

Movimiento browniano y microrreología

Erick Sarmiento Gómez

Departamento de Ingeniería Física, División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guanajuato.
Cda. Loma del Bosque #103, Lomas del Campestre, 37150 León de los Aldama, Gto.
esarmiento@fisica.ugto.mx

Resumen

Desde las observaciones iniciales de Robert Brown se encontró que partículas micrométricas coloidales embebidas en un fluido presentan un movimiento errático, ahora conocido como movimiento browniano. El mismo es reconocido como la prueba última de la estructura atómica de la materia, dado que no se puede explicar sin considerar que el fluido que rodea la partícula está formado de átomos que, a pesar de la diferencia de tamaños con el coloide, son capaces de imponer un impulso a la partícula, dando lugar a su movimiento. Uno de los parámetros que determinan la dinámica de la partícula es la viscosidad del solvente: a mayor viscosidad, la partícula se mueve más lentamente y viceversa. Con esto, si se desconociera la viscosidad de un fluido, sería posible determinarla a través del movimiento de una partícula coloidal embebida en dicho fluido. Este es el principio básico de la microrreología, que permite determinar, no solo la viscosidad, sino otras propiedades reológicas relevantes de fluidos viscoelásticos, tales como el espectro viscoelástico a partir de seguir el movimiento de la partícula coloidal embebida en dicho fluido. En este trabajo introduciré esta técnica de microrreología basada en la observación del movimiento browniano, incluyendo sus bases teóricas, discutiré algunas implementaciones

experimentales y mostraré el tipo de resultados que se pueden obtener con esta técnica.

Palabras clave

Viscoelasticidad, movimiento browniano, reología.

1. Introducción

Robert Brown, al observar granos de polen en medio acuoso por medio de un microscopio, observó que presentaban un movimiento errático que parecía imposible de predecir [1]. No fue sino hasta los trabajos de Einstein y Smoluchowski [2,3] que se encontró un marco teórico que permitió describir este movimiento, ahora usualmente conocido como movimiento browniano. El origen de este movimiento reside en la interacción de la partícula (usualmente micrométrica) con los átomos que constituyen el líquido (con tamaños cercanos al Angstrom). A pesar de la diferencia en tamaños, los átomos son capaces de impulsar la partícula, pero al interactuar con un gran número de partículas, el movimiento resultante parece errático. El lector podría buscar videos en internet, basados en simulación por computadora, para una visualización microscópica del fenómeno. Si bien una solución determinista no es práctica, debido justamente a esta discrepancia de escalas y al enorme número de partículas involucradas, es posible determinar propie-

dades promedio. Uno de los resultados más relevantes y sorprendentes de estas teorías que describen el movimiento browniano es que su desplazamiento cuadrático medio, DCM, que cuantifica el desplazamiento promedio al cuadrado que realiza una partícula en intervalos de tiempo t , es lineal con el tiempo [4]. El coeficiente de linealidad del desplazamiento cuadrático medio se conoce como coeficiente de difusión y depende, entre otras propiedades, de la viscosidad del medio. Esto indica que es posible determinar la viscosidad de un medio al introducir partículas brownianas en él y cuantificar su desplazamiento cuadrático medio, funcionando entonces como un viscosímetro microscópico [5]. La viscosidad, al caracterizar la respuesta mecánica de un fluido ante una deformación de corte, es una propiedad reológica importante, por lo que a veces se usa el término de microrreología para referir al conjunto de metodologías que permiten medir propiedades reológicas a partir de observaciones microscópicas [6].

Sin embargo, la viscosidad no es la única propiedad reológica que sería de interés medir para la reología. Más aún, la viscosidad solo caracteriza a los fluidos newtonianos ideales. Desde un punto de vista teórico, es relevante preguntarse cómo sería el movimiento browniano en un fluido viscoelástico, es decir, en aquellos fluidos que tienen un comportamiento entre un fluido ideal y un sólido elástico. Este avance teórico se logró por el trabajo de Mason y colaboradores, quienes usando una ecuación generalizada de Langevin [7,8] lograron relacionar el desplazamiento cuadrático medio no con la viscosidad, sino con el módulo viscoelástico, es decir, con la respuesta mecánica del fluido ante una deformación oscilatoria de corte, abriendo la posibilidad de estudiar fluidos viscoelásticos y desarrollando una de las técnicas microrreológicas más exitosas. A partir de esto, la microrreología ha tenido

un avance muy importante, tanto desde el punto de vista técnico como teórico y con diferentes variantes que permiten estudiar una gran variedad de fluidos viscoelásticos [6]. Dentro de las ventajas que tiene la microrreología se encuentran: requiere volúmenes pequeños de estudio, tiene un intervalo extendido de frecuencias en comparación con la reología mecánica, presentan una alta sensibilidad a fluidos poco viscosos y permite estudiar localmente las propiedades reológicas. Sin embargo, usualmente se limita a materiales suaves.

Es importante resaltar que el desarrollo microrreológico de Mason y colaboradores no es la única propuesta de microrreología que existe. En general, la microrreología se divide en dos categorías: pasiva, es decir basada en observar el movimiento browniano, y activa, en la que alguna fuerza externa mueve a la partícula. De manera natural, la microrreología pasiva determina el régimen lineal de la respuesta de fluido ante deformaciones de corte, mientras que la activa permite acceder al régimen no lineal. Las diferentes técnicas microrreológicas se diferencian por el mecanismo usado para detectar el movimiento de las partículas (videomicroscopía, dispersión de luz, interferometría, por ejemplo), y por la metodología para manipularlas (campos magnéticos, eléctricos, pinzas ópticas, etc.), esto para la microrreología pasiva y activa respectivamente [6].

Este artículo pretende servir como introducción a la subvariedad de la microrreología desarrollada por Mason y colaboradores y que usa el movimiento browniano para determinar las propiedades viscoelásticas de fluidos viscoelásticos y se organiza de la siguiente manera: primero revisaré las bases teóricas del movimiento browniano y su relación con la viscosidad, después delinearé el desarrollo teórico de la ecuación generalizada de Langevin, base

de la microrreología, para comentar algunos detalles técnicos de implementaciones usuales de la técnica y, finalmente, mostrar algunos resultados en un fluido viscoelástico de interés.

2. Movimiento browniano

Existen varios formalismos que permiten describir el movimiento browniano [9,10,2] pero nos enfocaremos en la llamada ecuación de Langevin [11]. Esta ecuación no es más que la ecuación de movimiento (2ª ley de Newton) para una partícula browniana interactuando con las partículas que la rodean. Separando la contribución de la fuerza de fricción que se espera que la partícula tenga en el fluido y una fuerza aleatoria debido a los choques con las moléculas del solvente, la ecuación de Langevin indica:

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + f_R(t) \quad (1)$$

donde m es la masa del coloide, v es su velocidad, $-\gamma v$ representa la fuerza de fricción con un coeficiente de fricción γ y $f_R(t)$ es la fuerza aleatoria que las moléculas del solvente le imponen a la partícula coloidal. En principio, al suponer cierta interacción coloide-solvente y conocer la posición y velocidad inicial de todas las moléculas que rodean nuestra partícula, es posible determinar la forma exacta de $f_R(t)$. Sin embargo, es impráctico proceder de tal manera, por la enorme cantidad de partículas involucradas. En su lugar, el formalismo de Langevin propone resolver la ecuación (1) de manera estadística, es decir, en lugar de determinar la posición, velocidad o desplazamiento de la partícula en función del tiempo, calcularemos el promedio de velocidades o desplazamientos, a partir del conocimiento, también estadístico, de la función $f_R(t)$.

Un último parámetro que se requiere para tener un resultado analítico, pero promedio, del movimiento de la partícula coloidal es el coeficiente de fricción. Usando la ecuación de Stokes, es posible demostrar que, para un fluido

newtoniano incompresible en el régimen estacionario [12] el coeficiente de fricción es $6\pi\eta r$ con η la viscosidad del medio y r el radio de la partícula. Con este último resultado es posible demostrar varias propiedades del movimiento browniano, por ejemplo, que su desplazamiento medio es nulo (lo que era esperado dado que en promedio siente una fuerza neta igual a cero), pero que el desplazamiento cuadrático medio, o DCM, en un caso 2 dimensional, es:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 4Dt \quad (2)$$

donde D es el coeficiente de difusión y toma el valor de $D = k_B T / 6\pi\eta r$, con k_B la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Es decir, que la movilidad de la partícula es directamente proporcional a la temperatura, que aumenta la frecuencia e intensidad de los choques con el solvente, e inversamente proporcional al tamaño de la partícula y a la viscosidad del medio en el que se encuentra. Un ejemplo de esta diferencia se encuentra en la **Fig 1**, donde se muestra el DCM de partículas coloidales esféricas de sílice de $1 \mu\text{m}$ de radio, a 25°C de temperatura en agua (en negro) y en una mezcla de agua y glicerol al 50 % w/w (en rojo). Estos resultados fueron obtenidos en el laboratorio de materiales blandos de la Universidad de Guanajuato al observar directamente a las partículas en dichos fluidos por medio de videomicroscopía. Es apreciable que la partícula se mueve más lentamente en el segundo medio, lo que concuerda con los resultados de la **Ec. (2)**. Más aún, la viscosidad obtenida del DCM concuerda con la medida por medio de reología mecánica.

3. Ecuación generalizada de Langevin

La relación entre la viscosidad y el DCM se generaliza en el marco de la ecuación generalizada de Langevin, desarrollada por Mason y colaboradores [7] que se puede escribir como:

$$m \frac{dv}{dt} = f_R(t) + \int_{-\infty}^t \gamma(t-t')v(t')dt' \quad (3)$$

donde se ha introducido una función de memoria $\gamma(t - t')$ en lugar del simple término lineal de la viscosidad para tomar en cuenta los efectos viscoelásticos del material. Es interesante hacer ver el parecido entre la ecuación anterior y la expresión del esfuerzo de corte de un fluido viscoelástico ante una deformación en la cual la función de memoria es el módulo de relajación del esfuerzo de corte [5]. Esta relación no es una coincidencia ya que ambos modelos pretenden incluir efectos de memoria, es decir, en fenómenos en los que la respuesta del sistema físico no es solo función de la perturbación en ese momento, sino de tiempos anteriores. En nuestro caso en particular, esta memoria afecta el movimiento de la partícula por medio del término de fricción y se relaciona con la viscoelasticidad del fluido.

Con esta ecuación, en el espacio de Fourier, es posible demostrar una relación análoga a la **Ec. (2)** entre la transformada de Fourier del DCM ($F\{\langle \Delta r^2 \rangle\}$) y el módulo complejo $G^*(\omega)$, cuya parte real e imaginaria representan la respuesta del material viscoelástico ante una deformación oscilatoria:

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi i r F\{\langle \Delta r^2 \rangle\}} \quad (4)$$

Es importante resaltar algunas suposiciones que se tienen que hacer para llegar a esta ecuación. Primero, se requiere que el medio que rodea la partícula sea homogéneo, tal que el término de fricción sea isotrópico. Esto restringe la aplicabilidad de la técnica a fluidos viscoelásticos con distancias características mesoscópicas menores al tamaño de la partícula [13]. Relacionado con lo anterior, se requiere que haya una interacción entre el fluido viscoelástico y el medio completamente relacionada con la fricción, es decir, que no se contempla que haya absorción o adhesión de las estructuras supramoleculares del fluido viscoelástico en la superficie de la partícula [14].

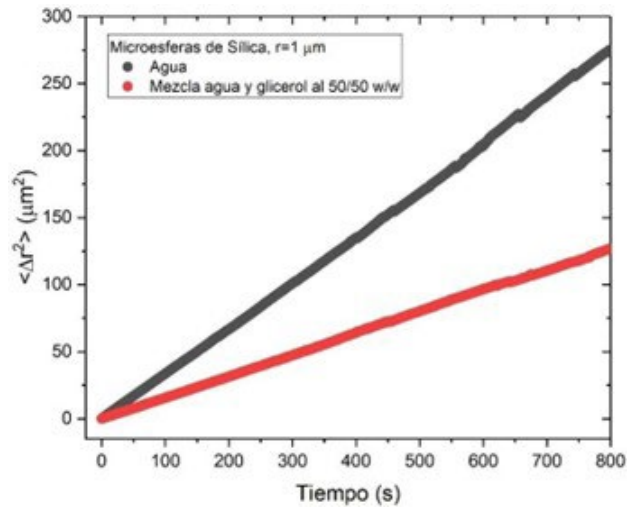


Fig. 1. DCM de partículas de 1 μm de radio hechas de sílice en agua (en negro) y en una mezcla de glicerol con agua (en rojo).

Por último, se consideró que las frecuencias de estudio sean tales que la inercia de la partícula se pueda despreciar [15].

Con esto tenemos completa la relación entre el movimiento de una partícula en un fluido viscoelástico y sus propiedades viscoelásticas: en lugar de deformar mecánicamente el material con un reómetro, se introducen partículas micrométricas en el fluido viscoelástico, se determina el DCM, se transforma en Fourier y, usando la **Ec. (4)**, se obtiene el módulo elástico y viscoso como su parte real e imaginaria del módulo complejo respectivamente.

Como indiqué anteriormente, la técnica de microrreología basada en movimiento browniano expresada en la **Ec. (4)** tiene varias fortalezas al compararse con la técnica de reología mecánica. Primero, requiere una cantidad de muestra relativamente pequeña, del orden de los microlitros, puesto que solo necesitamos observar el movimiento browniano de unas cuantas partículas micrométricas embebidas. Dependiendo del método de observación (que explicaré a mayor detalle en la siguien-

te sección) podría ser una técnica de menor costo que la reología mecánica y simple de implementar. Similarmente tiene el potencial de determinar las propiedades viscoelásticas en un intervalo de frecuencias mucho mayor que la reología y solo limitado por la inercia de la partícula, logrando explorar el espectro viscoelástico hasta en 8 órdenes de magnitud en frecuencia. Permite estudiar sistemas inhomogéneos, al determinar la dinámica de la partícula en diferentes secciones de la muestra y determinar localmente las propiedades viscoelásticas. Sin embargo, también tiene sus limitantes, como, por ejemplo, que su aplicabilidad se reduce a materiales con módulos relativamente bajos comparados con la reología mecánica, debido a que la fuerza que impulsa la partícula y que permite muestrear las propiedades viscoelásticas es la energía térmica. Además, al pertenecer a la reología pasiva, solo permite estudiar la reología lineal del material. Por último, como comenté anteriormente, es necesario tener cuidado con la interacción entre la partícula y el fluido viscoelástico, evitando absorción sobre la superficie de la partícula [6].

4. Resultados experimentales en microrreología por dispersión de luz

En esta variante de las técnicas microrreológicas, la metodología experimental que permite determinar el desplazamiento cuadrático medio de la partícula browniana es por medio del proceso de dispersión dinámica de luz en su régimen difusivo, conocida como *Diffusing-Wave Spectroscopy*, o *DWS*, por sus siglas en inglés [16]. Como se indicó en la introducción, no es la única manera de determinar el DCM. De hecho, el método más directo es la visualización por medio de videomicroscopía [17], es decir similar a como se obtuvieron los resultados de la **Fig. 1**, pero como veremos, tiene una ventaja importante sobre otros métodos.

La base del funcionamiento de la técnica se puede ejemplificar en la **Fig. 2**. La muestra con partículas coloidales embebidas en el fluido viscoelástico es iluminada con luz láser. La luz sufrirá eventos de dispersión debido a la diferencia del índice de refracción entre el medio y las partículas coloidales. En la **Fig. 2** se muestra un ejemplo de trayectoria que seguiría un fotón. Sin embargo, hay que considerar los múltiples fotones que son dispersados por la muestra. Cada fotón seguirá un camino diferente, por lo que al llegar al detector tendrán diferencias de caminos ópticos, produciendo interferencia. Sin embargo, las partículas no se encuentran fijas, sino que presentan su movimiento browniano, por lo que la intensidad recibida por el detector variará con el tiempo. Con el uso de teorías de propagación de luz en este tipo de medios es posible encontrar relaciones matemáticas entre la dinámica de las partículas y propiedades estadísticas de la intensidad de luz dispersada. Por lo tanto, midiendo estas propiedades, es posible determinar el desplazamiento cuadrático medio de las partículas embebidas [18].

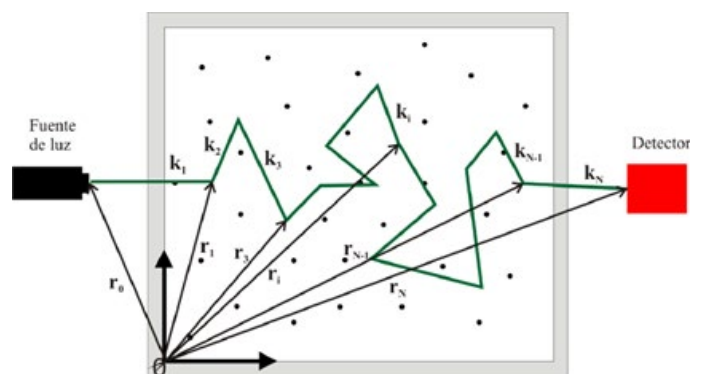


Fig. 2. Diagrama esquemático de un fotón múltiplemente dispersado por una suspensión coloidal.

El método de detección más usado, y que complementa de manera particularmente útil la técnica, es usando un fotomultiplicador. Esto permite no solo detectar señales relativamente débiles, sino que tiene la ventaja de tener un tiempo de respuesta rápida, lo que permite determinar el DCM desde tiempos muy cortos

(aproximadamente 10^{-8} s) y, por lo tanto, calcular el espectro viscoelástico a frecuencias muy altas. Sin embargo, es posible usar, en lugar del fotomultiplicador, una simple cámara CCD, con la desventaja de una pérdida en la sensibilidad y que solo se podrán acceder a tiempos mayores al tiempo entre cuadros adquiridos.

Un ejemplo de la aplicación de la técnica se muestra en la **Fig. 3**, donde se compara el espectro viscoelástico determinado por reología mecánica, contra el obtenido por microrreología basada en DWS para una solución de micelas tubulares flexibles. Estos resultados fueron obtenidos en el Laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la UNAM. Lo primero que es notable es el acuerdo entre ambas técnicas, lo que sustenta las suposiciones fundamentales de la microrreología. Sin embargo, el espectro viscoelástico obtenido por microrreología se extiende hasta frecuencias del orden de los MHz, muy por encima del intervalo accesible por reología mecánica, por lo que extiende la información que se puede extraer del sistema, y que se puede relacionar con propiedades estructurales y dinámicas. En particular, es posible estimar las distancias características de este tipo de fluidos del espectro viscoelástico y correlacionar cambios en estas distancias con las propiedades fisicoquímicas del sistema [13].

5. Conclusiones

La relación entre movimiento browniano de una partícula y la viscosidad del líquido en la que se encuentra (demostrada por la ecuación de Langevin y que tiene como consecuencia que el desplazamiento cuadrático medio de la partícula depende de la viscosidad del medio) se puede generalizar en el ámbito de la microrreología, permitiendo no solo determinar la viscosidad, sino el espectro viscoelástico de fluidos viscoelásticos. Esta metodología es co-

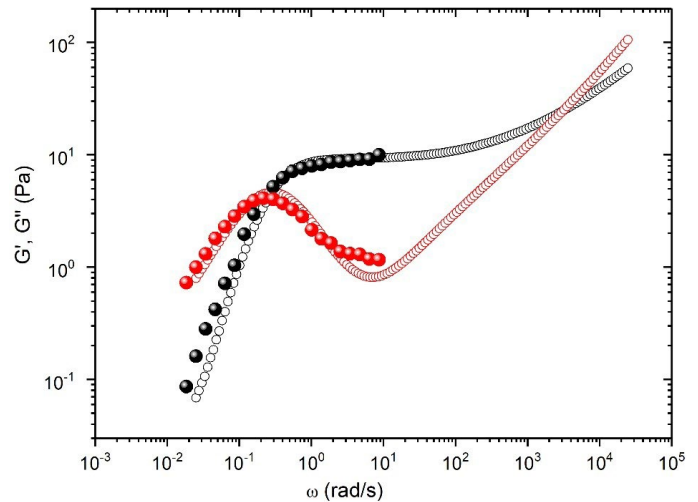


Fig. 3. Espectro viscoelástico de una solución de micelas tubulares. El módulo elástico se presenta en negro, y el módulo viscoso en rojo. Los símbolos llenos son los módulos obtenidos por reología mecánica y los símbolos vacíos por microrreología basada en dispersión de luz.

nocida como microrreología pasiva, ya que usa el propio movimiento browniano, sin influencia de alguna fuerza externa, para determinar la respuesta del fluido ante deformaciones.

Existen variantes de la técnica, solo diferenciadas por el método de detección del movimiento browniano. El método más simple es por medio de videomicroscopía, es decir, usar un microscopio para seguir la partícula. Sin embargo, se tiene la desventaja de tener una resolución temporal y espacial reducida (y relacionadas con la tasa de cuadros por segundo de la cámara y el tamaño del pixel, respectivamente). Un método más eficiente es por medio de dispersión de luz, en el que se relacionan las fluctuaciones de luz láser dispersada por las partículas coloidales con la dinámica de la partícula. Si se usa un fotomultiplicador, es posible determinar el DCM de la partícula hasta en 6 órdenes de magnitud, lo que equivale a 6 décadas en el espectro viscoelástico. Como lo mostramos en este trabajo, los resultados de esta metodología son comparables con la reología mecánica para un fluido viscoelástico formado por micelas tubulares flexibles. Con esto se tiene una

subvariedad de las técnicas microrreológicas, con la que se puede extender el intervalo de frecuencias usualmente accesibles por medio de reología mecánica. La aplicabilidad de la técnica, en conjunto con las ventajas que ofrece, la convierten en una herramienta muy útil en el estudio de fluidos viscoelásticos.

Referencias

- [1] Brown, R. (1828). XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *The Philosophical Magazine*, 4(21), 161-173. <https://doi.org/10.1080/14786442808674769>
- [2] Einstein, E. (1905). Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8), 549-560.
- [3] Smoluchowski, M.M. (1906). Essai d'une théorie cinétique du mouvement Brownien et des milieux troubles. *Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie*, 577.
- [4] Dhont, J.K.G. *An Introduction to Dynamics of Colloids* (1a edición). Elsevier Science.
- [5] Macosko, C.W. *Rheology: Principles, Measurements and Applications* (1a edición). Wiley.
- [6] Furst, E.M. y Squires, T.M. *Microrheology* (1a edición). Oxford University Press.
- [7] Mason, T. G. y Weitz, D. A. (1995). Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1250-1253.
- [8] Gittes, F., Schnurr, B., Olmsted, P.D., MacKintosh, F.C. y Schmidt C.F. (1997). Microscopic viscoelasticity: shear moduli of soft materials determined from thermal fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, 79, 3286-3289.
- [9] Uhlenbeck G.E. y Ornstein, L.S. (1930). On the Theory of the Brownian Motion, *Phys. Rev.* 36(5), 823-841.
- [10] Wang, M.C. y Uhlenbeck, G.E. (1945). On the Theory of the Brownian Motion II. *Rev. Mod. Phys.* 17 (2-3), 323-342.
- [11] Seifert, U. (2012). Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines. *Rep. Prog. Phys.* 75(12), 126001-126058.
- [12] Batchelor, G.K. *An Introduction to Fluid Dynamics* (1a edición). Cambridge University Press.
- [13] Sarmiento-Gómez, E., López-Díaz, D., Castillo, Rolando (2010). Microrheology and Characteristic Lengths in Wormlike Micelles made of a Zwitterionic Surfactant and SDS in Brine. *J. Phys. Chem. B.* 114 (38), 12193-12202.
- [14] Dasgupta, B.R. y Weitz, D.A. (2005). Microrheology of cross-linked polyacrylamide networks. *Phys. Rev. E.* 71, 21504.
- [15] Mason, T. G., Gang, H., Weitz, D.A. (1997). Diffusing-wave spectroscopy measurements of viscoelasticity of complex fluids. *J. Opt. Soc. Am.* 14, 139-149.
- [16] Berne, B.J., Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics* (1a edición). Dover Publications

[17] Pérez-Guerrero, D. and Morales-Cruzado, B. and Guerrero-García, G. I. and Sarmiento-Gómez, E. (2024). On the Brownian motion of a colloid trapped in optical tweezers: Experiments and simulations. *Am. J. Phys.* 92, 290-298.

[18] Pine, D., Weitz, D., Chaikin, P., Herbolzheimer, E. (1988). Diffusing wave spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 60(12), 1134-1137.