1. Introducción

Una pinza óptica es un instrumento que utiliza un haz láser fuertemente enfocado con el que se obtiene un gradiente de intensidad para mover físicamente y para sostener objetos microscópicos dieléctricos. Las pinzas ópticas son herramientas de gran utilidad para estudiar una amplia variedad de sistemas [76]. Es posible atrapar microesferas en la interfase aire/agua con una trampa o pinza óptica. Si dichas microesferas se encuentran pegadas a una estructura de mayor tamaño, es posible también atrapar y manipular a la estructura completa atrapando con la pinza únicamente a la microesfera. Un ejemplo de estructuras, que pueden ser objetos de estudio con esta técnica, son los dominios formados durante el crecimiento de fases condensadas en fases líquidas en una monocapa de Langmuir [77, 78, 79].

Es posible depositar, junto con la monocapa, microesferas con un índice de refracción superior al del medio que las rodea. Durante la compresión de la monocapa, las microesferas pueden servir como centros de nucleación para dominios, quedando embebidas en estos. De esta manera, es posible manipular a la microesfera y al dominio utilizando una pinza óptica.

En trabajos recientes, Th. M. Fischer y colaboradores [77], desarrollaron técnicas para manipular dominios en monocapas de Langmuir utilizando pinzas ópticas en combinación con microscopía de ángulo de Brewster y de fluorescencia. Con esta técnica se logra una manipulación térmica y mecánica de las monocapas a escala micrométrica utilizando microesferas de silicio y de polietileno (PE). También, para el mismo grupo, fue posible determinar la tensión lineal de la frontera entre fases líquidas y gaseosas en monocapas de metil octadecanoato deformando la frontera con las pinzas ópticas [78], o bien, fijando el dominio con las pinzas y permitiendo que el flujo circundante deforme la frontera [79].

En este apéndice se presenta una técnica experimental que permite realizar estudios en monocapas de Langmuir basada en una combinación de pinzas ópticas acopladas a una palangana de Langmuir y a un microscopio de ángulo de Brewster. Este dispositivo se planeó inicialmente con la finalidad de observar los flujos involucrados en el crecimiento de dominios y formación de patrones utilizando trazadores hidrodinámicos de flujo como microesferas de silicio. Sin embargo,

por las razones planteadas en el capítulo 4, no fue posible utilizar el dispositivo con esos fines. Cabe mencionar también que este dispositivo se piensa que puede servir para realizar mediciones de viscosidad de fases LE sujetando un dominio con la pinza y permitiendo que este rote con los flujos de la monocapa, o mediciones de la interacción dipolar entre dominios manipulándolos con la pinza óptica. También se puede utilizar para medir interacciones entre partículas coloidales atrapadas en la intercara aire/agua.

Se presenta también una breve revisión de los principios de funcionamiento de las pinzas ópticas en dos regímenes: cuando la partícula atrapada es mucho menor que la longitud de onda del haz incidente o cuando es mucho mayor. Posteriormente se detallará el montaje del dispositivo experimental completo y se mostrarán ejemplos de dominios de ácido nervónico atrapados con la pinza óptica.

B.2. Principios del funcionamiento de pinzas ópticas

Una pinza óptica es una trampa que utiliza las fuerzas ejercidas por un haz fuertemente enfocado con el fin de atrapar y mover objetos cuyos tamaños característicos van desde ~ 10 nm hasta $\sim 10 \mu\text{m}$. El índice de refracción de estas partículas debe ser mayor que el índice de refracción del medio donde se forma la pinza. La pinza se forma enfocando fuertemente un haz laser con un objetivo de microscopio de alta apertura numérica para concentrar el haz en un pequeño “spot” limitado por difracción, es decir, libre de aberraciones. Para que el spot sea del menor tamaño posible, se requiere que el haz incidente llene la pupila trasera del objetivo, para lo cual es preferible utilizar un expensor de haz.

Aunque las teorías que explican el funcionamiento de las pinzas ópticas aún están en progreso, los principios básicos son inmediatos para objetos mucho más pequeños que la longitud de onda de la luz incidente o mucho más grandes. Los objetos pequeños desarrollan un momento dipolar eléctrico como respuesta al campo eléctrico de la luz, la cual, generalmente, tiene gradientes de intensidad en el campo eléctrico hacia el foco. Los objetos más grandes actúan como lentes refractando los rayos de luz y redirigiendo el momento de sus fotones [80, 76].

B.2.1. Aproximación de campo electromagnético

Para partículas dieléctricas cuyo tamaño a es mucho menor que la longitud de onda del haz del laser utilizado ($a \ll \lambda$) se satisfacen las condiciones de esparcimiento de Rayleigh y las fuerzas ópticas pueden calcularse tratando a la partícula como un dipolo puntual en un campo electromagnético inhomogéneo [37]. En esta aproximación, las fuerzas ópticas involucradas se pueden dividir en dos grupos: (i) las que provienen del esparcimiento de la luz, y (ii) las provenientes del gradiente de intensidad [81]. Estas dos fuerzas se ilustran en la figura B.1.

La fuerza de esparcimiento se debe a la absorción y reradiación de luz por el dipolo. Para una esfera de radio a esta fuerza es proporcional a la intensidad de la luz incidente I_0 y esta dirigida a lo largo de la dirección de propagación de la luz incidente,

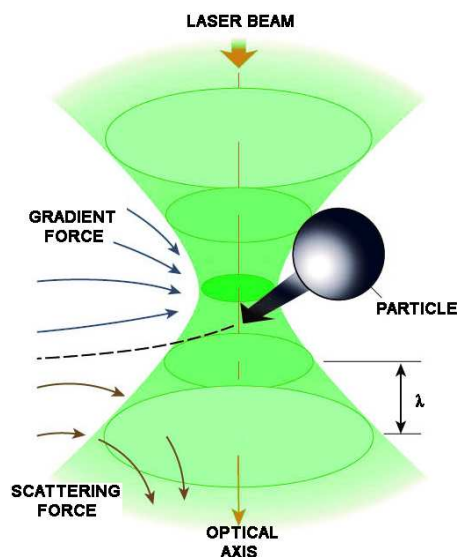


FIGURA B.1: En la aproximación electromagnética las partículas son arrastradas hacia el foco del laser por las fuerzas gradientes, mientras que las fuerzas de esparcimiento arrastran a las partículas a lo largo del eje óptico. Imagen adaptada de la referencia [80].

$$F_{\text{esparcimiento}} = \frac{I_0 \sigma n_m}{c}, \quad (\text{B.1})$$

donde n_m es el índice de refracción del medio, c es la velocidad de la luz en vacío y σ es la sección transversal de esparcimiento de la esfera que depende de la longitud de onda del laser λ , del radio de la esfera a y de los índices de refracción de la esfera (n_p) y del medio (n_m) a través de la relación [82, 83]

$$\sigma = \frac{128\pi^5 a^6}{3\lambda^4} \left(\frac{(n_p/n_m)^2 - 1}{(n_p/n_m)^2 + 2} \right)^2. \quad (\text{B.2})$$

En otras palabras, la luz incidente empuja a la partícula en dirección de la propagación del haz.

Por otra parte, la fuerza derivada del gradiente de intensidad es consecuencia del hecho de que un dipolo en un campo electromagnético inhomogéneo experimenta una fuerza en dirección del gradiente del campo. En una pinza óptica, el laser induce dipolos fluctuantes en partículas dieléctricas y es la interacción de estos dipolos inducidos con el campo electromagnético inhomogéneo lo que da lugar a la fuerza gradiente de atrapamiento,

$$F_{\text{gradiente}} = \frac{2\pi\alpha}{cn_m^2} \nabla I_0, \quad (\text{B.3})$$

donde α es la polarizabilidad de la esfera, definida como

$$\alpha = n_m^2 a^3 \left(\frac{(n_p/n_m)^2 - 1}{(n_p/n_m)^2 + 2} \right). \quad (\text{B.4})$$

En este caso la fuerza es proporcional al gradiente de intensidad y apunta hacia el gradiente cuando $n_p > n_m$ [82, 83].

Como $F_{\text{esparcimiento}}$ actúa en la misma dirección que el haz, mientras que $F_{\text{gradiente}}$ actúa hacia el foco del haz, se deduce que, para un haz laser dirigido hacia abajo el punto de atrapamiento estable se encuentra justo abajo del foco. Por lo tanto, para que una trampa tridimensional sea estable es necesario que $F_{\text{gradiente}} > F_{\text{esparcimiento}}$ [83].

B.2.2. Aproximación de óptica geométrica

El otro caso límite es para partículas cuyo tamaño a es mucho mayor que la longitud de onda del haz del laser utilizado ($a \gg \lambda$). En este caso las fuerzas ópticas pueden ser calculadas a partir de óptica de rayos. La luz que incide sobre la partícula se refracta, lo que corresponde a un cambio en el momento de la luz. Por conservación de momento ocurre un cambio igual en sentido opuesto en el momento de la esfera. La fuerza sobre la esfera es proporcional a la intensidad de la luz del laser. Cuando el índice de refracción de la partícula es mayor que el del medio que la rodea, la fuerza óptica proveniente de la refracción tiene la misma dirección del gradiente de intensidad, mientras que, si el índice de refracción de la partícula es menor que el del medio, la fuerza va en dirección opuesta del gradiente de intensidad [82, 83]. Se puede notar que los rayos extremos contribuyen más a la fuerza gradiente. También es posible notar que el punto de estabilidad de la pinza no es en el foco del laser, sino un poco debajo de este. Esto se ilustra en la figura B.2 donde se muestran dos perfiles de intensidad del laser incidente. En la imagen (a), se muestra un perfil de intensidad que aumenta de izquierda a derecha y donde se representan dos rayos refractados de diferente intensidad. La refracción de estos rayos implica un cambio de momento en el haz incidente, y por conservación de momento ocurre un cambio en el momento de la partícula, representado por los vectores que salen desde el centro de esta. El efecto neto de este gradiente de intensidad sobre la partícula es un desplazamiento hacia la derecha, por lo que no es una trampa óptica. En la imagen (b) se representa un gradiente radial de intensidad. En este caso se puede ver que la partícula queda atrapada en tres dimensiones debido a la configuración del haz incidente.

B.3. Material y dispositivos experimentales

Sistema Óptico. Para formar la pinza óptica se utilizó un objetivo de microscopio $100\times$ (M plan APO Mitutoyo, Japón) de distancia de trabajo de 6 mm y apertura numérica 0.7. La trampa óptica fue creada a partir de un solo haz de luz laser con una longitud de onda de $\lambda = 514.5$ nm

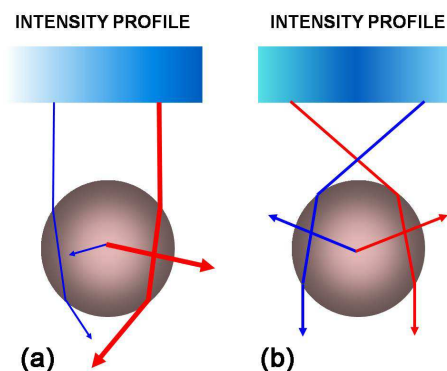


FIGURA B.2: Óptica de rayos para la fuerza gradiente. En (a) se representa un gradiente de intensidad que aumenta de izquierda a derecha. En (b) se representa un gradiente de intensidad radial, donde se puede ver que la trampa óptica es estable. Imagen adaptada de la referencia [82].

dato por un laser de Argón (modelo Stabilite 2017, Spectra Physics, E.U.A.). Adicionalmente se utilizó un arreglo de diversos espejos y lentes para formar la pinza y para poder visualizar las partículas atrapadas en la intercara aire/agua en una palangana de Langmuir, como se detallará en la sección del Montaje Experimental. Para visualizar las partículas atrapadas por la pinza se utilizó un sistema de magnificación modular (Edmund modelos 55-908 MMS R4 y MMS OBJ-7 55-901) que se conecta a una cámara de video (High Performance Vidicon Camera, modelo C2400-01, Hamamatsu, Japón). La cámara, a su vez, fue conectada a un monitor (Sony Trinitron modelo SSM-14N5U) y a una videograbadora (Mitsubishi VHS Hi-Fi modelo HS-U48).

Mediciones de cintura del haz. Para medir el ancho de la cintura del haz se utilizó un fotosensor (modelo H5784-04, Hamamatsu, Japón) y un posicionador XY para deslizar una navaja colocada en el plano perpendicular al haz del laser.

Sistema de aislamiento. Todo el experimento se colocó en una mesa óptica (modelo 13811, Oriel Corporation, E.U.A.) con la finalidad de evitar vibraciones y para mantener alineado todos los componentes ópticos del experimento. Adicionalmente, el experimento se colocó dentro de una caja plástica de aproximadamente 1 m^3 para evitar corrientes de aire no deseadas.

Palangana de Langmuir Se utilizó una palangana rectangular fabricada con teflón (PTFE) (601 M, Nima Technology Ltd., Inglaterra) con un área inicial de trabajo de 84 cm^2 . Esta palangana posee en la parte inferior una ventana de cristal para microscopía invertida por donde se acopla la pinza. La diferencia de temperatura entre los alrededores dentro de la caja plástica donde se llevó a cabo el experimento y la palangana fue de aproximadamente 1°C . Se utilizó una placa de Wilhelmy para medir Π , y la temperatura se mantuvo constante con la ayuda de un baño térmico (Cole-Parmer 1268-14 E.U.A.). Todos los experimentos se llevaron a cabo en un cuarto limpio.

Material anfifílico. El ácido nervónico ($\geq 99\%$) se obtuvo de Sigma Aldrich Inc. (MO,

E.U.A.) y fue utilizado sin purificación extra.

Monocapa. Las isoterms de presión-área, se realizaron depositando la solución anfífilica sobre una subfase de agua ultrapura (Nanopure-UV, 18.3 M Ω) en una palangana de Langmuir. La solución anfífilica fue hecha con cloroformo (Aldrich, E.U.A., HPLC) a una concentración de 1 mg/mL. Las monocapas se obtuvieron a pH 5.7 – 5.8. Después de un tiempo de espera de aproximadamente 15 minutos para permitir que el disolvente de la solución anfífilica se evapore, las monocapas se comprimen lentamente.

Microscopio de Ángulo de Brewster (MAB). El crecimiento de dominios, así como el atrapamiento de estos con la pinza, fue observado con un elipsómetro Elli2000 (Nanofilm Technologie GmbH, Alemania) operado en el modo de microscopio de ángulo de Brewster (con una resolución espacial de $\sim 2 \mu\text{m}$). Cuando la monocapa se mueve lentamente, este instrumento permite obtener imágenes con todo el campo visual en foco, debido a su objetivo móvil.

Microesferas. Se obtuvieron microesferas de silicio, con grupos superficiales de silanol (SiOH), de Bangs Laboratories, Inc. (E.U.A.) de diámetro medio de 2.47 μm (10 wt %, en sólidos). La densidad de las microesferas es de 2.0 g/cm³, de manera que no flotan en la subfase. Sin embargo, si las microesferas se limpian con 8 – 10 ciclos de sonicación-centrifugado en una mezcla de cloroformo-etanol, estas acaban hidrofobizadas, lo que les permite flotar en la intercara aire/agua. Se preparó una suspensión al 1 % en peso en una mezcla 1:1 de cloroformo-etanol. 80 μL de esa suspensión se mezclaron con 5 mL de la solución anfífilica. Esta nueva suspensión se utilizó para depositar anfilos y microesferas al mismo tiempo en la intercara aire/agua. Para realizar las primeras pruebas con las pinzas ópticas se utilizaron microesferas de látex (poliestireno) obtenidas de Bangs Laboratories, Inc. (E.U.A.) de diámetro medio de 9.00 y 2.00 μm (9.9 y 10 wt % en sólidos, respectivamente). Estas fueron lavadas con 8 – 10 ciclos de sonicación-centrifugado en etanol.

Dado que los tamaños de las partículas utilizadas en los experimentos descritos en este artículo son entre 2.00 y 9.00 μm de diámetro, el atrapamiento óptico puede ser tratado con la aproximación de óptica geométrica.

B.4. Medición de la cintura del haz

Antes de comenzar el montaje del sistema óptico se midió el tamaño de la cintura del haz del laser que se forma después de pasar por el objetivo de microscopio de alta apertura numérica. El haz original del laser es un haz gaussiano, que, después de pasar a través del objetivo de microscopio conserva esta forma (ver por ejemplo [84]). Un haz de estas características tiene una distribución de intensidad descrita por una función gaussiana que depende de z , que es la dirección en que se propaga el haz, y de la distancia radial ρ ,

$$I(\rho, z) = I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)} \right] \exp \left(-\frac{2\rho^2}{W^2(z)} \right), \quad (\text{B.5})$$

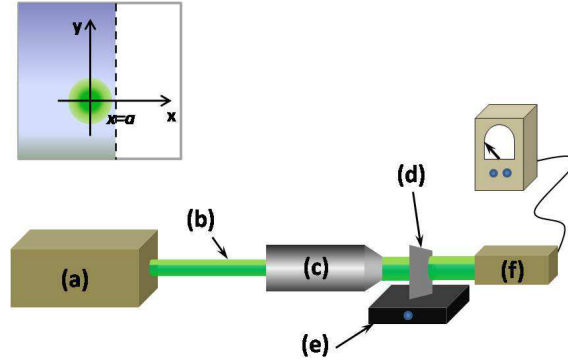


FIGURA B.3: Dispositivo experimental para medir la cintura del haz: (a) laser, (b) haz, (c) objetivo de microscopio, (d) navaja, (e) microposicionador XY, (f) fotosensor. En el recuadro se muestra el plano semi-infinito colocado en $x = a$ representado por la navaja. El spot del haz se localiza a lo largo del eje z .

donde $W(z)$ es el radio del spot y tiene un valor mínimo W_0 , que es la “cintura del haz”, donde el ancho de la intensidad es mínima. En esa región los frentes de onda son aproximadamente planos y se van haciendo esféricos lejos de la cintura. W_0 esta dada en función de la longitud de onda del laser. Si la cintura del haz, $W(z) = W_0$, está localizada en $z = 0$ la intensidad se puede escribir como

$$I(x, y) = \frac{2P_0}{\pi W_0^2} \exp\left(-\frac{2(x^2 + y^2)}{W_0^2}\right), \quad (\text{B.6})$$

donde $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$. Supongamos que bloqueamos el haz con un plano semi-infinito ortogonal a la dirección de propagación del haz, como se muestra en el recuadro de la figura B.3. La potencia justo después del plano está dada por

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} \int_a^{\infty} I(x, y) dx dy = \frac{P_0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{a\sqrt{2}}{W_0}\right), \quad (\text{B.7})$$

donde P_0 es una constante y $\operatorname{erfc}(\cdot)$ es la función error complementaria [85]. Si se mide la potencia en diferentes posiciones del plano semi-infinito, es posible graficar P como función de a , y obtener de esta manera el ancho de la cintura del haz, W_0 , a través de la ecuación (B.7).

Con un arreglo experimental como el que se muestra en la figura B.3 se mide la potencia del haz a la salida del objetivo de microscopio (ver referencia [86]). El plano semi-infinito es el borde de una navaja montada sobre un microposicionador XY. La navaja se coloca en diferentes posiciones $x = a$ y en cada una se mide el voltaje, que es directamente proporcional a la potencia, con un fotosensor. De esta manera se obtienen las graficas mostradas en la figura B.4.

En la figura B.4 se muestran los datos experimentales (cuadros) de voltaje obtenidos al des-

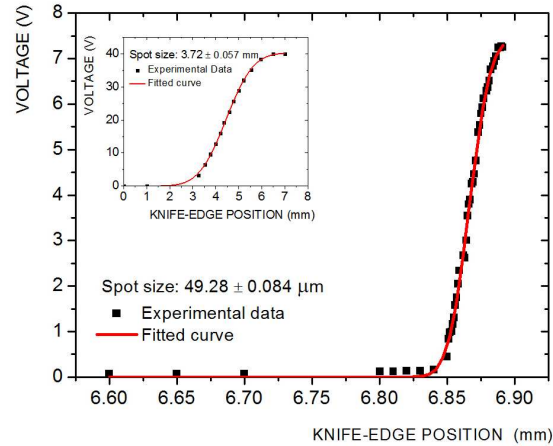


FIGURA B.4: Voltaje como función de la posición del borde de la navaja. La navaja se colocó en el plano focal del objetivo de microscopio, que corresponde a la distancia de trabajo. Los cuadrados corresponden a los puntos experimentales mientras que la línea continua es la curva de ajuste de acuerdo a la ecuación (B.7). En el recuadro se muestra la misma gráfica para el haz antes de pasar a través del objetivo de microscopio.

plazar el borde de la navaja hacia el centro del haz, después de que éste ha pasado por el objetivo de microscopio. La línea continua es el ajuste realizado con la ecuación (B.7). En el recuadro se muestra la misma gráfica correspondiente al haz antes de pasar por el objetivo. De acuerdo a las mediciones realizadas se encontró que la cintura del haz después de haber pasado a través del objetivo de microscopio es en promedio de $56 \pm 7 \mu\text{m}$, mientras que la cintura del haz antes de pasar por el objetivo es en promedio de $3.6 \pm 0.086 \text{ mm}$.

B.5. Montaje experimental

En esta sección se describirá con detalle el montaje experimental del sistema óptico para formar la pinza y el acoplamiento de este sistema a una palangana de Langmuir y a un microscopio de ángulo de Brewster.

B.5.1. Pinzas ópticas

Los componentes ópticos principales para formar la pinza óptica son: un objetivo de microscopio como el descrito en la sección B.3 y un telescopio afocal.

El objetivo de microscopio tiene dos funciones importantes: (i) es el elemento más importante de la pinza, ya que de él depende su eficiencia. Debido a su alta magnificación y a su alta

apertura numérica, se tiene un pequeño spot limitado por difracción, (ii) adicionalmente, es el componente óptico mas cercano a la muestra, es decir, a las partículas atrapadas. Forma una imagen real, invertida y 100 veces aumentada en el plano imagen. Esta formado por una serie de componentes ópticas, formando un complicado sistema apocromático, es decir, corregido para aberración cromática, lo cual hace mas eficiente la pinza. La pupila trasera del objetivo deber de ser llenada totalmente por el haz incidente con el fin de obtener el spot enfocado más pequeño posible y de esta manera tener un gradiente de intensidad mayor.

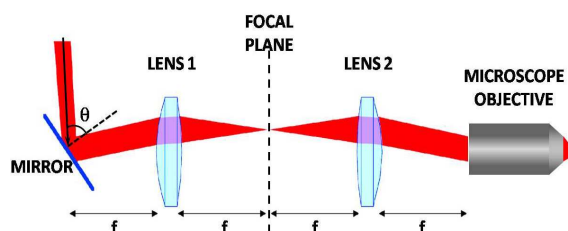


FIGURA B.5: Diagrama de un telescopio afocal formado con dos lentes convergentes de distancia focal f y un espejo móvil. Este dispositivo se utiliza para manipular los objetos atrapados con la pinza óptica. Imagen adaptada de la referencia [83].

El telescopio afocal [87] es un arreglo de dos lentes y un espejo móvil que sirve para pivotar el haz y, de esta manera, poder manipular el objeto atrapado. Para que la pinza sea ópticamente eficiente, es necesario que el mecanismo de pivoteo produzca un haz colimado que siempre esté centrado en la pupila trasera del objetivo de microscopio. De esta manera, un desplazamiento angular alrededor de este punto producirá un desplazamiento lateral del spot enfocado en el plano de la muestra sin pérdidas adicionales de luz [83]. En la figura B.5 se puede ver el diagrama de un telescopio afocal formado con dos lentes convergentes de distancia focal f : el haz del laser incide a un ángulo θ sobre el espejo controlador que se encuentra a una distancia f de la primer lente. El haz reflejado pasa por la primer lente y se enfoca en algún punto del plano focal. Después de pasar por el plano focal el haz diverge hacia la segunda lente, que también se encuentra a una distancia f del plano. Al pasar por la segunda lente el haz emerge paralelo y, a una distancia f de esta, el centro del haz toca el eje óptico del sistema, donde se encuentra la pupila trasera del objetivo de microscopio. De esta manera se puede pivotar el haz mientras que la pupila trasera del objetivo permanece iluminada. En la parte frontal del objetivo el haz sale ligeramente desviado del eje óptico. Esta desviación se puede controlar con el espejo del telescopio, por lo tanto, es posible desplazar la trampa óptica en el plano donde se encuentra la muestra. Para este dispositivo se utilizaron dos lentes plano-convexas con distancia focal $f = 150$ mm.

A lo largo de la distancia f que hay entre la segunda lente convergente y el objetivo de microscopio pueden introducirse diversas componentes ópticas con el fin de modificar la trayectoria del haz. Esto puede verse en la figura B.6. En este dispositivo se utilizó un espejo dicróico que, a incidencia de 45° , refleja la longitud de onda del laser y transmite las demás longitudes de onda.

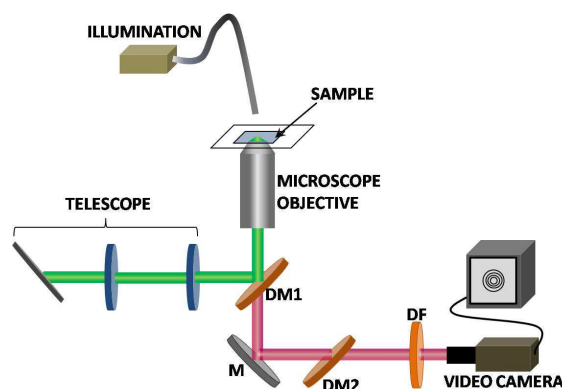


FIGURA B.6: Diagrama de las pinzas ópticas formadas con un microscopio de objetivo de microscopio corregido al infinito.

Con este arreglo óptico el haz del láser pasa primero por el telescopio afocal, se refleja en el espejo dicróico (DM1), pasa a través del objetivo de microscopio y llega hasta la muestra que se encuentra a 6 mm de la parte frontal del objetivo. Cuando el haz llega a la muestra una gran parte de este se refleja y regresa por el objetivo de microscopio. Al llegar nuevamente al espejo DM1 el 90 % de esta luz se refleja en dirección al telescopio afocal. La luz que si consigue transmitirse por el espejo DM1 se bloquea nuevamente con otro espejo dicróico (DM2) y con un filtro dicróico (DF), para que de esta manera no llegue la luz del láser a la videocámara con la cual se observarán las partículas atrapadas.

Por otra parte, para poder observar a las partículas atrapadas con la pinza es necesario utilizar una fuente de iluminación colocada arriba de la muestra, como se ve en la figura B.6. En este caso se utilizó una lámpara fría de fibra óptica (Cole-Parmer modelo EW-09790-00) de luz blanca que no calienta la muestra. La luz proveniente del sistema de iluminación llega hasta la videocámara después de pasar por dos espejos dicróicos (DM1 y DM2), de un espejo plano (M) y de un filtro dicróico (DF). En la videocámara se acopló un sistema de magnificación modular, como se describió en la sección B.3, para tener una magnificación adicional y para formar un sistema corregido al infinito.

Para determinar la magnificación del sistema formado por el objetivo de microscopio y del sistema de magnificación modular se utilizó una rejilla de calibración que fue colocada en el plano de la muestra. Se encontró que la magnificación es de $\sim 4000\times$.

Para probar que la pinza funcionara correctamente se fabricó una celda con dos cubreobjetos de vidrio pegados entre si, utilizando Mylar[®] (tereftalato de polietileno) como espaciador. En la celda se colocó una disolución de microesferas de látex de $2.00\ \mu\text{m}$ de diámetro en agua ultrapura. La celda se colocó en la base de un microposicionador Z, de manera que fue posible determinar que la pinza atrapa a las partículas aproximadamente a $80\ \mu\text{m}$ por arriba del foco. La potencia del láser necesaria para atrapar estas microesferas en la celda es $\geq 40\ \text{mW}$. También se

midió el desplazamiento máximo lateral que se puede obtener con el espejo móvil del telescopio afocal. Se encontró que, con este dispositivo, la pinza puede desplazarse lateralmente hasta $\sim 50 \mu\text{m}$.

B.5.2. Acoplamiento de palangana de Langmuir y MAB

Para acoplar la palangana al sistema óptico descrito en la subsección anterior, se utilizó una mesa de aluminio con un hueco en el centro y de altura ajustable. Con esta mesa es posible colocar la ventana de cristal que se encuentra en el fondo de la palangana justo arriba del objetivo de microscopio. Una vez acoplada la palangana se colocó el MAB en la parte superior de la palangana para poder visualizar la superficie del agua de la palangana. El dispositivo completo se ilustra en la figura B.7.

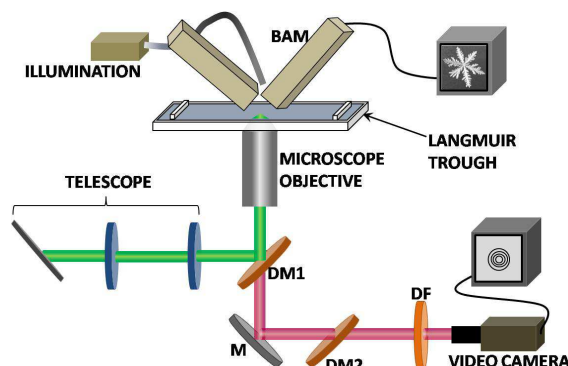


FIGURA B.7: Diagrama del dispositivo experimental completo. La palangana de Langmuir se colocó sobre una mesa de aluminio (no mostrada) para colocarla justo arriba del objetivo de microscopio. En el objetivo del MAB se colocó el filtro de interferencia (no mostrado en la figura).

Una gran parte del haz que proviene de la pinza se transmite al llegar a la superficie del agua, llegando hasta el objetivo del MAB. Este exceso de luz impide ver la superficie del agua, por lo que es necesario utilizar un filtro de interferencia de banda estrecha ($\pm 1 \mu\text{m}$) centrado en la longitud de onda del MAB, que es de 532 nm . De esta manera la luz que llega al objetivo del MAB proviene, en su mayoría, del mismo haz del MAB y no de la pinza.

B.6. Resultados y discusión

Con la palangana de Langmuir instalada en el dispositivo mostrado en la figura B.7 se probó la pinza óptica utilizando microesferas de látex de $9.00 \mu\text{m}$ de diámetro. La prueba consistió en depositar las microesferas en la intercara aire/agua a pH 5.7 y a temperatura ambiente

de 22°C. Bajo estas condiciones, se logró atrapar un agregado de microesferas, con el laser de la pinza a una potencia de 500 mW. En la figura B.8 se muestran cuatro imágenes sucesivas adquiridas con la videocámara de la pinza óptica. Se puede notar que al transcurrir el tiempo desde $t = 0$ s hasta $t = 140$ s el agregado de microesferas rota alrededor del punto de atrapamiento. Durante esta prueba no se observaron las microesferas con el MAB.

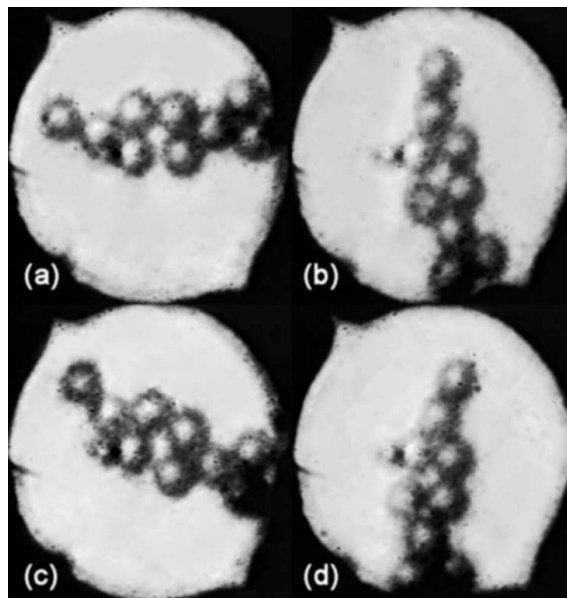


FIGURA B.8: Imágenes de un agregado de microesferas de $9.00 \mu\text{m}$ de latex atrapadas por la pinza óptica en la intercara aire/agua en una palangana de Langmuir observadas con la cámara de la pinza: (a) imagen tomada en $t = 0$ s, (b) $t = 32$ s, (c) $t = 96$ s, y (d) $t = 140$ s.

Para estar seguros de que las microesferas atrapadas se encuentran realmente en la intercara aire/agua es necesario utilizar el MAB. En este caso la alineación de la pinza óptica con el campo de visión del microscopio es crítica para poder observar las microesferas que han sido atrapadas. En la figura B.9 se muestran cuatro imágenes sucesivas de un agregado de microesferas de látex ($9.00 \mu\text{m}$ de diámetro) atrapado con la pinza y observado con el MAB. Las flechas indican la posición de la pinza. En este caso el pH de la subfase es también de 5.7, la temperatura de 22°C y la potencia del laser es de 400 mW.

Con la anterior configuración del dispositivo experimental completo, depositamos una monocapa de ácido nervónico con microesferas de silicio en una subfase de agua ultrapura a pH 5.7 y temperatura ambiente de 22°C. Posteriormente, se comprime la monocapa con las barreras de la palangana a una velocidad de $6 \text{ cm}^2/\text{min}$. El ácido nervónico a esta temperatura presenta una región de coexistencia de fase de líquido expandido (LE) con líquido condensado (LC) a una presión lateral de $\sim 3 \text{ mN/m}$. Por arriba de esa presión comienzan a observarse dominios de la fase LC con tamaños de $20 - 500 \mu\text{m}$. Las microesferas de silicio ($2.47 \mu\text{m}$ de diámetro)

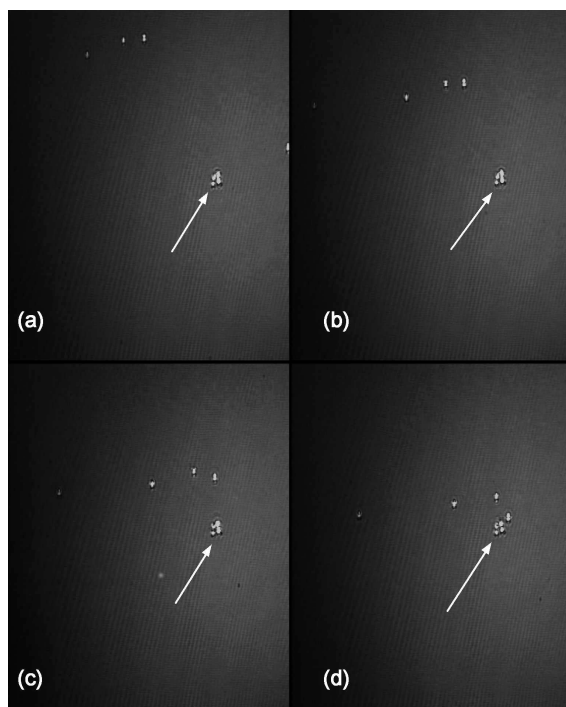


FIGURA B.9: Imágenes de MAB de un agregado de microsferas de $9.00 \mu\text{m}$ de latex atrapadas por la pinza óptica en la intercara aire/agua en una palangana de Langmuir: (a) imagen tomada en $t = 0 \text{ s}$, (b) $t = 10 \text{ s}$, (c) $t = 20 \text{ s}$, y (d) $t = 30 \text{ s}$. El ancho de cada imagen es de $460 \mu\text{m}$.

inicialmente se encuentran dispersas en la fase LE. Al ir comprimiendo la monocapa, muchas de estas microsferas sirven como centros de nucleación para los dominios del ácido nervónico y otras permanecen dispersas en la fase LE. Para poder atrapar dominios con la pinza óptica es necesario capturar una de las microsferas que haya servido como centro de nucleación. Un ejemplo se muestra en la figura B.10, donde un dominio pequeño, de aproximadamente $20 \mu\text{m}$, es atrapado por la pinza en el lugar señalado por la flecha. Se tomaron cuatro imágenes sucesivas a intervalos de tiempo de 0.48 s . Se puede observar que el dominio permanece fijo mientras que los dominios circundantes interactúan con este hasta el punto de desprenderlo de la trampa óptica (no mostrado en la imagen).

Otra posibilidad es atrapar con la pinza un de las microsferas de la fase LE y esperar que algún dominio interactúe con la microesfera, tal como se muestra en la imagen B.11. En este caso se tomaron imágenes sucesivas cada 6 s . Se puede ver que dos brazos del dominio rodean la microesfera. El dominio rota por virtud de los flujos de la monocapa y de la interacción con otros dominios hasta que nuevamente es arrastrado alejándose de la trampa óptica (no mostrado en la imagen).

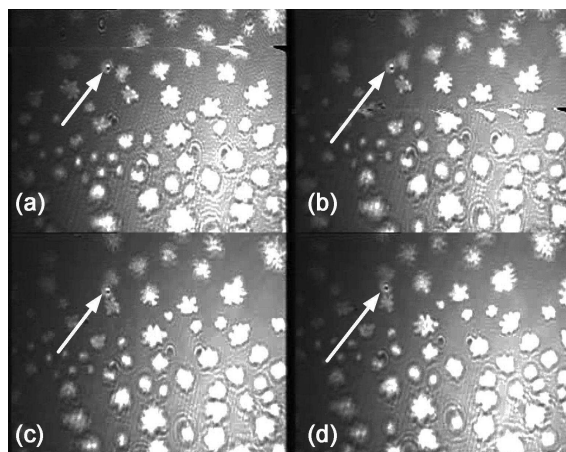


FIGURA B.10: Imágenes de MAB de una microesfera de silicio pegada a un dominio de ácido nervónico atrapada por la pinza en el lugar señalado por la flecha. Las imágenes fueron tomadas a intervalos de tiempo de 0.48 s. El ancho de cada imagen es de $460 \mu\text{m}$.

B.7. Conclusiones

Fue posible desarrollar una técnica que permite capturar dominios de fases condensadas en monocapas de Langmuir basada en pinzas ópticas utilizando una palangana de Langmuir. Para observar directamente a los dominios atrapados se utilizó microscopía de ángulo de Brewster. Se observó que para poder capturar dominios es conveniente que estos tengan tamaños de aproximadamente $20 - 30 \mu\text{m}$ ya que de otra forma la pinza no parece ser lo suficientemente fuerte para atraparlos. Se observó también que es conveniente que, alrededor de un dominio capturado, no haya otros dominios muy cercanos, ya que la interacción entre estos puede desprender a los dominios de la trampa óptica. Es conveniente utilizar el laser que forma la pinza óptica con la menor potencia posible, ya que se observó que para potencias mayores a los 800 mW las microesferas se calientan tanto que derriten los dominios de la fase LC, dando la impresión de que cuando estos pasan cerca de la pinza son borrados inmediatamente. Un intervalo correcto de potencia para el laser es $400 - 600 \text{ mW}$ para obtener un buen atrapamiento.

Finalmente, cabe mencionar que esta técnica, aparentemente, podría tener aplicaciones para estudios en monocapas como mediciones de viscosidad, o de interacciones dipolares, para lo que probablemente sería conveniente utilizar una monocapa que forme dominios mas pequeños que los del ácido nervónico, para poder atraparlos con mayor facilidad.

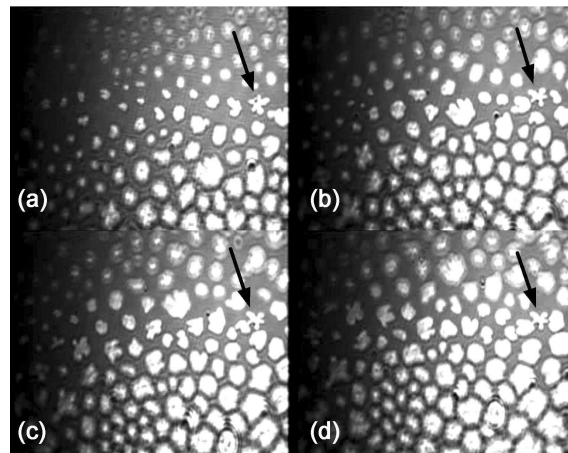


FIGURA B.11: Imágenes de MAB de una microesfera de silicio atrapada por la pinza óptica. Cuando un dominio pasa cerca de esta esfera interactúa con la microesfera y rota alrededor de este punto debido a los flujos de la monocapa. Las imágenes fueron tomadas a intervalos de tiempo de 6 s. El ancho de cada imagen es de $460 \mu\text{m}$.

Bibliografía

- [1] J. S. Langer, *Instabilities and pattern formation in crystal growth*, Rev. Mod. Phys. **52** (1980) 1–30.
- [2] E. Brener, K. Kassner, H. Müller-Krumbhaar, *Pattern formation in first-order phase transitions*, Int. J. Mod. Phys. C **3** (1992) 825–851.
- [3] E. Brener, H. Müller-Krumbhaar, D. Temkin, T. Abel, *Morphology diagram of possible structures in diffusional growth*, Physica A **249** (1998) 73–81.
- [4] R. Bruinsma, F. Rondelez, A. Levine, *Flow-controlled growth in Langmuir monolayers*, Eur. Phys. J. E **6** (2001) 191–200.
- [5] A. Flores, E. Corvera-Poiré, C. Garza, R. Castillo, *Pattern formation and morphology evolution in Langmuir Monolayers*, J. Phys. Chem. B **110** (2006) 4824–4835.
- [6] A. Flores, E. Corvera-Poiré, C. Garza, R. Castillo, *Growth and morphology in Langmuir Monolayers*, Europhys. Lett. **74** (2006) 799–85.
- [7] M. Sickert, F. Rondelez, *Shear viscosity of Langmuir monolayers in the low-density limit*, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 126104–1.
- [8] M. Sickert, F. Rondelez, *Reply on “Shear viscosity of Langmuir monolayers in the low-density limit”*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 139604–1.
- [9] M. Sickert, F. Rondelez, H. A. Stone, *Single-particle Brownian dynamics for characterizing the rheology of fluid Langmuir monolayers*, Eur. Phys. Lett. **79** (2007) 66005.
- [10] E. Ben-Jacob, *From snowflake formation to growth of bacterial colonies. Part I. Diffusive patterning in azoic systems*, Contemp. Phys. **34** (1993) 247–273.
- [11] G. P. Ivantsov, *Temperature field around a spherical, cylindrical, and needle-shaped crystal, growing in a pre-cooled melt*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **58** (1947) 567.
- [12] M. E. Glicksman, R. J. Schaefer, J. D. Ayers, *Dendritic Growth-A Test of Theory*, Metall. Trans. A **7** (1976) 1747.

- [13] S. C. Huang, M. E. Glicksman, *Fundamentals of dendritic solidification-I. Steady-state tip growth*, Acta Metall. **29** (1981) 701.
- [14] W. W. Mullins, R. F. Sekerka, *Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow*, J. Appl. Phys. **34** (1963) 323.
- [15] W. W. Mullins, R. F. Sekerka, *Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy*, J. Appl. Phys. **35** (1964) 444.
- [16] M. Ben-Amar, Y. Pomeau, *Theory of dendritic growth in a weakly undercooled melt*, Europhys. Lett. **2** (1986) 307.
- [17] J. S. Langer, *Dendrites, viscous fingers and the theory of pattern formation*, Science **243** (1989) 1150.
- [18] B. Utter, R. Ragnarsson, E. Bodenschatz, *Alternating tip splitting in directional solidification*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 4604–4607.
- [19] I. Stalder, J. H. Bilgram, *Morphology of structures in diffusional growth in three dimensions*, Europhys. Lett. **56** (2001) 829–835.
- [20] H. M. Singer, J. H. Bilgram, *Quantitative description of morphological transitions in diffusion-limited growth of xenon crystals*, Phys. Rev. E **70** (2004) 031601.
- [21] N. Provatas, N. Goldenfeld, J. Dantzig, *Efficient computation of dendritic microstructures using adaptive mesh refinement*, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3308.
- [22] N. Provatas, Q. Wang, M. Haataja, M. Grant, *Seaweed to dendrite transition in directional solidification*, Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 155502.
- [23] L. M. Sander, *Diffusion-limited aggregation: a kinetic critical phenomenon?*, Contemp. Phys. **41** (2000) 203.
- [24] L. M. Sander, T. A. Witten, *Diffusion-limited aggregation: a kinetic critical phenomenon*, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1400.
- [25] P. Nozières, *Solids Far From Equilibrium*, Cambridge University Press, Nueva York, E.U.A., 1992.
- [26] V. M. Kaganer, H. Möhwald, P. Dutta, *Structure and phase transitions in Langmuir monolayers*, Rev. Mod. Phys. **71** (1999) 779.
- [27] D. A. Edwards, H. Brenner, D. T. Wasan, *Interfacial transport processes and rheology*, Butterworth-Heinemann, Boston, E.U.A, 1991.

- [28] I. G. Currie, *Fundamental Mechanics of Fluids*, McGraw Hill, Nueva York, E. U. A., 1974.
- [29] P. Martin, M. Szablewski, *Langmuir-Blodgett Troughs Operating Manual*, Nima Technology Ltd, Cranfield University, England, 2004.
- [30] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford University Press, Nueva York, E. U. A., 1993.
- [31] M. Lundquist, *The relation between polymorphism in "Two dimensional" monomolecular films on water to polymorphism in the three-dimensional state, and the formation of multimolecular films on water*, *Chemica Scripta* **1** (1971) 197.
- [32] M. Lundquist, *Molecular arrangement in condensed monolayer phases*, *Prog. Chem. Fats other Lipids* **16** (1978) 101.
- [33] M. Lundquist, *Condensed phases in insoluble monomolecular films on water*, *Finska Kemists* **72** (1963) 14.
- [34] G. A. Overbeck, D. Möbius, *A new phase in the generalized phase diagram of monolayer films of long-chain fatty acids*, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7999.
- [35] S. Hénon, J. Meunier, *Microscope at the Brewster angle: direct observation of first-order phase transitions in monolayers*, *Rev. Sci. Instrum.* **62** (1991) 936.
- [36] D. Höning, D. Möbius, *Direct visualization of monolayers at the air/water interface by Brewster angle microscopy*, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4590.
- [37] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley, Nueva York, E.U.A., 1999.
- [38] P. Drude, *The Theory of Optics*, Dover, Nueva York, E. U. A., 1959.
- [39] A. Flores, *Diagramas de fase, formación de patrones y evolución de dominios en monocapas de Lanmguir*, Posgrado en Ciencias Físicas, U.N.A.M., México, D.F., 2005.
- [40] N. F. Technologie, *Brewster Angle Microscope: Operating Manual*, Nano Film Technologie, Alemania, 1990.
- [41] N. F. Technologie, *Brewster Angle Microscope: Operating Manual*, Nano Film Technologie, Alemania, 2001.
- [42] A. Miller, H. Möhwald, *Diffusion limited growth of crystalline domains in phospholipid monolayers*, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 4258.
- [43] S. Akamatsu, O. Bouloussa, K. To, F. Rondelez, *Two-dimensional dendritic growth in Langmuir monolayers of D-myristoyl alanine*, *Phys. Rev. A* **46** (1992) 4504.

- [44] G. Weideman, D. Vollhardt, *Nonequilibrium domain growth in fatty acid ethyl ester monolayers*, Langmuir **13** (1997) 1623.
- [45] U. Gehlert, D. Vollhardt, *Nonequilibrium structures in 1-monopalmitoyl-rac-glycerol monolayers*, Langmuir **13** (1997) 277.
- [46] K. Iimura, Y. Yamauchi, Y. Tsuchiya, T. Kato, *Two-dimensional dendritic growth of condensed phase domains in spread monolayers of cis-Unsaturated fatty acids*, Langmuir **17** (2001) 4602–4609.
- [47] A. Flores, P. Ize, S. Ramos, R. Castillo, *The dioctadecylamine monolayer: Textures, phase transitions and dendritic growth*, J. Chem. Phys. **119** (2003) 5644–5653.
- [48] M. Karttunen, M. P. Haataja, M. Säily, I. Vattulainen, J. M. Holopainen, *Lipid domain morphologies in phosphatidylcholine-ceramide monolayers*, Langmuir **25** (2009) 4595.
- [49] N. Nandi, D. Vollhardt, *Effect of molecular chirality on the morphology of biomimetic Langmuir monolayers*, Chem. Rev. **103** (2003) 4033.
- [50] G. Weideman, D. Vollhardt, *Long-range tilt orientational order in phospholipid monolayers: A comparative study*, Biophys. J. **70** (1996) 2758.
- [51] D. Vollhardt, G. Emrich, T. Gutberlet, J.-H. Fuhrhop, *Chiral discrimination and pattern formation in N-dodecylmannonamide monolayers at the air-water interface*, Langmuir **12** (1996) 5659.
- [52] D. Vollhardt, G. Emrich, T. Gutberlet, J.-H. Fuhrhop, *Dendritic crystal growth in N-dodecylgluconamide monolayers at the air-water interface*, Langmuir **11** (1995) 2661.
- [53] F. Hoffmann, K. J. Stine, H. Hühnerfuss, *Appearance and disappearance of dendritic and chiral patterns in domains of Langmuir monolayers observed with Brewster Angle Microscopy*, J. Phys. Chem. B **109** (2005) 240.
- [54] K. S. Birdi, *Self-Assembly Monolayer Structures of Lipids and Macromolecules at Interfaces*, Kluwer Academic Publishers, Nueva York, E. U. A., 1999.
- [55] D. Vollhardt, *Effect of unsaturation in fatty acids on the main characteristics of Langmuir monolayers*, J. Phys. Chem. C **111** (2007) 6805.
- [56] G. Diaz, *Mapeo hidrodinámico durante el crecimiento de dominios en monocapas de Langmuir*, Facultad de Ciencias, U.N.A.M., México, D.F., 2007.
- [57] O. Albrecht, H. Gruler, E. Sackmann, *Polymorphism of phospholipid monolayers*, J. Phys. (Paris) **39** (1978) 301.

- [58] N. Krasteva, D. Vollhardt, G. Brezesinski, H. Möhwald, *Effect of sugars and dimethyl sulfoxide on the structure and phase behavior of DPPC monolayers*, *Langmuir* **17** (2001) 1209.
- [59] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, John Wiley, Nueva York, E. U. A., 1985.
- [60] A. Miller, W. Knoll, H. Möhwald, *Fractal growth of crystalline phospholipid domains in monomolecular monolayers*, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2633.
- [61] K. A. Suresh, J. Nittmann, F. Rondelez, *Pattern formation during phase transition in Langmuir monolayers near critical temperature*, *Europhys. Lett.* **6** (1988) 437.
- [62] A. L. Barbási, H. E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth*, Cambridge University Press, Gran Bretaña, 1995.
- [63] T. M. Fischer, *Comment on “Shear viscosity of Langmuir monolayers in the low-density limit”*, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 139603–1.
- [64] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books, California, E. U. A., 2000.
- [65] M. B. Forstner, J. Käs, D. Martin, *Single lipid diffusion in Langmuir monolayers*, *Langmuir* **17** (2001) 567.
- [66] C. Selle, F. Rückerl, D. S. Martin, M. B. F. J. Käs, *Measurement of diffusion in Langmuir monolayers by single-particle tracking*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 5535.
- [67] H. Brenner, L. G. Leal, *A micromechanical derivation of Fick’s Law for interfacial diffusion of surfactant molecules*, *J. Coll. Int. Sci.* **65** (1978) 191.
- [68] K. Danov, R. Aust, F. Durst, U. Lange, *Influence of the surface viscosity on the hydrodynamic resistance and surface diffusivity of a large Brownian particle*, *J. Coll. Int. Sci.* **175** (1995) 36.
- [69] K. Danov, R. Dimova, B. Pouligny, *Viscous drag of a solid sphere straddling a spherical or flat surface*, *Phys. Fluids* **12** (2000) 2711.
- [70] T. M. Fischer, P. Dhar, P. Heinig, *The viscous drag of spheres and filaments moving in membranes or monolayers*, *J. Fluid Mech.* **558** (2006) 451.
- [71] W. B. Russsek, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*, Cambridge University Press, Gran Bretaña, 1989.
- [72] P. Nassoy, W. R. Birch, D. Andelman, F. Rondelez, *Hydrodynamic mapping of two-dimensional electric fields in monolayers*, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 455.

- [73] S. Kim, H. Yu, *Lateral diffusion of amphiphiles and macromolecules at the air/water interface*, J. Phys. Chem. **96** (1992) 4034.
- [74] R. Peters, K. Beck, *Translational diffusion in phospholipid monolayers measured by fluorescence microphotolysis*, Proc. Natl. Acad. Sci., USA **80** (1983) 7183.
- [75] F. Caruso, F. Grieser, A. Murphy, P. Thistlethwaite, R. Urquhart, M. Almgren, E. Wistust, *Determination of lateral diffusion coefficients in air-water monolayers by fluorescence quenching measurements*, J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 4838.
- [76] A. Ashkin, *Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers*, Word Scientific, E.U.A., 2006.
- [77] S. Wurlitzer, C. Lautz, M. Liley, C. Duschl, T. M. Fischer, *Micromanipulation of Langmuir monolayers with optical tweezers*, J. Phys. Chem. B **105** (2001) 182.
- [78] S. Wurlitzer, P. Steffen, T. M. Fischer, *Line tension of Langmuir monolayer phase boundaries determined with optical tweezers*, J. Chem. Phys. **112** (2000) 5915.
- [79] S. Wurlitzer, P. Steffen, M. Wurlitzer, Z. Khattari, T. M. Fischer, *Line tension in Langmuir monolayers probed by point forces*, J. Chem. Phys. **113** (2000) 3822.
- [80] D. G. Grier, *A revolution in optical manipulation*, Nature **424** (2003) 21.
- [81] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu, *Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles*, Optics Lett. **11** (1986) 288.
- [82] K. C. Neuman, S. M. Block, *Optical trapping*, Rev. Sci. Instrum. **75** (2004) 2787.
- [83] J. E. Molloy, M. J. Padgett, *Lights, action: optical tweezers*, Contemp. Phys. **43** (2002) 241.
- [84] J. W. Goodman, *Introduction to Fourier Optics*, McGraw Hill, E.U.A., 1996.
- [85] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*, J. Wiley, E. U. A., 2001.
- [86] R. S. Sirohi, *A course of experiments with He-Ne laser*, J. Wiley, E. U. A., 1985.
- [87] E. Hecht, *Optics*, Addison-Wesley, E. U. A., 1987.