

UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

TESIS DOCTORAL

AGREGACIÓN EN SISTEMAS MESOSCÓPICOS
CONTROLADA POR INTERACCIONES
ATRACTIVAS DE LARGO ALCANCE

ANTONIO MANUEL PUERTAS LÓPEZ

GRANADA, 1.999

AGREGACIÓN EN SISTEMAS MESOSCÓPICOS
CONTROLADA POR INTERACCIONES
ATRACTIVAS DE LARGO ALCANCE

por

Antonio Manuel Puertas López

DIRECTORES DE LA TESIS

Dr. F. Javier de las Nieves López

Catedrático Dpto. Física Aplicada
Universidad de Almería

Dr. Antonio Fernández Barbero

Prof. Titular Dpto. Física Aplicada
Universidad de Almería

Trabajo presentado para aspirar al

GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

Antonio Manuel Puertas López

Almería, Mayo de 1.999

a mis padres y hermana

a María Jesús

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento más sincero a Francisco Javier de las Nieves, quién me brindó la oportunidad de realizar una Tesis Doctoral. Además, por reiterar su confianza en mi trabajo repetidas veces.

A mis directores de Tesis, Francisco Javier de las Nieves y Antonio Fernández, no solamente por su dirección científica, sino también por sus visiones tan distintas y tan complementarias, que me han ayudado a superar los momentos más difíciles.

A mis compañeros de grupo de investigación: Manolo Romero, por ser más que un compañero, y soportar mis arrebatos *anti-químicos*, a María José y sus locuras siempre inesperadas, a Alberto Fernández, por ser fuente inagotable de ánimo y entusiasmo, y a Pilar Fernández, porque con ella desaparece el aburrimiento en varios kilómetros a la redonda.

Al Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, por hacer agradable (en la medida de lo posible) mi primer encuentro con la investigación experimental, y en su nombre a su director, Roque Hidalgo. Además, me gustaría destacar a María y Manolo, amigos desde los primeros años de la Licenciatura, y con los que comencé la labor investigadora.

Capítulo especial merece mi familia, que siempre me apoyó y estuvo a mi lado, aún en los momentos más difíciles. María Jesús me mostró siempre un oído y una compañía agradable.

Deseo expresar también mi agradecimiento a los compañeros del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Almería, por permitirme realizar esta Tesis y por las facilidades que en todo momento me han dado.

Además, quiero expresar mi gratitud al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, y a todos los que forman parte de él por su trato amable y por las facilidades que me han prestado para presentar esta Tesis.

Por último deseo mostrar mi agradecimiento a la Universidad de Almería por la beca de su Plan Propio de Investigación que me fue concedida y que ha permitido realizar esta Tesis Doctoral. Así mismo, a la CICYT por la financiación proporcionada a través del proyecto MAT 96-1035-C03-03.

No confundir. ¡Sí! Examina una cosa, mirándola por todos lados, y por eso creéis que es un auténtico investigador del conocimiento. Pero lo único que pretende es rebajar el precio, porque quiere comprarla.

Friedrich Nietzsche

”Aurora”

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. DINÁMICA DE LOS SISTEMAS MESOSCÓPICOS	7
1.1. Difusión Browniana	9
1.1.1. Función Densidad de Probabilidad	10
1.1.2. Ecuaciones de Fokker-Planck y Smoluchowski	12
Evolución Temporal de la Densidad de Probabilidad	12
Ecuación de Fokker-Planck	13
Ecuación de Smoluchowski	16
1.1.3. Ecuación de Difusión de Fick	21
1.2. INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS MESOSCÓPICAS	23
1.2.1. Interacción Coulombiana	24
Ecuación de Poisson-Boltzmann	24
Cálculo de la Energía Libre de Gibbs	26
Cálculo del Potencial de Interacción entre Esferas	30
Ejemplos de Cálculo de Potenciales de Interacción	34
1.2.2. Interacción de Van der Waals	46
Teoría de London de las Fuerzas de Dispersión	46
Interacción entre Cuerpos: Teoría de Hamaker	48
1.2.3. Potencial Total de Interacción	51
1.3. AGREGACIÓN EN SISTEMAS MESOSCÓPICOS	52
1.3.1. Agregación en un Sistema Monocomponente	54
Sistema de Ecuaciones de Agregación de Smoluchowski	54
Interacciones e Hidrodinámica en el Modelo de Smoluchowski	58
Ejemplos Analíticos de Cinéticas de Agregación	62

1.3.2. Agregación en Sistemas Multicomponentes	72
Sistemas Binarios Controlados por Carga	73
2. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA CINÉTICA DE HETEROAGREGACIÓN MEDIANTE DISPERSIÓN DE LUZ	79
2.1. FUNDAMENTOS DE DISPERSIÓN DE LUZ	81
2.1.1. Desarrollo General	82
2.1.2. Aproximación de Rayleigh-Gans-Debye	87
2.1.3. Seguimiento de Agregaciones mediante Dispersión Estática de Luz	92
2.2. DISPOSITIVO Y SISTEMAS EXPERIMENTALES	94
2.2.1. Modificación del Dispositivo para Dispersión Estática de Luz	94
2.2.2. Sistemas Coloidales Utilizados	99
2.2.3. Condiciones Óptimas de Medida	103
2.3. EFECTO DE LA FRACCIÓN RELATIVA DE PARTÍCULAS	107
2.3.1. Problemas en la determinación de k_{11}	108
Reacciones anormalmente lentas	111
2.3.2. Función de la Carga Superficial	114
2.4. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO	117
2.4.1. Sistemas con igual Potencial Superficial	117
2.4.2. Sistemas con Potenciales Superficiales muy diferentes	121
Interacción Residual	127
Potencial de Interacción	130
2.5. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE PARTÍCULAS	131

3. SIMULACIÓN MEDIANTE DINÁMICA BROWNIANA DE PROCESOS DE AGREGACIÓN DOMINADOS POR ATRACCIÓN ELECTROSTÁTICA	139
3.1. TÉCNICAS DE SIMULACIÓN DE AGREGACIÓN EN SISTEMAS MESOSCÓPICOS	141
3.2. SIMULACIÓN BROWNIANA DE PROCESOS PARTÍCULA-PARTÍCULA: RÉGIMEN ALA	145
3.3. SIMULACIONES DE SISTEMAS MULTIPARTÍCULAS	151
3.3.1. El Problema Hidrodinámico	157
3.3.2. Cinética de Agregación Difusiva	162
3.4. EFECTO DE LA PROPORCIÓN DE PARTÍCULAS EN HETEROAGREGACIÓN	166
3.4.1. Cinética Inicial de Heteroagregación	166
Efecto del Potencial Superficial en la Cinética de Agregación	174
Cinética Inicial de Heteroagregación Extendida	178
3.4.2. Comparación con los Experimentos: Efecto del Potencial de Interacción	185
3.5. EFECTO DE κ EN LA CINÉTICA DE AGREGACIÓN	191
3.5.1. Sistema con Potenciales Superficiales Similares	192
3.5.2. Agregación con Potenciales Superficiales Diferentes	196

4. RÉGIMEN DE AGREGACIÓN CONTROLADA POR ATRACCIÓN ELECTROSTÁTICA: ALCA	205
4.1. CONOCIMIENTOS PREVIOS	207
4.1.1. Consideraciones Experimentales	209
Medida de Tamaño Mediante Dispersión de Luz	209
Determinación de la Estructura de los Agregados	213
4.1.2. Regímenes Universales de Agregación: DLCA y RLCA	216
4.2. MORFOLOGÍA DE LOS HETEROAGREGADOS	218
4.2.1. Determinación Experimental de la Estructura de los Agregados	219
4.2.2. Simulaciones de Dinámica Browniana	224
4.3. CINÉTICA DE AGREGACIÓN CONTROLADA POR ATRACCIÓN	231
4.3.1. Estudio de los Exponentes de Escalado	232
Resultados Experimentales	232
Simulaciones de Dinámica Browniana	237
4.3.2. Cinética de Heteroagregación	238
Estudio de la Polidispersidad en la Agregación	242
4.4. RÉGIMEN DE AGREGACIÓN CONTROLADA POR ATRACCIÓN: ALCA	246
CONCLUSIONES	251
BIBLIOGRAFÍA	253

Introducción

El trabajo de investigación que ha dado lugar a esta Tesis Doctoral se ha desarrollado en el campo de los fluidos complejos, entendiéndose por tal una suspensión de partículas de tamaño mesoscópico ($\approx 10^{-9} - 10^{-5}m$) en un fluido. Se ha estudiado el comportamiento dinámico de este tipo de sistemas, con especial atención a los procesos de agregación de partículas. Ésta es una de las líneas de investigación que se está desarrollando en el Grupo de Física de Fluidos Complejos del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Almería, donde se ha realizado este trabajo.

La dinámica de los sistemas mesoscópicos se caracteriza por el proceso estocástico que supone el movimiento de las partículas en el fluido, que se conoce como *movimiento Browniano*. Éste es consecuencia de la interacción de las partículas con las moléculas que constituyen el fluido. Sin embargo, el comportamiento dinámico de este tipo de sistemas no viene determinado únicamente por esta interacción, sino que además pueden existir interacciones entre las partículas. Si éstas son repulsivas evitarán que las partículas se acerquen, mientras que si son atractivas potenciarán el encuentro entre ellas. Estas interacciones pueden ser originadas por diferentes causas: cargas eléctricas superficiales, polímero en el medio de suspensión, campo de fuerzas externo... Además, existe una interacción atractiva muy intensa de corto alcance, que hace que una vez que dos partículas han chocado, se produzca agregación entre ambas, siendo ésta irreversible.

En presencia de interacción entre partículas, la agregación está controlada por competencia entre la difusión Browniana y dicha interacción. Cuando las interacciones entre las partículas son de tipo eléctrico, dependiendo del signo de la carga superficial que las provoca, podemos tratar interacciones repulsivas o atractivas de largo alcance. La primera de las situaciones se puede estudiar mediante un sistema compuesto por un único tipo de partículas cargadas. A la agregación en estos sistemas se la conoce como *homoagregación*, y ha sido objeto de estudio durante los últimos años [1]. Por el contrario, la agregación controlada por interacciones eléctricas atractivas requiere el uso de dos tipos de partículas. De forma genérica, un proceso de agregación en el que intervienen diferentes tipos de

partículas se conoce como *heteroagregación*. Aunque el primer trabajo que trata estos procesos data de 1.966 [2], la complejidad que implican hace que todavía sean objeto de investigación básica [3-7].

Los sistemas coloidales tienen gran cantidad de aplicaciones, entre las que podemos destacar la detoxificación de aguas residuales y extracción de reservas petrolíferas, sobre las que se están llevando a cabo investigaciones en el Grupo de Física de Fluidos Complejos del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Almería. Además, hay muchas otras aplicaciones, en el campo de la biología, medicina, e industria. En todas ellas es de fundamental importancia la estabilidad del sistema coloidal; en determinadas ocasiones desestabilizarlo es la forma más sencilla de recuperarlo. Por tanto, el estudio básico de la agregación de estos sistemas tiene repercusiones directas en las aplicaciones de los mismos. El trabajo de investigación aquí presentado trata la agregación en sistemas coloidales desde un punto de vista básico.

Los estudios de agregación en sistemas monocomponentes tienen dos líneas de desarrollo principales [8]. Por un lado, la cinética de agregación se estudia mediante un modelo teórico general desarrollado por von Smoluchowski, que proporciona la evolución temporal de la concentración de agregados. Por otra parte, la incorporación de la geometría fractal a la Física, ha permitido realizar una descripción aceptable de la estructura de los agregados. Ambos aspectos han permitido definir dos regímenes de agregación, independientes de la naturaleza de las partículas. Uno de los regímenes se obtiene cuando la agregación está controlada únicamente por la difusión Browniana de las partículas. El otro se define como el comportamiento límite del sistema cuando el alcance de la interacción repulsiva tiende a infinito.

El trabajo de investigación presentado en esta Tesis Doctoral estudia la heteroagregación que se produce en un sistema compuesto por dos tipos de partículas con signos de carga opuestos. De esta forma, la agregación se encuentra potenciada por la atracción entre partículas de distinto signo. Ésto provoca diferencias en la agregación, tanto en su cinética como en la estructura de los agregados que se forman, respecto a los regímenes clásicos de agregación. Atención especial se ha prestado a los efectos que causa el alcance del potencial y su intensidad.

En esta memoria se han realizado estudios experimentales con dos sistemas coloidales de partículas de poliestireno de cargas superficiales opuestas. Ambos sistemas presentan la particularidad de que su carga superficial puede ser controlada modificando las características de la fase líquida, lo que nos permitirá estudiar el efecto de la intensidad del potencial de interacción. La técnica empleada tanto para el seguimiento de la cinética de agregación como para el estudio de la estructura ha sido la dispersión de luz.

Además, se han llevado a cabo simulaciones de agregaciones controladas por interacciones atractivas. El método de simulación escogido fue el de dinámica Browniana, donde las interacciones entre las partículas se tienen en cuenta cuando las partículas describen su camino. Como veremos, la simulación nos permite reproducir las condiciones experimentales y comparar los resultados de simulación con los experimentales. En algunos, la información proporcionada por la simulación nos ayudará a analizar los resultados experimentales. Además, será posible estudiar una situación ideal, no accesible experimentalmente, y que será de crucial importancia en el último capítulo.

La concordancia entre los resultados experimentales y de simulación nos indicará la independencia de los mismos respecto a la naturaleza de los sistemas utilizados. Ambos resultados nos conducen a un nuevo régimen universal de agregación.

Esta Tesis Doctoral está estructurada en cuatro capítulos principales, además de ésta introducción y las conclusiones del trabajo.

El **primer capítulo** recoge los conocimientos previos sobre agregación que se utilizarán en el resto del trabajo. Como ya se ha comentado, la agregación en un sistema mesoscópico es una competencia entre la difusión Browniana y la interacción entre las partículas. Por lo tanto, se estudiarán ambas. Se mostrará cómo partiendo de conceptos básicos de Física llegamos a la descripción del movimiento Browniano de las partículas mediante el formalismo de las ecuaciones Fokker-Planck. Asimismo, estudiaremos la interacción entre las partículas, tanto la electrostática como la de inducción de van der Waals. Para la primera de ellas se partirá de la ecuación de Poisson, mientras que la segunda requerirá un tratamiento cuántico del problema. Ambos hechos, difusión Browniana e interacción, convergerán en la última sección del capítulo, donde se obtendrá una cinética de agregación general para un sistema monocomponente. Se presentarán diferentes aproximaciones que permiten calcular la evolución temporal de los distintos agregados.

En este punto se produce la primera contribución original de esta Tesis. Como generalización del apartado anterior, se presentará un modelo cinético general de heteroagregación. Como caso particular se estudiará la agregación en un sistema bicomponente controlado por carga, donde las agregaciones entre partículas de cargas similares están prohibidas y las de cargas opuestas potenciadas. Este modelo se utilizará más adelante para la comparación con resultados de simulación.

El **segundo capítulo** está por completo dedicado a los resultados experimentales de cinética inicial de la agregación controlada por atracción. Como se comentó anteriormente, la técnica utilizada para estos estudios es la dispersión de luz, trabajando en modo estático. La primera parte irá dedicada, por tanto, a exponer la teoría necesaria para

la interpretación de las medidas experimentales. Se presentarán resultados de la cinética inicial, es decir, formación de dímeros. y estudiaremos la agregación en función de la proporción relativa de partículas de uno u otro signo. Estos resultados serán especialmente interesantes al variar los potenciales superficiales y por tanto, la intensidad de la interacción. En estos estudios la concentración iónica en el medio se mantendrá muy baja, para evitar que se produzca agregación entre partículas de igual signo de carga. A continuación, se presentarán resultados de la cinética inicial frente a la concentración de sal en el medio, donde debe tenerse en cuenta la homoagregación de los sistemas.

En la parte final de este capítulo se presentarán resultados de la cinética inicial en función de la concentración de partículas. Veremos como los resultados no se pueden interpretar de acuerdo con la teoría expuesta con anterioridad, cuando uno de los sistemas se encuentra mucho más cargado que el otro.

El **tercer capítulo** se ocupa en exclusiva de los resultados obtenidos mediante simulación de dinámica Browniana y su comparación con los experimentales. En la primera parte se justificará por qué utilizar este modelo de simulación, a pesar de ser costoso en tiempo y poder tratar con un número de partículas limitado. Una vez establecido el modelo de simulación se exponen los resultados correspondientes a un sistema con únicamente dos partículas. Éstos son interesantes pues nos proporcionarán algunas ideas que se desarrollarán en el resto del capítulo y en el siguiente.

A continuación se presentan los resultados de agregación en sistemas multipartícula. En primer lugar se expondrá la puesta a punto del modelo para agregaciones difusivas. Ésto nos permite estudiar los efectos hidrodinámicos en la agregación. Además, la cinética de agregación difusiva se analizará en base al modelo cinético expuesto en el primer capítulo. Una vez estudiada la agregación difusiva, comenzamos con las agregaciones controlados por interacciones atractivas. El primer paso es encontrar un modelo para la cinética inicial que permita la interpretación de las simulaciones. Las modificaciones sobre el modelo anterior nos ayudarán a entender mejor algunos de los resultados experimentales del capítulo anterior.

Una vez establecido el método de análisis de los instantes iniciales de las agregaciones simuladas, se realizarán los estudios en función de la intensidad y del alcance del potencial. Finalmente, los resultados son comparados con los experimentales.

En el **último capítulo** de esta Tesis, se identifica un nuevo régimen de agregación, controlado por interacciones atractivas que denominaremos ALCA. Éste se mostrará en los estadios avanzados de la agregación, no sólo en la cinética de agregación, sino también en la estructura de los agregados. Para ello, la primera sección expondrá los resultados encontrados en la literatura de cada uno de los regímenes de agregación en sistemas

monocomponentes. Además, se darán los fundamentos teóricos que permiten el estudio de estructuras en un fluido complejo y la teoría de dispersión de luz dinámica.

Los resultados de este capítulo muestran que las agregaciones controladas por interacciones atractivas tienen características opuestas a las que están dominadas por repulsión. Esta conclusión se obtiene tanto mediante simulaciones como experimentalmente, lo que nos permitirá definir un nuevo régimen universal de agregación. En la última sección, se estudiará mediante simulaciones la agregación de un sistema en el que únicamente hay interacciones atractivas entre todas las partículas. De esta forma, podremos analizar la importancia de las interacciones repulsivas en las heteroagregaciones, y sus efectos sobre la agregación.

Para concluir la Tesis Doctoral, se expondrán las principales conclusiones que se pueden extraer de los estudios realizados.

Capítulo 1

Dinámica de los Sistemas Mesoscópicos

1.1. Difusión Browniana.

1.1.1. Función Densidad de Probabilidad.

1.1.2. Ecuaciones de Fokker-Planck y Smoluchowski.

Evolución Temporal de la Densidad de Probabilidad.

Ecuación de Fokker-Planck.

Ecuación de Smoluchowski.

1.1.3. Ecuación de Difusión de Fick.

1.2. Interacción entre Partículas Mesoscópicas.

1.2.1. Interacción Coulombiana.

Ecuación de Poisson-Boltzmann.

Cálculo de la Energía Libre de Gibbs.

Cálculo del Potencial de Interacción entre Esferas.

Ejemplos de Cálculo de Potenciales de Interacción.

1.2.2. Interacción de Van der Waals.

Teoría de London de las Fuerzas de Dispersión.

Interacción entre Cuerpos: Teoría de Hamaker.

1.2.3. Potencial Total de Interacción.

1.3. Agregación en Sistemas Mesoscópicos.

1.3.1. Agregación en un Sistema Monocomponente.

Sistema de Ecuaciones de Agregación de Smoluchowski.

Interacciones e Hidrodinámica en el Modelo de Smoluchowski.

Ejemplos Analíticos de Cinéticas de Agregación.

1.3.2. Agregación en Sistemas Multicomponentes.

Sistemas Binarios Controlados por Carga.

En el presente capítulo consideraremos un sistema de partículas inmersos en un medio de suspensión. Se derivarán las ecuaciones fundamentales para describir el comportamiento del sistema, basadas en mecánica estadística. Veremos como la interacción entre partículas juega un papel fundamental, y será necesario dedicarle una sección especial. Por último, estudiaremos qué ocurre cuando las partículas se acercan hasta entrar en contacto, produciéndose la agregación.

El movimiento de las partículas es un proceso puramente estocástico, conocido como movimiento Browniano. Así, para describir el comportamiento de un sistema coloidal haremos uso de la mecánica estadística, donde todas las propiedades se derivarán en base a una densidad de probabilidad. Las ecuaciones fundamentales nos daran la evolución temporal de esta densidad de probabilidad.

Posteriormente dedicaremos una sección a la interacción entre partículas. Esencialmente, la interacción entre dos partículas coloidales se calcula como la suma de una componente puramente electrostática y otra debida a fuerzas de inducción. La primera se debe a que las partículas tienen carga superficial, provocando una distribución iónica a su alrededor. La segunda interacción es causada por dipolos aleatorios que se forman en una partícula, y que inducen otros dipolos en otra partícula.

Finalmente abordaremos qué ocurre cuando las partículas chocan entre sí y agregan. Para describir este proceso partiremos de las ecuaciones fundamentales derivadas en la primera sección. Presentaremos en esta sección las principales aproximaciones que han sido propuestas y los resultados más interesantes que se pueden obtener con ellas. Por último, se presentará una ampliación de la teoría que permita la descripción de agregaciones en sistemas compuestos por varios tipos de partículas, y que la actual teoría no comprende. Este paso es de especial interés para nosotros, ya que nos facilitará la comprensión de algunos resultados que se presentarán en los siguientes capítulos.

1.1 DIFUSIÓN BROWNIANA

El movimiento de partículas coloidales en el seno de un fluido es fácilmente observable a simple vista. En 1827, el botánico Robert Brown describió como *irregular* el movimiento de los granos de polen en agua. Hoy en día, a este movimiento se le denomina Browniano, en honor a su descubridor. Sin embargo, desde el descubrimiento hasta su descripción completa realizada por Einstein (1906) y Langevin (1908) [9] pasaron casi cien años.

El tratamiento de Langevin [10] está basado en la ecuación de Newton aplicada a una partícula coloidal. Se introduce una fuerza aleatoria que representa la interacción del

fluido con la partícula como continuos choques, de dirección aleatoria. La presencia de esta fuerza hace que no sea posible resolver la ecuación de Langevin de acuerdo con la mecánica determinista, por lo que la solución se expresa en términos de una densidad de probabilidad [11]. Sin embargo, para un sistema compuesto por partículas interaccionando, la ecuación de Langevin presenta problemas fundamentales en la definición propiedades estadísticas [9].

En esta sección presentaremos el desarrollo alternativo de Fokker-Planck. La razón es que este desarrollo nos permitirá enlazar todo lo expuesto en el capítulo, convergiendo en la última sección. La idea básica es describir, no la evolución del vector de posición de una determinada partícula, sino la de su densidad de probabilidad. Esto puede hacerse por medio del teorema de Liouville o utilizando las llamadas ecuaciones de Fokker-Planck [12]. La primera opción supone describir todo el sistema (partículas y moléculas de solvente) para promediar después hasta la escala temporal deseada. Sin embargo, este desarrollo es muy complejo, por lo que se usará la segunda opción. En este caso se plantea una ecuación diferencial para la densidad de probabilidad, similar a la de Navier-Stokes, cuyo punto de partida es también una ecuación de continuidad en el espacio de fases [9].

1.1.1 FUNCIÓN DENSIDAD DE PROBABILIDAD

Para sistemas compuestos de muchas partículas no es posible resolver el sistema de ecuaciones de Newton que proporcionaría la evolución del sistema. Además, las condiciones iniciales suelen ser desconocidas. En este caso, las aproximaciones estadísticas son de gran utilidad. Por lo general, cuando se trata con este tipo de sistemas no es tan necesario conocer la posición exacta de todas las partículas, sino poder calcular algunas magnitudes promedio, que nos caractericen el sistema.

Imaginemos un conjunto de sistemas con N partículas cada uno y con las mismas propiedades macroscópicas. Supongamos que pudiéramos determinar las posiciones y momentos de cada una de las partículas. Coloquemos ahora un punto en el espacio de fases de $6N$ dimensiones ($3N$ posiciones y $3N$ momentos) por cada uno de los sistemas. Tendremos una nube de puntos que nos permite definir la densidad de probabilidad de encontrar un sistema con esas propiedades macroscópicas [12]:

$$P(\vec{X}, t)d\vec{X} = \begin{array}{l} \text{Probabilidad de que las posiciones y momentos} \\ \text{estén en } (\vec{X}, \vec{X} + d\vec{X}) \text{ en el tiempo } t \end{array} \quad (1.1)$$

donde $\vec{X} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ y $d\vec{X} = d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N$. Esta densidad de probabilidad debe estar normalizada cuando la integremos sobre \vec{X} . Consideremos una función $f \equiv f(\vec{X})$ de las posiciones y los momentos. Macroscópicamente esta función se presentará como un promedio sobre la colectividad, que puede calcularse mediante [12]:

$$\langle f \rangle = \int d\vec{X} P(\vec{X}, t) f(\vec{X}) \quad (1.2)$$

También es posible definir la densidad de probabilidad sobre cualquier función en lugar de sobre \vec{X} . En tal caso:

$$\langle f \rangle = \int df P(f, t) f \quad (1.3)$$

y esta densidad de probabilidad se relacionará con la anterior mediante:

$$P(f, t) = \int d\vec{X} P(\vec{X}, t) \delta(f - f(\vec{X})) \quad (1.4)$$

como se puede comprobar sustituyendo en la expresión anterior. En algunas ocasiones es de interés la densidad de probabilidad condicionada. Esta se define como sigue:

$$P(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0) d\vec{X} = \begin{array}{l} \text{Probabilidad de que las posiciones y momentos} \\ \text{estén en } (\vec{X}, \vec{X} + d\vec{X}) \text{ en un tiempo } t \\ \text{dado que en } t_0 \text{ se encontraban en } \vec{X}_0 \end{array} \quad (1.5)$$

De igual forma, podemos definir $P(f, t | f_0, t_0)$ como la probabilidad de que la función valga f en t sabiendo que valía f_0 en t_0 .

Un caso de especial interés es el de funciones que dependen sólo de las posiciones de las partículas. En este caso, la densidad de probabilidad depende sólo de las posiciones, $P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Cuando el sistema está en equilibrio térmico, la densidad de probabilidad de las posiciones es proporcional a la distribución de Boltzmann

$$P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{\exp\{-\beta\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\}}{Q(N, T, V)} \quad (1.6)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, con k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. $Q(N, T, V)$ es la función de partición en la colectividad canónica.

Estudiemos dos casos particulares de densidades de probabilidad que serán útiles en los capítulos venideros: la densidad macroscópica, $\rho(\vec{r}, t)$, y la función de correlación de pares, $g(r, t)$. Para la densidad de partículas, sólo necesitamos conocer la posición de cada partícula sin prestar atención a la posición de las demás. Por tanto:

$$P_1(\vec{r}_1, t) = \frac{1}{N} \rho(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N, t) \quad (1.7)$$

La función de correlación de pares se define para tener en cuenta la interacción entre partículas. Si no hubiera interacción entre las partículas la densidad de probabilidad en posiciones para dos partículas, $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$, se podría escribir como el producto de las densidades de probabilidad de cada una de ellas por separado. Sin embargo, al existir interacción, habrá algún tipo de correlación entre ellas, por lo que se introduce la función de correlación de pares:

$$P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = P_1(\vec{r}_1, t) P_1(\vec{r}_2, t) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (1.8)$$

En el caso de sistemas isótropos, la función de correlación de pares sólo depende de $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

1.1.2 ECUACIONES DE FOKKER-PLANCK Y SMOLUCHOWSKI

Antes de comenzar esta sección debemos aclarar que tanto la ecuación de Fokker-Planck como la de Smoluchowski son ecuaciones que pertenecen a un grupo de ecuaciones conocido como de Fokker-Planck. Sin embargo, aquí reservaremos ese nombre, y designaremos a cada ecuación por la escala temporal que describe, siguiendo la notación propuesta en [9].

EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA DENSIDAD DE PROBABILIDAD

Para derivar las ecuaciones fundamentales del movimiento consideremos una densidad de probabilidad, $P(\vec{X}, t)$, con una variable en el espacio de fases de $6N$ dimensiones, que nos permite acceder a la distribución de estados microscópicos que corresponden al mismo estado macroscópico. Consideremos también un volumen \mathcal{V} en el espacio de fases, y sea $\partial\mathcal{V}$ su frontera. La evolución de la función densidad de probabilidad puede determinarse contando el número de estados microscópicos dentro del volumen \mathcal{V} . Éste se puede calcular integrando la densidad de probabilidad sobre el volumen considerado. La variación del número de estados debe ser igual a la integral de la corriente de estados sobre la superficie,

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} d\vec{X} P(\vec{X}, t) = - \oint_{\partial\mathcal{V}} d\vec{S} \left(\frac{d}{dt} \vec{X} \right) P(\vec{X}, t) \quad (1.9)$$

donde $d\vec{S}$ es el vector superficie, de $(6N - 1)$ dimensiones. El signo menos a la derecha de la igualdad se debe a que $d\vec{S}$ apunta hacia el exterior del volumen. Supongamos ahora que podemos relacionar $d\vec{X}/dt$ con \vec{X} mediante algún funcional $\vec{\mathcal{H}}$ que no contenga derivadas temporales:

$$\frac{d}{dt} \vec{X} = \vec{\mathcal{H}}(\vec{X}(t)) \quad (1.10)$$

Con esto podemos escribir la igualdad anterior, introduciendo la derivada temporal en la integral, como:

$$\int_{\mathcal{V}} d\vec{X} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{X}, t) = - \int_{\mathcal{V}} d\mathcal{V} \nabla_X \left[\vec{\mathcal{H}}(\vec{X}) P(\vec{X}, t) \right] \quad (1.11)$$

donde se ha hecho uso del teorema de Gauss en el lado derecho de la igualdad, y ∇_X representa el operador gradiente respecto de \vec{X} . Puesto que el volumen es arbitrario, la igualdad entre las integrales puede ser trasladada a igualdad entre integrandos, con lo que tenemos una ecuación que nos expresa la evolución de la densidad de probabilidad:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{X}, t) = - \nabla_X \left[\vec{\mathcal{H}}(\vec{X}) P(\vec{X}, t) \right] = \hat{\mathcal{L}} P(\vec{X}, t) \quad (1.12)$$

$\hat{\mathcal{L}}$ es el operador de evolución temporal, que actúa sobre la variable \vec{X} . Esta es la *clase general de ecuaciones de Fokker-Planck*.

ECUACIÓN DE FOKKER-PLANCK

Estudiemos el problema de un conjunto de N partículas rodeadas de un medio de suspensión. En este apartado nos centraremos en una escala temporal conocida como escala de Fokker-Planck, en la que el fluido puede ser considerado como un medio continuo, por lo que sus partículas no son tenidas en cuenta como tales en la descripción. En este caso, la variable estocástica \vec{X} es:

$$\vec{X} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

donde \vec{p}_i y \vec{r}_i son el momento y el vector de posición de la i -ésima partícula coloidal. Con el desarrollo expuesto en el apartado anterior, podemos obtener una ecuación que nos muestre la evolución de la densidad de probabilidad, una vez conocida la evolución de la variable \vec{X} , en una ecuación del tipo de la expresión (1.10). En este momento hacemos uso de las leyes de Newton y de la cinemática: $d\vec{p}_i/dt = \vec{F}_i$ y $d\vec{r}_i/dt = \vec{p}_i/M$, siendo \vec{F}_i la fuerza que actúa sobre la partícula i , y M la masa de una partícula coloidal. Así pues:

$$\frac{d}{dt}\vec{X} = \left(\vec{F}_1(t), \dots, \vec{F}_N(t), \frac{\vec{p}_1(t)}{M}, \dots, \frac{\vec{p}_N(t)}{M} \right) \quad (1.13)$$

El objetivo es ahora expresar \vec{F}_i en términos de los momentos y posiciones. Para ello veamos las diferentes fuerzas que actúan sobre la partícula i . Por una parte tenemos las fuerzas de interacción con otras partículas, que derivan del potencial de interacción, $\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}\Phi$. Por otro lado, se deben tener en cuenta las interacciones de cada partícula con el fluido circundante. Éstas son de dos tipos: una debida a los choques aleatorios de las moléculas de fluido con la partícula, que son las responsables de su movimiento browniano, y otra debida a choques sistemáticos. La primera de ellas, que notaremos como \vec{F}_i^* , es la causante de los continuos cambios de dirección en el movimiento de la partícula y su expresión no es conocida a priori. La segunda interacción con el fluido es una fuerza de rozamiento modificada por la presencia de las otras partículas, y es conocida como *interacción hidrodinámica*. Su expresión viene dada por:

$$\vec{F}_i^h = - \sum_{j=1}^N \overline{\overline{\Upsilon}}_{ij}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \frac{\vec{p}_j}{M} \quad (1.14)$$

donde $\overline{\overline{\Upsilon}}_{ij}$ representa la matriz de fricción de la partícula i a causa de la partícula j . Para $i = j$, la matriz de fricción es esencialmente el coeficiente de fricción de las esferas, pero también hay influencia de las otras esferas, que modifican el patrón de velocidades del fluido. En el caso de sistemas muy diluidos, en los que las distancias entre partículas son muy grandes, y para partículas coloidales esféricas:

$$\vec{F}_i^h = -\gamma \frac{\vec{p}_i}{M} \quad \gamma = 6\pi\eta_0 a$$

siendo γ el coeficiente de fricción de una esfera de radio a , en un medio de viscosidad η_0 .

La fuerza total que se ejerce sobre cada partícula es por tanto:

$$\vec{F}_i = - \sum_{j=1}^N \overline{\overline{\Upsilon}}_{ij}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \frac{\vec{p}_j}{M} - \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \vec{F}_i^* \quad (1.15)$$

Esto nos permite disponer de una expresión del operador $\vec{\mathcal{H}}(\vec{X})$ de la ecuación (1.10), con lo que podemos construir el operador de evolución de la densidad de probabilidad $\hat{\mathcal{L}}$ según la expresión (1.12):

$$\frac{\partial}{\partial t} P = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\vec{p}_i}{M} \cdot \vec{\nabla}_{r_i} P - \vec{\nabla}_{p_i} \cdot (\vec{F}_i^* P) + \vec{\nabla}_{p_i} \cdot \left[\left((\vec{\nabla}_{r_i} \Phi) + \sum_{j=1}^N \bar{\Upsilon}_{ij} \cdot \frac{\vec{p}_j}{M} \right) P \right] \right\} \quad (1.16)$$

En este punto podemos calcular la fuerza aleatoria \vec{F}_i^* , basándonos en que una vez alcanzado el equilibrio termodinámico, la densidad de probabilidad viene dada por la distribución de Boltzmann:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \sim \exp \left\{ -\beta \left[\Phi + \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2M} \right] \right\} \quad (1.17)$$

En equilibrio térmico, la densidad de probabilidad no evoluciona en el tiempo, por lo que el primer miembro de la ecuación (1.16) será nulo. Si sustituimos la densidad de probabilidad por la distribución de Boltzmann, podremos calcular la fuerza aleatoria, resultando:

$$\vec{F}_i^* = -\frac{1}{\beta} \sum_{j=1}^N \bar{\Upsilon}_{ij} \cdot \vec{\nabla}_{p_j} \ln(P) \quad (1.18)$$

Con esta expresión para \vec{F}_i^* podemos escribir la ecuación (1.16) como:

$$\frac{\partial}{\partial t} P = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\vec{p}_i}{M} \cdot \vec{\nabla}_{r_i} P + \vec{\nabla}_{p_i} \cdot \left[\left((\vec{\nabla}_{r_i} \Phi) + \sum_{j=1}^N \bar{\Upsilon}_{ij} \cdot \left(\frac{\vec{p}_j}{M} + \frac{1}{\beta} \vec{\nabla}_{p_j} \right) \right) P \right] \right\} \quad (1.19)$$

que se conoce como ecuación de Fokker-Planck. A partir de esta ecuación se define el operador de Fokker-Planck, $\hat{\mathcal{L}}_{FP}$.

La ecuación anterior en $P(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ nos proporciona la descripción física completa del problema. Sin embargo, su resolución resulta complicada por lo que estudiaremos otra ecuación, en una escala temporal mayor, que permitirá resolver el problema analíticamente.

ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

Como vimos en el apartado anterior, la ecuación de Fokker-Planck trata el problema de las partículas con el fluido en la escala de tiempos de Fokker-Planck. En ella, el fluido se considera un medio continuo, sin preocuparse de su composición. En esta sección nos situaremos en una escala temporal mayor, en la que no sólo el fluido es un medio continuo, sino que además el momento de las partículas se ha relajado a cero por el rozamiento con el fluido ¹. Esta es la escala de tiempos difusiva o browniana.

Así, la variable estocástica que debemos considerar se reduce a las posiciones de las partículas:

$$\vec{X} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

y la ecuación de su evolución será:

$$\frac{d}{dt}\vec{X} = \left(\frac{\vec{p}_1(t)}{M}, \dots, \frac{\vec{p}_N(t)}{M} \right) \quad (1.20)$$

Para que la ecuación anterior sea del tipo (1.10), necesitamos expresar el segundo miembro en función de \vec{r}_i , que son ahora las variables que componen \vec{X} . Podemos recurrir a la expresión (1.15) de la fuerza total ejercida sobre la partícula i , que para la escala de tiempos browniana es nula:

$$0 = - \sum_{j=1}^N \overline{\Upsilon}_{ij}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \frac{\vec{p}_j}{M} - \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \vec{F}_i^{\vec{B}r} \quad (1.21)$$

donde ahora la fuerza aleatoria la designamos por $\vec{F}_i^{\vec{B}r}$. Utilizaremos la notación supervectorial para reescribir esta ecuación y para el desarrollo posterior. En ella $\vec{p} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$, $\vec{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, $\vec{F}^{\vec{B}r} = (\vec{F}_1^{\vec{B}r}, \dots, \vec{F}_N^{\vec{B}r})$ y $\overline{\Upsilon}$ es una matriz $3N \times 3N$, con componentes $\overline{\Upsilon}_{ij}$. Con esta notación la ecuación anterior queda:

$$0 = -\overline{\Upsilon}(\vec{r}) \cdot \frac{\vec{p}}{M} - \vec{\nabla}_{\vec{r}} \Phi(\vec{r}) + \vec{F}^{\vec{B}r} \quad (1.22)$$

y despejando \vec{p} llegamos a:

¹Para una partícula aislada el tiempo de relajación es $M/\gamma \sim 10^{-9}$ s.

$$\frac{\vec{p}}{M} = [\overline{\Upsilon}(\vec{r})]^{-1} \cdot \{-\vec{\nabla}_r \Phi(\vec{r}) + \vec{F}^{Br}\} \quad (1.23)$$

La expresión anterior nos proporciona el operador \vec{H} de la ecuación (1.10), con lo que podemos escribir la ecuación (1.12) de evolución temporal de la densidad de probabilidad en la escala browniana:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) = \vec{\nabla}_r \cdot \overline{\Upsilon}(\vec{r})^{-1} \cdot \left\{ [\vec{\nabla}_r \Phi(\vec{r}) - \vec{F}^{Br}] P(\vec{r}, t) \right\} \quad (1.24)$$

Ahora, para calcular la expresión de \vec{F}^{Br} procedemos de igual modo que en el caso de la ecuación de Fokker-Planck. Recurrimos a la densidad de probabilidad en equilibrio térmico, donde la variable es únicamente el conjunto de posiciones,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(\vec{p}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \sim \exp\{-\beta\Phi\} \quad (1.25)$$

Al igual que en el caso de la ecuación de Fokker-Planck, podemos calcular la expresión de \vec{F}^{Br} sustituyendo en la ecuación (1.24), con lo que llegamos a:

$$\vec{F}^{Br} = -\frac{1}{\beta} \vec{\nabla}_r \ln P(\vec{r}, t) \quad (1.26)$$

Si sustituimos esta expresión en la ecuación (1.24) encontramos la ecuación de Smoluchowski, que es similar a la de Fokker-Planck, salvo la diferencia de escala temporal:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) = \vec{\nabla}_r \cdot \overline{\overline{D}}(\vec{r}) \cdot \left\{ \beta \vec{\nabla}_r \Phi(\vec{r}) P(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} P(\vec{r}, t) \right\} \quad (1.27)$$

donde además se ha sustituido $\overline{\Upsilon}^{-1}$ por $\beta \overline{\overline{D}}$, siendo $\overline{\overline{D}}$ la matriz de difusión.

Al igual que la ecuación de Fokker-Planck, la ecuación de Smoluchowski contiene toda la información física del sistema, aunque a una escala de tiempos diferente. Dada la mayor simplicidad de esta ecuación trabajaremos con ella en el desarrollo siguiente.

Estudiemos como caso particular un sistema diluido. En tal caso podemos despreciar las interacciones hidrodinámicas y las interacciones entre partículas. Este problema es similar al de una partícula aislada en difusión libre. La única variable es la posición de la partícula, \vec{r} , y la matriz de fricción se reduce al coeficiente de fricción para una esfera, $\gamma \hat{I}_3$, con \hat{I}_3 la identidad en tres dimensiones:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r}, t) = \frac{1}{\beta\gamma}\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2P(\vec{r}, t) \quad (1.28)$$

El coeficiente $1/\beta\gamma$ que aparece en la ecuación es el coeficiente de difusión de Einstein-Stokes y se suele representar por D_0 . La condición de contorno que emplearemos para la resolución de esta ecuación es:

$$P(\vec{r}, t = 0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (1.29)$$

que no es más que la posición inicial. Como técnica de resolución, trabajaremos en el espacio de momentos, para lo que debemos tomar la transformada de Fourier:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{k}, t) = -D_0k^2P(\vec{k}, t) \quad (1.30)$$

donde $P(\vec{k}, t)$ es la transformada de Fourier de la densidad de probabilidad en la ec. (1.28):

$$P(\vec{k}, t) = \int d\vec{r} \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}\} P(\vec{r}, t) \quad (1.31)$$

quedando la condición inicial en este espacio como:

$$P(\vec{k}, t = 0) = \int d\vec{r} \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}\} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_0\} \quad (1.32)$$

La solución a esta ecuación con la condición inicial indicada es inmediata:

$$P(\vec{k}, t) = \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_0\} \exp\{-D_0k^2t\} \quad (1.33)$$

Finalmente, debemos calcular la transformada de Fourier inversa de esta expresión para obtener la densidad de probabilidad en el espacio de posiciones:

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}\} P(\vec{k}, t) = \frac{1}{(4\pi D_0t)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}{4D_0t}\right\} \quad (1.34)$$

Esta densidad de probabilidad tiene forma gaussiana, con el máximo situado en la posición inicial. La anchura de la gaussiana es proporcional al coeficiente de difusión y al

tiempo, lo que significa que cuanto mayor sea uno de los dos, más probabilidad tendremos de encontrar la partícula alejada de la posición de donde partió.

Como ya se comentó, la densidad de probabilidad contiene toda la información física del problema, por lo que podemos calcular cualquier magnitud de interés. Calculemos, por ejemplo, el desplazamiento medio y el desplazamiento cuadrático medio. De acuerdo con la expresión (1.2) las magnitudes promediadas pueden ser calculadas mediante:

$$\begin{aligned} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}_0| \rangle &= \int |\vec{r}(t) - \vec{r}_0| P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t = 0) d\vec{r} = 0 \\ \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}_0|^2 \rangle &= \int |\vec{r}(t) - \vec{r}_0|^2 P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t = 0) d\vec{r} = 6D_0t \end{aligned} \quad (1.35)$$

Consideremos ahora que existe una fuerza externa constante actuando sobre la partícula. Al incluirla en la ecuación de Smoluchowski, ec. (1.27), nos queda:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) = \frac{1}{\gamma} \vec{F}_{ext} \cdot \vec{\nabla}_r P(\vec{r}, t) + D_0 \nabla_r^2 P(\vec{r}, t) \quad (1.36)$$

con la misma condición inicial que en el caso anterior. Aplicando un procedimiento análogo al anterior, la transformada de Fourier de la ecuación es:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{k}, t) = i \frac{1}{\gamma} \vec{F}_{ext} \cdot \vec{k} P(\vec{k}, t) - D_0 k^2 P(\vec{k}, t) \quad (1.37)$$

La solución de esta ecuación, con una condición inicial similar a la anterior, nos lleva a:

$$P(\vec{k}, t) = \exp \left\{ -i \vec{k} \cdot \vec{r}_0 \right\} \exp \left\{ i \frac{1}{\beta} \vec{F} \cdot \vec{k} t - D_0 k^2 t \right\} \quad (1.38)$$

y la transformada inversa de Fourier de esta expresión resulta ser finalmente:

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{|\vec{r} - \vec{r}_0 + \frac{\vec{F}}{\gamma} t|^2}{4D_0 t} \right\} \quad (1.39)$$

Al igual que la expresión (1.34), esta densidad de probabilidad presenta una forma gaussiana. La diferencia reside en que el máximo antes se encontraba en la posición inicial, mientras ahora está en la posición que nos indican las leyes de la mecánica, considerando

Figura 1.1: *Densidad de probabilidad en presencia de fuerza externa y en ausencia de ella. La primera de ellas se presenta para dos coeficientes de difusión diferentes.*

que el momento se relaja a cero. En la figura 1.1 vemos las densidades de probabilidad con y sin fuerza externa, expresiones (1.39) y (1.34) respectivamente. Además, se ilustra en la figura el efecto del coeficiente de difusión. Vemos como cuanto mayor es éste, más ancha es la densidad de probabilidad, lo que indica una gran movilidad de la partícula.

Por último, antes de concluir esta sección, es conveniente recordar que estas densidades de probabilidad se han obtenido en la escala temporal de Smoluchowski, cuando el momento lineal de las partículas se ha relajado a cero. El movimiento Browniano se describe aquí como una sucesión de situaciones instantáneas (fotografías), en las que las posiciones de las partículas van cambiando bruscamente, y sus desplazamientos obedecen a la probabilidad aquí calculada. Por contra, en la escala de Fokker-Planck, el movimiento browniano es descrito casi de forma continua, por lo que cada movimiento de la partícula se sigue hasta que se para (el momento se relaja a cero), para recibir otro golpe que haga que se mueva de forma continua. Aún en esta escala temporal, en que la partícula es descrita más microscópicamente, el fluido es considerado un medio continuo. Podríamos bajar aún más nuestra escala temporal, llegando a observar los choques entre moléculas del fluido, y los choques con la partícula. Este es el principio de la descripción de Liouville

[12]. Podemos ordenar las escalas temporales:

$$\tau_{Fluido}(\sim 10^{-14}s) \ll \tau_{FP} \ll M/\gamma(\sim 10^{-9}s) \ll \tau_{Dif}$$

siendo τ el tiempo propio de cada escala.

1.1.3 ECUACIÓN DE DIFUSIÓN DE FICK

Para concluir esta sección dedicada al movimiento browniano, vamos a obtener la ecuación de Fick a partir de la ecuación de Smoluchowski. Esta ecuación nos proporcionará la evolución de la densidad de partículas, lo que implica considerar el sistema como un medio continuo [13]. Además, para nosotros será el punto de partida para el estudio de la agregación de partículas en la última sección del capítulo.

Para su deducción, recordemos que es posible relacionar la densidad de partículas con la densidad de probabilidad mediante

$$\rho(\vec{r}_1, t) = NP_1(\vec{r}_1, t) = N \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N, t) \quad (1.40)$$

Consideremos un sistema diluido, de forma que la matriz de difusión puede aproximarse por el coeficiente de difusión para una partícula, despreciando la interacción hidrodinámica. La ecuación de Smoluchowski queda por tanto como:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N, t) = \\ & = \sum_{i,j} \vec{\nabla}_{r_i} D_0 \hat{I}_{3N} \left[\vec{\nabla}_{r_j} P(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N, t) + \beta P(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N, t) \left(\vec{\nabla}_{r_j} \Phi(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \right) \right] \end{aligned} \quad (1.41)$$

donde se ha tomado

$$\overline{\overline{D}}_{ij} = D_0 \hat{I}_{3N}$$

siendo \hat{I}_{3N} la matriz identidad en $3N$ dimensiones. Si en esta ecuación integramos en $d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N$, tendremos la densidad de partículas en el primer miembro de la igualdad:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}_1, t) =$$

$$= D_0 \int d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \left[\nabla_{\vec{r}_1}^2 P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) + \beta \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} \left(P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \left(\vec{\nabla}_{\vec{r}_1} \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right) \right) \right] \quad (1.42)$$

El operador $\nabla_{\vec{r}_1}^2$ y la integral conmutan, ya que la integral no es sobre \vec{r}_1 . Esto permite realizar la integral del primer sumando entre corchetes:

$$D_0 \nabla_{\vec{r}_1}^2 \int d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = D_0 \frac{1}{N} \nabla_{\vec{r}_1}^2 \rho(\vec{r}_1, t) \quad (1.43)$$

Para el segundo sumando queda:

$$D_0 \beta \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} \int d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.44)$$

Dado que el sistema es diluido, las distancias entre partículas serán grandes en promedio por lo que las fuerzas de interacción entre ellas deben ser prácticamente constantes. Haciendo uso de esta aproximación sacamos el término de los potenciales de interacción fuera de la integral, quedando:

$$\frac{1}{N} D_0 \beta \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} \left(\rho(\vec{r}_1, t) \vec{\nabla} \Phi \right) \quad (1.45)$$

Finalmente la ecuación de Smoluchowski integrada queda como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = D_0 \nabla^2 \rho(\vec{r}) + D_0 \beta \vec{\nabla} \left(\rho(\vec{r}) \vec{\nabla} \Phi \right) \quad (1.46)$$

donde se ha substituido \vec{r}_1 por \vec{r} , ya que es la única variable espacial que se ha conservado, salvo en el potencial. Esta es la ecuación de difusión de Fick, que nos describe la evolución temporal de la densidad de partículas.

La ecuación de Fick suele expresarse en función de la corriente de masa por unidad de superficie, $\vec{j}(\vec{r}, t)$. Para ello hacemos uso de la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.47)$$

Sustituyendo la derivada temporal en la ecuación de Fick, llegamos a:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D_0 \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) - D_0 \beta \rho(\vec{r}) \left(\vec{\nabla} \Phi \right) \quad (1.48)$$

Como comentario final, es interesante destacar que la ecuación de Fick se desarrolla tradicionalmente en el marco de los medios continuos, especialmente para el gas ideal, en el que la energía potencial se debe únicamente a un potencial externo [13]. En tal caso, esta ecuación describe el gas ideal de forma exacta y no aproximada como en nuestro caso. Sin embargo, hemos preferido obtenerla a partir de la ecuación de Smoluchowski, lo que nos proporciona una perspectiva de las aproximaciones que se asumen cuando se utiliza la ecuación de Fick para un sistema de partículas en un medio de suspensión.

Antes de continuar con el comportamiento dinámico de un sistema mesoscópico debemos prestar atención a las interacciones entre partículas, que juegan un papel esencial sobre las propiedades macroscópicas del sistema.

1.2 INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS MESOSCÓPICAS

En esta sección calcularemos el potencial de interacción entre dos partículas coloidales, que nos permitirá continuar el desarrollo que llevabamos. Como veremos en secciones y capítulos posteriores, la interacción entre partículas es fundamental en el comportamiento dinámico de los sistemas. Puesto que los sistemas con que estamos trabajando son diluidos, la energía de interacción del sistema viene dada por la contribución de pares de partículas, lo que nos permite despreciar las interacciones a tres cuerpos.

El problema de la interacción existente entre dos partículas coloidales, cuenta ya con una larga historia [1, 14]. Son numerosos los trabajos de investigación dedicados a caracterizar esta interacción, desde los pioneros en los años 40, hasta los que utilizan modernas técnicas de medida directa [15] y métodos numéricos que permiten la resolución del problema con una gran exactitud [16, 17].

La interacción entre partículas coloidales puede ser descompuesta en dos componentes principales, ambas de origen eléctrico. Éstas son la interacción coulombica y la inducción de van der Waals. La primera se debe a que en la superficie de las partículas hay cargas, procedentes de grupos químicos anclados en la superficie o debido a iones que se adsorben a la superficie. Esta interacción puede ser atractiva o repulsiva, dependiendo del signo de las cargas superficiales de las partículas. Por otra parte, la inducción de van der Waals se debe a la existencia de dipolos eléctricos que se forman aleatoriamente en el material que compone las partículas, y que inducen a su vez dipolos en otras partículas. Por su naturaleza, esta interacción es siempre atractiva y de corto alcance para nuestros sistemas,

y es la responsable de que, en ausencia de interacción eléctrica repulsiva, las partículas que componen el sistema coloidal agreguen.

Además de estas interacciones, pueden existir otras, como las interacciones osmótica y elástica, presentes cuando hay una capa de polímero en la superficie de la partícula. Sin embargo, ese tipo de interacciones se consideran generalmente ausentes en partículas modelo, como las que nos ocupan [18].

1.2.1 INTERACCIÓN COULOMBIANA

La situación más simple que permite abordar el problema es la deducción del potencial eléctrico para dos planos interaccionando. Una vez conocido éste, el siguiente paso consiste en relacionar el potencial entre esferas con el potencial de interacción entre dos planos [19]. Como veremos, ninguno de estos dos pasos lleva a su solución analítica, y exige el uso de aproximaciones o de técnicas numéricas. Puesto que nuestro objetivo no es tanto conocer exactamente el potencial de interacción en los sistemas con que trabajaremos, sino estudiar el efecto de éste sobre el comportamiento estadístico del sistema, deduciremos expresiones aproximadas, que contengan las principales características del potencial exacto, en lugar de trabajar con aproximaciones numéricas.

ECUACIÓN DE POISSON-BOLTZMANN

Cuando una superficie cargada se encuentra sumergida en una disolución de diferentes electrolitos, aparece en torno a la superficie una distribución iónica diferente de la que existiría en ausencia de carga. Al conjunto formado por las cargas en la superficie y la distribución de iones en el medio se le conoce con el nombre genérico de *doble capa eléctrica*. La presencia de esta doble capa hace que la interacción entre dos superficies cargadas no sea la puramente coulombiana, sino una eléctrica apantallada.

La distribución iónica causada por la presencia de una superficie cargada puede ser determinada a partir de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\rho_c(\vec{r})/\epsilon \quad (1.49)$$

utilizando las condiciones de contorno en la superficie y en infinito. En la ecuación superior Ψ representa el potencial eléctrico, ρ_c la densidad iónica y ϵ la constante dieléctrica del medio. Mientras que la condición de contorno en infinito no presenta problema (potencial

nulo en el infinito), existen dos posibilidades para la condición de contorno en la superficie; que se conozca el potencial superficial o bien la carga eléctrica superficial:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Superficie} & & \text{Infinito} \\
 \\
 \Psi(\vec{r}_0) = \Psi_0 & & \\
 \\
 \Psi(\infty) = 0 & & (1.50) \\
 \\
 \nabla_n \Psi(\vec{r}_0) = \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}_0) \cdot \hat{n} = \sigma_0 & &
 \end{array}$$

donde \vec{r}_0 representa la superficie y Ψ_0 y σ_0 son el potencial superficial y la carga superficial respectivamente. \hat{n} es un vector unitario que tiene el sentido hacia el medio. Para la resolución de la ecuación de Poisson es necesario suponer una distribución iónica en el medio. Ésta se describe generalmente mediante una distribución de Boltzmann, con lo que la densidad de carga toma la forma:

$$\rho_c(\vec{r}) = \sum_i z_i e n_i = \sum_i z_i e n_{i0} \exp(-z_i e \Psi / k_B T) \quad (1.51)$$

tomando z_i, e, k_B y T sus significados habituales (valencia del ión i , carga del electrón, constante de Boltzmann y temperatura), y siendo n_i la distribución de iones del tipo i , que tiene el valor n_{i0} en el medio alejado de la superficie. En el caso particular de una disolución de dos iones con igual valencia, z , y cargas opuestas, la suma en la ecuación anterior se realiza fácilmente, y sustituyendo en la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{2ze n_0}{\epsilon} \sinh(ze\Psi/k_B T) \quad (1.52)$$

que ahora se denomina *ecuación de Poisson-Boltzmann*. Es conveniente normalizar el potencial, de modo que la ecuación quede adimensional:

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \sinh(\psi) \quad \psi = ze\Psi/k_B T \quad \kappa^2 = \frac{2n_0 z^2 e^2}{\epsilon k_B T} \quad (1.53)$$

κ^{-1} tiene unidades de distancia y se denomina *longitud de Debye* por razones que se verán más adelante. La normalización del potencial hace corresponder a $\psi = 1$ un valor de $\Psi \approx 25.7$ mV. Especial interés presenta la aproximación lineal de esta ecuación, válida cuando el potencial eléctrico es bajo. En tal caso, el seno hiperbólico puede ser aproximado por su argumento, obteniéndose una ecuación lineal

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi \quad \psi \rightarrow 0 \quad (1.54)$$

CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Se han desarrollado dos técnicas alternativas para derivar la interacción entre dos superficies, una es la integración de la *fuerza de Langmuir*. La otra es la substracción de la energía libre de Gibbs a separación infinita de esta energía a una distancia determinada [20]. Ambas estrategias requieren la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann. Dado que en último término estamos buscando el potencial de interacción entre dos partículas esféricas, debemos resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann para una superficie esférica. Sin embargo, esta tarea no resulta posible analíticamente, por lo que el método generalmente empleado consiste en obtener el potencial de interacción entre dos planos cargados, y posteriormente relacionar éste con el existente entre dos esferas.

En el caso de usar la fuerza de Langmuir, el balance entre la presión osmótica causada por la acumulación de iones en una zona, y la tensión de Maxwell que da cuenta de atracción entre las cargas superficiales y las móviles (iones), proporciona la fuerza de interacción, que debe ser integrada para obtener el potencial de interacción. Por otra parte, si derivamos el potencial mediante un enfoque termodinámico del problema, deberemos calcular las contribuciones de la energía interna del sistema, la entropía y otras energías libres *químicas* a la energía libre total del Gibbs [21]. En esta tesis se tratará el enfoque termodinámico [20].

Antes de comenzar con el desarrollo es interesante discutir que si bien la magnitud a determinar es la energía libre de Gibbs, G , calcularemos la energía libre de Helmholtz, F . Ambas serán iguales solamente en el caso de que en nuestro sistema no se produzca cambio de volumen. Si el volumen de la disolución cambiara debido a la distribución iónica, un término $P\Delta V$ debería ser añadido a F para obtener G . En este desarrollo despreciaremos este término y consideraremos que el sistema es incompresible. Por tanto, igualaremos las energías libres de Gibbs y Helmholtz.

Como ya se dijo, necesitamos calcular las contribuciones de la energía interna del sistema, la entropía y otras energías libres químicas. Comencemos con la energía interna, U_{el} , donde el subíndice hace referencia a su origen:

$$U_{el} = \frac{\epsilon}{2} \int_V (\vec{\nabla}\Psi)^2 dV = -\frac{\epsilon}{2} \int_S \Psi_0 [\nabla_n \Psi]_0 dS - \frac{\epsilon}{2} \int_V \Psi \nabla^2 \Psi dV \quad (1.55)$$

El subíndice '0' se refiere a propiedades superficiales de la partícula. En la segunda igualdad, se ha empleado el teorema de Green para dos campos, X e Y , que nos relaciona una integral en volumen con una de superficie:

$$\int_S X_0 [\nabla_n Y]_0 dS = - \int_V \left(X \nabla^2 Y + \vec{\nabla} X \cdot \vec{\nabla} Y \right) dV \quad (1.56)$$

Volviendo a la definición de U_{el} , ec. (1.55), y haciendo uso de la definición de carga, así como de la ecuación de Poisson, ec. (1.49), llegamos a:

$$U_{el} = \frac{1}{2} \int_S \sigma \Psi_0 dS + \frac{1}{2} \int_V \rho \Psi dV \quad (1.57)$$

Para el cálculo de la diferencia de entropía entre la distribución iónica en la doble capa y los iones y moléculas de solvente en disolución a $\Psi = 0$, tendremos en cuenta la entropía de mezcla:

$$\Delta S = -k_B \int_V \sum_i n_i \ln \frac{x_i}{x_{i0}} + n_w \ln \frac{1 - \sum_i x_i}{1 - \sum_i x_{i0}} dV \simeq -k \int_V \left[\sum_i \left(n_i \ln \frac{n_i}{n_{i0}} - n_i + n_{i0} \right) \right] dV \quad (1.58)$$

donde se ha dado el significado habitual a x_i y n_i , a saber, fracción molar y número de iones. El subíndice w representa a las moléculas de agua. Utilizando la distribución de Boltzmann para las distribuciones iónicas:

$$\Delta S = k_B \int_V \left[\sum_i n_{i0} [\psi \exp(-\psi) + \exp(-\psi) - 1] \right] dV = k_B \int_V \left[\sum_i \left[\rho_c \psi - \int_0^\psi \rho_c d\psi \right] \right] dV \quad (1.59)$$

lo que finalmente nos conduce a:

$$-T\Delta S = \epsilon \int_V \Psi \nabla^2 \Psi dV - \epsilon \int_V dV \int_0^\Psi \nabla^2 \Psi' d\Psi' \quad (1.60)$$

Con estas contribuciones calculamos la energía libre de Helmholtz como suma de las expresiones (1.55) y (1.60):

$$F_{el} = U_{el} - T\Delta S = \epsilon \int_V \left[\frac{(\nabla \Psi)^2}{2} + \Psi \nabla^2 \Psi - \int_0^\Psi \nabla^2 \Psi' d\Psi' \right] dV \quad (1.61)$$

Integrando el primer sumando y operando por partes con el segundo llegamos a:

$$F_{el} = \int_V \left[\int_0^\Psi \vec{\nabla} \Psi' d(\vec{\nabla} \Psi') + \int_0^\Psi \Psi' d(\nabla^2 \Psi') \right] dV \quad (1.62)$$

Las integrales desde 0 a Ψ se interpretan como un proceso de carga, en el que cuando $\Psi' = 0$, la superficie está descargada y el potencial es cero, mientras que cuando $\Psi' = \Psi$, la superficie tiene su potencial final, Ψ_0 .

Introduzcamos ahora una nueva variable de integración, α , cuyo intervalo de integración es de 0 a 1, cuando Ψ' varía de 0 a Ψ . Esto nos permite simplificar la expresión anterior quedando:

$$\begin{aligned} F_{el} &= \epsilon \int_V \left[\int_{\alpha=0}^1 \vec{\nabla} \Psi \frac{\partial(\vec{\nabla} \Psi)}{\partial \alpha} d\alpha + \int_{\alpha=0}^1 \Psi \frac{\partial(\nabla^2 \Psi)}{\partial \alpha} d\alpha \right] dV = \\ &= \epsilon \int_V \left[\int_0^1 \vec{\nabla} \Psi \vec{\nabla} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} d\alpha + \int_0^1 \Psi \nabla^2 \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} d\alpha \right] dV = \\ &= \epsilon \int_S \int_0^1 \Psi_0 \left(-\nabla_n \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right)_0 d\alpha dS \end{aligned} \quad (1.63)$$

donde se ha hecho uso del teorema de Green, ec. (1.56), en la última igualdad. Intercambiando el gradiente direccional, ∇_n , con la derivada en α llegamos a:

$$F_{el} = -\epsilon \int_S \int_0^1 \Psi_0 d(-\nabla_n \Psi) dS = \int_S \int_{\sigma=0}^{\sigma^{final}} \Psi_0 d\sigma' dS \quad (1.64)$$

Es importante notar que esta derivación del potencial de Helmholtz se ha realizado considerando que existe equilibrio termodinámico en la solución iónica, y que la distribución de iones es en todo momento una distribución de Boltzmann. Sin embargo, el resultado final es equivalente al que se obtiene siguiendo el proceso imaginario de carga de la superficie propuesto por Verwey y Overbeek [1].

Además de estas contribuciones a la energía libre de Helmholtz, es posible que existan otras debidas a adsorción de determinados iones en la superficie, contribuciones que agruparemos en el término F_{quim} :

$$F_{quim} = \int_S dS \int_0^{\Gamma^{final}} \left[\sum_j \Delta \mu_j d\Gamma_j \right] = \int_S dS \sum_j \Delta \mu_j \Gamma_j \quad (1.65)$$

donde Γ_j es la cantidad de iones j adsorbidos por unidad de área, y $\Delta \mu_j$ es la diferencia de potencial químico entre la superficie y la disolución. La segunda igualdad es válida

cuando $\Delta\mu_j$ es independiente de Γ_j . Cuando se alcanza el equilibrio, no se adsorben más iones sobre la superficie, y los potenciales químico y eléctrico deben ser iguales,

$$\Delta\mu_j + z_j e \Psi_0 = 0 \quad (1.66)$$

Utilizando esta expresión, y teniendo en cuenta que $\sigma = \sum z_j e \Gamma_j$, podemos transformar la ecuación (1.65) en:

$$\begin{aligned} F_{quim} &= - \int_S \sigma \Psi_0 dS = \epsilon \int_S \Psi_0 \nabla_n \Psi |_0 dS = \\ &= -\epsilon \int_V dV \left[\Psi \nabla^2 \Psi + (\vec{\nabla} \Psi)^2 \right] \end{aligned} \quad (1.67)$$

donde se ha hecho uso del teorema de Green, ec. (1.56), en la última igualdad. Finalmente, la energía libre total se calcula como suma de esta expresión y de la (1.64):

$$F_{tot} = F_{el} + F_{quim} = -\epsilon \int_V dV \left[\frac{(\vec{\nabla} \Psi)^2}{2} + \int_0^\Psi \nabla^2 \Psi' d\Psi' \right] = - \int_S \int_0^{\Psi_0} \sigma d\Psi'_0 dS \quad (1.68)$$

Al igual que en la sección anterior, resulta de especial interés considerar el caso de potenciales bajos. Allí vimos que esto produce una linealización de la ecuación de Poisson-Boltzmann, ec. (1.54). Para el caso de una superficie plana, el operador ∇^2 se reduce a una derivada segunda en la dirección perpendicular al plano, y la ecuación es analíticamente resoluble:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi(x) \quad \psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.69)$$

siendo ψ_0 el potencial superficial normalizado. En este caso, la carga tiene la expresión:

$$\sigma = -\epsilon \frac{d\psi}{dx} |_0 = \kappa \psi_0 \epsilon \quad (1.70)$$

Ahora podemos proceder al cálculo de la energía libre eléctrica por unidad de superficie:

$$F_{el} = \int_0^\sigma d\sigma' \Psi_0 = \int_0^\sigma \frac{\sigma'}{\kappa \epsilon} d\sigma' = -\frac{\sigma^2}{2\kappa \epsilon} = \frac{1}{2} \sigma \psi_0 \quad (1.71)$$

quedando la total como:

$$F_{tot} = - \int_0^{\Psi_0} \sigma d\Psi_0 = - \int_0^{\psi_0} \kappa\psi_0 \epsilon d\psi_0 = -\frac{1}{2}\kappa\epsilon\psi_0^2 = -\frac{1}{2}\sigma\psi_0 \quad (1.72)$$

Recordemos que esta expresión es válida para potenciales pequeños y superficies planas.

Una vez obtenida la energía libre de Helmholtz, y por tanto la de Gibbs, calculamos el potencial de interacción entre dos planos, simplemente restando el valor de esta energía a separación infinita de planos, de la que se obtiene a la distancia a la que queremos calcular el potencial.

Sin embargo, es necesario destacar que en el caso en que cada plano tenga siempre la misma carga, independientemente de la distancia de separación, no se producirá variación en el número de iones adsorbidos, con lo que el potencial superficial irá variando pero no su carga. En este caso, la energía libre a utilizar es F_{el} , ec. (1.64), donde no se consideraron iones adsorbidos. Por contra, para el caso en que los planos se acercan con un potencial superficial constante, deben adsorberse iones, lo cual producirá una variación en la carga. Así, la expresión a utilizar será F_{tot} , ec. (1.68) [21].

CÁLCULO DEL POTENCIAL DE INTERACCIÓN ENTRE ESFERAS

El desarrollo ya expuesto es completamente general, por lo que la geometría propia del problema deberá tenerse en cuenta tanto en la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann, así como para definir los elementos de superficie, dS , tomados durante el desarrollo. Así pues, para el caso de interacción de dos partículas esféricas, debemos resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann con esta geometría. Sin embargo, dada la complejidad de este problema, el método utilizado habitualmente consiste en obtener el potencial de interacción entre dos planos, para posteriormente relacionar el potencial entre esferas con éste. Como veremos, este método, propuesto por Derjaguin en 1934 [19], también presenta serias dificultades. Desde entonces, diferentes aproximaciones alternativas han sido planteadas. Aunque los resultados pueden mejorar, especialmente en condiciones donde la aproximación de Derjaguin no es aplicable, en todas ellas desaparece la simplicidad de cálculo presente en el método de Derjaguin [22, 23].

La idea básica de la aproximación de Derjaguin consiste en dividir la superficie de la esfera en anillos cuyos centros se encuentran en la línea que une los centros de las partículas. En la parte superior de la figura 1.2 se presenta esquemáticamente esta idea. Sin embargo, debemos notar que mientras que los vectores normales a la superficie de las

esferas son los vectores \vec{n}_s y \vec{n}'_s , los vectores normales a los anillos son paralelos a la línea que une los centros de las partículas. Esta diferencia aumenta cuanto más nos alejamos del punto de máximo acercamiento entre las esferas. Salvando esta diferencia, podemos relacionar el potencial de interacción entre los anillos (planos) y las esferas:

$$V_{esferas} = \int_S V_{planos} dS = \int_0^\infty V_{planos} 2\pi h dh \quad (1.73)$$

donde h es el radio del anillo, como se muestra en la figura 1.2. Nótese que este radio es siempre menor que el radio de la partícula.

Figura 1.2: *Esquema de los métodos de conversión a esferas. Arriba: Aproximación de Derjaguin. Abajo: Aproximación de Barouch-Matijević.*

Relacionaremos ahora h con la distancia de separación de los anillos, H , que es la variable del potencial:

$$H - H_0 = a_1 + a_2 - \sqrt{a_1^2 - h^2} - \sqrt{a_2^2 - h^2}$$

$$dH = \left(\frac{1}{a_1 \sqrt{1 - h^2/a_1^2}} + \frac{1}{a_2 \sqrt{1 - h^2/a_2^2}} \right) h dh \quad (1.74)$$

Si ahora consideramos que la interacción se reduce a las zonas más próximas, esto es cuando $h/a_i \ll 1$, podremos simplificar la expresión anterior, con lo que:

$$hdh \simeq \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} dH \quad (1.75)$$

Esta aproximación será aplicable en el caso de que la interacción se encuentre suficientemente apantallada. Es interesante destacar que utilizando esta simplificación estamos subestimando la interacción. Por otra parte, los vectores normales considerados en la integración de los anillos provocan una sobreestimación de la misma, ya que la simetría cilíndrica alrededor del eje z hace que las componentes perpendiculares a dicho eje se anulen. Por tanto, las dos aproximaciones realizadas en el desarrollo tienen efectos contrarios sobre el potencial calculado, uno lo sobreestima (anillos) mientras que el otro lo subestima (sólo las porciones más cercanas). Finalmente, la relación entre el potencial de interacción entre planos se relaciona con el de las esferas simplificando la ecuación (1.73):

$$V_{esferas} = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_{H_0}^{\infty} V_{planos} dH \quad (1.76)$$

Esta es la aproximación propuesta por Derjaguin, comúnmente empleada por su simplicidad.

A continuación destacaremos algunos métodos alternativos para tratar el problema de la interacción entre esferas de una forma más correcta. Nos centraremos en dos de ellos: el método de los paraboloides propuesto por Matijević *et al.* [24, 20] y un tratamiento riguroso, resuelto mediante un desarrollo multipolar, realizado por Oshima *et al.* [23].

Comencemos por la técnica propuesta por Matijević [24], cuya idea básica se presenta en la parte inferior de la figura 1.2. Como se puede ver, la estrategia consiste en sustituir la esfera por un paraboloide de revolución, que represente correctamente la sección de cada esfera más cercana a la otra, introduciendo menos errores en la consideración de los vectores superficie que el método de Derjaguin. De esta forma, debemos resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann, ec. (1.53), en coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \psi = \kappa^2 \sinh \psi \quad (1.77)$$

con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_{01} & \text{cuando} & & r^2 + 2a_1(z - a_1) &= 0 \\ \psi &= \psi_{02} & \text{cuando} & & r^2 - 2a_2(z - a_1 - H_0) &= 0 \end{aligned} \quad (1.78)$$

que indican potencial constante en la superficie de las parábolas. Una vez calculado ψ , podemos determinar la energía libre de Gibbs mediante la expresión (1.68), teniendo en cuenta que el elemento de superficie es:

$$dS_i = \frac{a_i r dr d\phi}{\sqrt{a_i^2 - r^2}} = \frac{2\pi a_i r dr}{\sqrt{a_i^2 - r^2}} \quad (1.79)$$

donde la integral en $d\phi$ ha sido realizada teniendo en mente la simetría en el eje z . Los límites de integración en r_i se toman desde 0 a a_i , con lo que consideramos una superficie parabólica que termina cuando el radio es igual al radio de la esfera. A pesar de que este tratamiento es más exacto que el seguido por Derjaguin, en el trabajo de Barouch-Matijević se utiliza la expresión de la energía libre válida para potenciales bajos, ec. (1.72), lo que simplifica el tratamiento. Al hacer esto, se combina la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann con la energía libre linealizada.

A pesar de las mejoras formales que puede suponer este tratamiento respecto del de Derjaguin, perdemos la analiticidad de los potenciales que nos proporciona la anterior sin obtener una mejora sustancial, por lo que esta alternativa no está siendo utilizada por la comunidad científica.

La tercera posibilidad para calcular el potencial de interacción entre esferas es la más rigurosa, pero más tediosa. El problema se plantea directamente en coordenadas esféricas, con lo que la ecuación de Poisson-Boltzmann toma la forma:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) = \kappa^2 \sinh \psi \quad (1.80)$$

con las condiciones de contorno usuales, de potencial fijo en la superficie de las esferas:

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta) &= \psi_{01} & \text{para} & & r &= a_1 \\ \psi(r, \theta) &= \psi_{02} & \text{para} & & r &= \gamma(\theta) \\ \gamma^2 + (a_1 + a_2 + H_0)^2 - 2\gamma(a_1 + a_2 + H_0) \cos \theta &= a_2^2 \end{aligned} \quad (1.81)$$

En el trabajo de Oshima *et al.* [23] se emplea la ecuación linealizada, para simplificar los cálculos posteriores. El potencial se desarrolla en serie:

$$\psi(r, \theta) = \psi^{(0)}(r, \theta) + \psi^{(1)}(r, \theta) + \dots \quad (1.82)$$

donde $\psi^{(0)}$ verifica

$$\frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial r^2} - \kappa^2 \psi^{(0)} = 0 \quad \psi^{(0)}(r, \theta) = \psi(r, \theta) \quad \text{para} \quad r = a_1 \quad \text{y} \quad r = \gamma(\theta) \quad (1.83)$$

y las restantes $\psi^{(k)}$ cumplen

$$\frac{\partial \psi^{(k)}}{\partial r^2} - \kappa^2 \psi^{(k)} = -\frac{2}{r} \frac{\partial \psi^{(k-1)}}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi^{(k-1)}}{\partial \theta} \right) \quad (1.84)$$

$$\psi^{(k)}(r, \theta) = 0 \quad \text{para} \quad r = a_1 \quad \text{y} \quad r = \gamma(\theta)$$

Trabajando de esta forma, se calculan los dos primeros términos de este desarrollo. El primer término resultó ser igual al que se obtiene empleando el método de Derjaguin con la aproximación de potenciales bajos, y el segundo se interpreta como una corrección a éste.

Los resultados obtenidos con este método mejoran los proporcionados por la técnica de Derjaguin, pero el cálculo del segundo término del desarrollo resulta complicado, por lo que son utilizados sólo cuando se exige gran precisión en el potencial de interacción.

EJEMPLOS DE CÁLCULO DE POTENCIALES DE INTERACCIÓN

En esta sección derivaremos algunas expresiones para el potencial de interacción que serán utilizadas a lo largo de esta tesis. Además, compararemos con el potencial exacto cuando ello sea posible. Ya que nuestra intención es ver como afecta el potencial a la agregación de partículas, no será necesario trabajar con el potencial exacto, sino con una aproximación que represente las principales características de éste. Por lo tanto, desarrollaremos potenciales que contengan expresiones analíticas, y para ello usaremos el método de Derjaguin. Para esto, primero resolveremos la ecuación de Poisson-Boltzmann para dos planos a una

determinada distancia, posteriormente calcularemos el potencial de interacción entre estos dos planos, y finalmente relacionaremos este potencial con el de interacción entre dos esferas.

Comenzamos resolviendo la ecuación de Poisson-Boltzmann en su aproximación lineal, válida para potenciales bajos, con las condiciones de contorno de potencial fijo en los planos. Si consideramos dos planos paralelos, separados una distancia $2L$, e infinitos en extensión, el término de la izquierda en la ecuación de Poisson-Boltzmann se reduce a una derivada segunda en la dirección perpendicular a los planos:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \kappa^2\psi(x) \quad (1.85)$$

y las condiciones de contorno quedan como:

$$\psi(-L) = \psi_{01} \quad \psi(L) = \psi_{02} \quad (1.86)$$

La solución a esta ecuación con las condiciones de contorno indicadas es:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sinh 2\kappa L} [\psi_{01} \sinh \kappa(L - x) + \psi_{02} \sinh \kappa(L + x)] \quad (1.87)$$

Comparamos ahora esta solución con la solución exacta de la ecuación no linealizada, para estimar la bondad de la aproximación de potenciales bajos. La comparación se presenta en la figura 1.3 para diferentes valores de ψ_{01} , manteniendo constante el valor de $\psi_{02} = 1$. Las soluciones exactas han sido calculadas numéricamente.

La aproximación lineal reproduce el resultado exacto para potenciales bajos, y empeora a medida que aumenta, como era de esperar. A tenor de estos resultados podemos concluir que la aproximación lineal produce resultados aceptables para $\psi \leq 2$, o sea, para potenciales inferiores a 50 mV.

A continuación veamos el efecto del parámetro κ , manteniendo fijos los valores de los potenciales superficiales (figura 1.4).

Vemos que κ controla el alcance del potencial, haciendo que caiga antes cuanto mayor es este parámetro. Ahora estamos en disposición de entender la denominación de κ^{-1} como longitud de Debye, pues da cuenta del alcance del potencial. Si recordamos la definición de κ , ec. (1.53), vemos que existe una relación directa entre κ y la concentración iónica en el medio. Así pues, cuanto mayor es el número de iones en el medio, mayor será κ , y más iones pueden situarse en la doble capa apantallando al potencial, reduciendo, por tanto,

Figura 1.3: *Comparación de las soluciones de la ecuación linealizada con la exacta. $\kappa = 5$.*

su alcance. Esto nos lleva a una interesante discusión acerca de la distribución iónica en torno a los planos cargados. Una vez conocido el potencial eléctrico es fácil calcular la distribución iónica, mediante la ecuación de Boltzmann. Si suponemos que las superficies son positivas (sin ninguna pérdida de generalidad), las distribuciones de iones se presentan en la figura 1.5.

A partir de la figura deducimos que los iones de carga opuesta a la carga superficial (contraiones), se acumulan en la superficie. Contrariamente, los de igual signo de carga (coiones) son repelidos, y su distribución disminuye a medida que nos acercamos a las superficies. En la figura se han representado dos valores de κ . Para $\kappa = 10$ la concentración iónica es tan alta que el potencial se apantalla muy cerca de la superficie, y a partir de ahí, tanto la concentración de contraiones como de coiones es la del medio, pues el potencial es casi nulo (figura 1.4). En el caso $\kappa = 2.5$, la concentración de iones en el medio es demasiado baja para apantallar completamente el potencial, y en todo el espacio entre los dos planos, la concentración de contraiones es mayor que la del medio neutro, mientras que la de coiones es inferior.

Una vez calculado el potencial eléctrico, procedemos al cálculo del potencial de interacción entre dos planos. Tenemos en este punto dos posibles potenciales: *i*) el potencial

Figura 1.4: Potencial eléctrico para diferentes valores de κ .

que considera que el potencial superficial es constante y *ii*) el potencial a carga superficial constante. Comencemos con el primero de ellos, para lo que debemos calcular la energía libre total mediante la ecuación (1.68). Si utilizamos la expresión para el potencial obtenida de la ecuación linealizada, ec.(1.87), podemos realizar el cálculo de forma analítica. Para ello es necesario calcular la carga en las superficies:

$$\begin{aligned}\sigma_{01} &= -\epsilon \frac{d\Psi}{dx} \Big|_{x=-L} = \frac{\epsilon\kappa}{\sinh 2\kappa L} [\Psi_{01} \cosh 2\kappa L - \Psi_{02}] \\ \sigma_{02} &= -\epsilon \frac{d\Psi}{dx} \Big|_{x=+L} = -\frac{\epsilon\kappa}{\sinh 2\kappa L} [\Psi_{01} - \Psi_{02} \cosh 2\kappa L]\end{aligned}\quad (1.88)$$

Ahora, para determinar la energía libre a distancia $2L$ por unidad de superficie, realizamos la integral indicada en (1.68). Dada la linealidad entre σ y Ψ_0 ,

$$F_{tot} = - \int_{\Psi=0}^{\Psi} (\sigma_{01} + \sigma_{02}) d\Psi_{sup} = -\frac{1}{2} (\sigma_{01} \Psi_{01} + \sigma_{02} \Psi_{02}) \quad (1.89)$$

Con lo que:

Figura 1.5: *Distribución iónica en torno a dos superficies cargadas para dos valores distintos de κ . Los potenciales son similares a los de la figura 1.4.*

$$F_{2L} = \frac{\epsilon\kappa}{2 \sinh 2\kappa L} \left[2\Psi_{01}\Psi_{02} - (\Psi_{01}^2 + \Psi_{02}^2) \cosh 2\kappa L \right] \quad (1.90)$$

y el valor de F_∞ se calcula como límite de la expresión anterior para $L \rightarrow \infty$

$$F_\infty = \lim_{L \rightarrow \infty} F_{2L} = -\frac{\epsilon\kappa}{2} (\Psi_{01}^2 + \Psi_{02}^2) \quad (1.91)$$

Finalmente, calculamos el potencial de interacción entre planos como:

$$V_\psi(2L) = \frac{\epsilon\kappa}{2 \sinh 2\kappa L} \left[(\Psi_{01}^2 + \Psi_{02}^2) (\sinh 2\kappa L - \cosh 2\kappa L) + 2\Psi_{01}\Psi_{02} \right] \quad (1.92)$$

En la figura 1.6 se presenta una comparación entre el potencial así obtenido, y el exacto, calculado resolviendo numéricamente la ecuación de Poisson-Boltzmann no linealizada y realizando la integral en el cálculo de la energía libre también numéricamente.

Figura 1.6: *Comparación del potencial de interacción entre planos, a potencial superficial constante, exacto y calculado mediante la aproximación lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann. $\psi_{02} = 1$ en todos los casos.*

Puede verse en la figura que a medida que ψ_{01} crece, la aproximación lineal produce peores resultados. Para el caso de ambos potenciales superficiales reducidos iguales a 1, la aproximación lineal reproduce bastante bien el potencial exacto. Además, podemos ver algunos efectos interesantes en la gráfica. El más destacable es que a cortas distancias, cuando los potenciales son distintos, la interacción se reduce, llegando a ser atractiva, con lo que el potencial pasa a ser una barrera repulsiva seguida de un pozo. Este hecho fue descrito por primera vez por Hogg *et al.* [2], usando la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada. Es importante destacar que esta reducción de la interacción a cortas distancias se obtiene, tanto en la curva exacta, como en la aproximación. Por otra parte, podemos observar como a largas distancias, la interacción llega a convertirse en atractiva, aunque de muy poca intensidad. A medida que el potencial superficial que variamos se va haciendo mayor, este efecto aparece más marcado. A diferencia del hecho anterior, éste sólo se obtiene resolviendo exactamente la ecuación de Poisson-Boltzmann, ya que la aproximación lineal no lo reproduce.

Así pues, concluimos que la aproximación lineal puede ser utilizada para obtener el

potencial de interacción sólo cuando los potenciales superficiales son suficientemente bajos ($\psi_0 \leq 1$). Para potenciales superficiales mayores, esta aproximación no proporciona valores exactos, pero sí reproduce las principales características del potencial exacto.

Calculemos a continuación el potencial de interacción considerando que la carga superficial permanece constante a medida que los planos se acercan. Debemos emplear en este caso la expresión derivada anteriormente para la energía libre de Helmholtz eléctrica, ya que ahora no debemos considerar cambios en la cantidad de iones adsorbidos. Las expresiones de la carga son iguales que las anteriores, por lo que la energía libre eléctrica se calcula como:

$$F_{el} = \int_{\sigma=0}^{\sigma} (\Psi_{01} + \Psi_{02}) d\sigma = \frac{1}{2} (\sigma_{01} \Psi_{01} + \sigma_{02} \Psi_{02}) \quad (1.93)$$

Seguiremos un desarrollo igual al anterior, teniendo en cuenta que ahora la magnitud constante es la carga superficial, y no el potencial. Finalmente, llegamos a la expresión siguiente para el potencial de interacción entre dos planos con carga superficial constante:

$$V_Q(2L) = F_{el,2L} - F_{el,\infty} = \frac{1}{2\epsilon\kappa \sinh 2\kappa L} \left[(\sigma_{01}^2 + \sigma_{02}^2) (\cosh 2\kappa L - \sinh 2\kappa L) + 2\sigma_{01}\sigma_{02} \right] \quad (1.94)$$

Resulta conveniente expresar este potencial en términos de los potenciales superficiales de los planos aislados, para poder comparar con el potencial anterior en igualdad de potenciales superficiales de los planos aislados. La relación entre la carga superficial y el potencial superficial para un plano aislado se dedujo ya, ec. (1.70) y con ella, llegamos a

$$V_Q(2L) = \frac{\epsilon\kappa}{2 \sinh 2\kappa L} \left[(\Psi_{01}^2 + \Psi_{02}^2) (\cosh 2\kappa L - \sinh 2\kappa L) + 2\Psi_{01}\Psi_{02} \right] \quad (1.95)$$

En la figura 1.7 se compara este potencial con el calculado numéricamente para el caso de carga constante. A diferencia del caso del potencial de interacción a potencial superficial constante, el potencial exacto no se reproduce correctamente ni para el valor más bajo del potencial superficial considerado. Este hecho ha sido descrito en la literatura [25, 26] y se justifica porque al considerar que es la carga la que se mantiene constante, y no el potencial superficial, éste último no está restringido a valores bajos, por lo que la aproximación lineal utilizada para su obtención queda invalidada.

Si comparamos esta figura con la anterior, podemos observar una serie de diferencias. En primer lugar y de forma general, los potenciales de interacción para carga constante

Figura 1.7: *Comparación del potencial de interacción entre planos, considerando carga superficial constante, exacto y calculado mediante la aproximación lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann. $\psi_{01} = 1, 2, 3$ de abajo a arriba. $\psi_{02} = 1$ en todos los casos.*

son más repulsivos que aquellos en los que se considera el potencial superficial constante, siendo iguales el resto de parámetros. Más en detalle, resulta interesante que este potencial no cae a bajas distancias, al contrario, presenta una cola altamente repulsiva. En la misma línea, el mínimo en el potencial que aparecía a distancias grandes, desaparece en este caso, y tan sólo se presenta para el potencial superficial más alto, y en cualquier caso, de mucha menor profundidad que en el caso de potencial superficial constante. El potencial obtenido haciendo uso de la aproximación lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann, reproduce la forma general del potencial exacto, y presenta las mismas diferencias respecto al caso de potencial superficial constante que el exacto.

A la vista de las figuras, podemos concluir que los potenciales que se obtienen linealizando la ecuación de Poisson-Boltzmann reproducen de forma general las principales características de los potenciales exactos, aunque las diferencias absolutas crecen con los potenciales superficiales. Por último, es interesante destacar que el potencial obtenido considerando potencial superficial constante es más exacto que el calculado para carga constante.

Para concluir esta sección, vamos a obtener el potencial de interacción entre dos esferas. Utilizaremos el método de Derjaguin, aprovechando los potenciales que ya hemos deducido para planos. Dado que el potencial entre esferas no puede ser calculado exactamente, compararemos el obtenido mediante el método de Derjaguin, con el obtenido con el desarrollo multipolar de Oshima *et al.* hasta primer orden. En ese trabajo se utilizó la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada, y condiciones de contorno de potencial superficial constante únicamente. Así pues, solamente será posible comparar con un resultado más exacto en este caso.

Recordemos que para obtener el potencial de interacción entre dos esferas a partir del potencial entre planos, debemos hacer uso de la expresión (1.73) y la aproximación (1.76):

$$V_{esferas} = \int_S V_{planos} dS = \int_0^\infty V_{planos} 2\pi h dh \approx \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_{H_0}^\infty V_{planos} dH \quad (1.96)$$

Calculemos el potencial de interacción a partir del potencial entre planos que obtuvimos analíticamente utilizando la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada, para el caso de que el potencial superficial sea constante [2]:

$$\begin{aligned} V_{\psi,esferas} &= \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_{H_0}^\infty V_{\psi,planos} dH = \\ &= \epsilon\pi \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left[(\Psi_{01} + \Psi_{02})^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) + (\Psi_{01} - \Psi_{02})^2 \ln(1 - e^{-\kappa H}) \right] \end{aligned} \quad (1.97)$$

Comparemos este potencial con el propuesto por Oshima *et al.* [23]. Como ya se comentó, el primer orden en el desarrollo es el potencial obtenido por el método de Derjaguin, y los órdenes superiores son correcciones. En las figuras 1.8 y 1.9 se muestra una comparación para diferentes valores de los radios de partícula y concentración iónica, por medio de κ .

A tenor de los resultados podemos concluir que la descripción proporcionada por la aproximación de Derjaguin es válida para valores altos de κ y de los radios. En cualquier caso, el potencial está sobreestimado con este método, lo que nos da idea de que las dos aproximaciones implicadas en el método de Derjaguin, que introducen errores de signo opuesto, consideración sólo del casquete más cercano y aproximación del vector superficie, nos conducen a una sobreestimación del potencial. Así pues, el método de Derjaguin puede

Figura 1.8: *Comparación del método de Derjaguin con el desarrollo de Oshima et al.*
 $\psi_{01} = \psi_{02} = 1$, $\kappa = 10^8 m^{-1}$, $a_2 = 10^{-7} m$.

ser usado pues no introduce efectos nuevos en el potencial, especialmente cuando el radio de las partículas es grande.

Además, en la figura 1.9 se observa el efecto de κ , que ya se preveía cuando estudiamos la ecuación de Poisson-Boltzmann para dos superficies planas, figura 1.4. A medida que κ crece, las dobles capas se comprimen y el alcance del potencial de interacción se reduce. Este efecto es crucial, ya que el valor de κ se controla experimentalmente de forma muy fácil, a través de la concentración iónica en el medio.

Podemos ahora obtener el potencial para el caso de carga constante,

$$\begin{aligned}
 V_{Q,esferas} &= \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_{H_0}^{\infty} V_{Q,planos} dH = \\
 &= -\epsilon\pi \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left[(\Psi_{01} + \Psi_{02})^2 \ln(1 - e^{-\kappa H}) + (\Psi_{01} - \Psi_{02})^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) \right] \quad (1.98)
 \end{aligned}$$

Figura 1.9: Comparación del método de Derjaguin con el desarrollo de Oshima et al. $\psi_{01} = \psi_{02} = 1$, $a_1 = a_2 = 10^{-7} m$.

donde interesa recordar que Ψ_{01} y Ψ_{02} son los potenciales superficiales de las partículas aisladas, y que el potencial de interacción entre planos producía resultados no muy exactos. Por lo tanto, este potencial debe ser tratado con precaución, ya que arrastra errores de aproximaciones previas. Destaquemos que, al igual que para la interacción entre planos, este potencial es más repulsivo que el de potencial superficial constante.

Por último, trataremos también otro potencial, introducido por Verwey y Overbeek [1], que proviene del comportamiento para distancias grandes tanto del potencial de potencial superficial constante como del de carga constante. Este potencial es conocido como LSA (del inglés *Linear Superposition Approximation*):

$$V_{LSA} = 4\pi\epsilon \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \Psi_{01} \Psi_{02} e^{-\kappa H} \quad (1.99)$$

Este potencial produce resultados intermedios entre el de carga constante y el de potencial superficial constante, como se muestra en la figura 1.10. Las curvas corresponden a dos parejas de valores diferentes de los potenciales superficiales. El potencial a carga

constante es el más repulsivo de todos; incluso en el caso de potenciales superficiales de signos opuestos, presenta una cola repulsiva. Por el contrario, el potencial de potencial superficial constante es el más atractivo, y como vimos previamente, presenta una cola atractiva a cortas distancias.

Figura 1.10: *Comparación de los tres potenciales de interacción entre esferas presentado, para $a = 100nm$, $\kappa = 2.5 \cdot 10^8 m^{-1}$. De abajo hacia arriba: V_ψ , V_{LSA} , V_Q .*

Un caso de interés especial, que nos permite analizar las características propias de cada potencial, es estudiar el problema de interacción entre una partícula cargada y una descargada, $\Psi_0 = 0$. En este caso, se observa que el potencial de interacción a potencial superficial constante resulta ser atractivo, mientras que el potencial de carga constante es repulsivo. Como ya hemos comentado, el potencial LSA produce una situación intermedia, que en este caso es interacción nula.

Para concluir esta sección, recordemos que los potenciales obtenidos a partir de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada, haciendo uso de la aproximación de Derjaguin, reproducen las principales características de los potenciales exactos, aunque los errores absolutos se incrementan a medida que aumentan los potenciales o disminuye κ . A pesar de estos errores, estos potenciales son los más empleados en la literatura cuando su expresión exacta no es estrictamente necesaria, ya que al ser analíticos permiten su fácil uso.

1.2.2 INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS

La existencia de fuerzas de interacción de largo alcance entre moléculas puede ser deducida de la observación de cambios de fase de primer orden y otros efectos, como las desviaciones del comportamiento de gas ideal. Así pues, estas fuerzas son conocidas desde antaño, y ya Newton en 1686, discutió la existencia de fuerzas entre cuerpos proporcionales a R^{-n} , con $n > 4$ para evitar divergencias en el límite de cuerpos macroscópicos. A principios de este siglo van der Waals, Reinganum, Thomson y Keesom asociaron estas fuerzas a la presencia de dipolos eléctricos permanentes, con lo que obtuvieron un potencial de interacción proporcional a R^{-6} . Sin embargo, pronto se comprobó que tales dipolos permanentes no estaban presentes en la mayoría de las moléculas simples. Hasta el desarrollo de la mecánica cuántica no llegó una explicación satisfactoria, dada por London en 1930 [27, 28] basada en la interacción de dipolos eléctricos no permanentes en las moléculas. A continuación desarrollaremos someramente la teoría de London, que nos proporcionará la interacción entre moléculas. Posteriormente veremos cómo se manifiesta esta interacción entre dos cuerpos mesoscópicos.

TEORÍA DE LONDON DE LAS FUERZAS DE DISPERSIÓN

La teoría de London trata la interacción de van der Waals entre dos moléculas, por lo que resulta interesante recordar algunos conceptos previos. El momento dipolar eléctrico instantáneo de un sistema discreto de cargas, \vec{p} , viene dado por:

$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (1.100)$$

donde q_i es cada una de las cargas, y \vec{r}_i es su posición. Si la molécula es apolar, su momento dipolar será cero, y por tanto

$$\langle \vec{p} \rangle_0 = \langle 0 | \vec{p} | 0 \rangle = 0 \quad (1.101)$$

haciendo uso de la notación *bra* y *ket*, donde $|0\rangle$ representa el estado fundamental. El potencial de interacción puede escribirse como la diferencia entre las energías de los estados cuando las moléculas se encuentran a una distancia R de los estados fundamentales:

$$V_{int}(r) = E^{AB}(R) - E_0^A - E_0^B \quad (1.102)$$

siendo A y B las moléculas. Para calcular la energía $E^{AB}(R)$ es necesario resolver el problema mediante mecánica cuántica, para lo que se necesita conocer el hamiltoniano total del sistema. En éste, la energía de interacción de las distribuciones de carga viene dado por:

$$\mathcal{V}_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{q_i^A q_j^B}{|\vec{R} + \vec{r}_j^B - \vec{r}_i^A|} \quad (1.103)$$

donde \vec{r}_k^C representa el vector de posición de la carga k respecto del centro masas de la molécula C . \vec{R} indica la posición del centro de masas de una molécula respecto del de la otra. En esta definición despreciamos los efectos spin-spin y estamos considerando que la energía de interacción electromagnética viene dada únicamente por su parte electrostática. Si las moléculas están suficientemente separadas, podemos hacer un desarrollo en potencias de $1/R$. Los dos primeros términos del desarrollo se anulan debido a que las moléculas son neutras, siendo dominante el tercer término del desarrollo:

$$\mathcal{V}_{int} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{p}^A \cdot \vec{p}^B}{R^3} - 3 \frac{(\vec{p}^A \cdot \vec{R})(\vec{p}^B \cdot \vec{R})}{R^5} \right) \quad (1.104)$$

Aún con esta forma simplificada para \mathcal{V}_{int} , resulta complicado resolver la ecuación de Schrödinger, por lo que se recurre a teoría de perturbaciones. El primer orden es la suma $E_0^A + E_0^B$, para moléculas sin momento dipolar permanente, lo que nos llevaría a un potencial de interacción nulo. El segundo orden en teoría de perturbaciones sí produce un potencial no nulo:

$$V_{int}^{(2)}(R) = -\frac{C_{AB}}{R^6} \quad C_{AB} = \frac{3e^4 \hbar}{2m_e^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \sum_{n,m \neq 0} \frac{f_{0m}^A f_{0n}^B}{\omega_{0m}^A \omega_{0n}^B (\omega_{0m}^A + \omega_{0n}^B)} \quad (1.105)$$

siendo ω_{0k} la frecuencia de la radiación de la transición del estado 0 al k ,

$$\omega_{0k} = (E_k - E_0)/\hbar$$

y f_{0k} representa la probabilidad de esta transición, que viene dada por

$$f_{0k} = \frac{2m_e \omega_{0k}}{\hbar e^2} |\langle 0 | p_z | k \rangle|^2$$

Para calcular la constante C_{AB} sería necesario conocer todas las frecuencias de absorción y sus probabilidades de cada molécula. A pesar de que estos datos son medibles, el desarrollo posterior se complica enormemente, por lo que habitualmente se introduce una simplificación. Si suponemos que una frecuencia de absorción es la dominante, y que el resto son muy improbables, podemos eliminar la sumatoria en los estados; sea esa frecuencia ω_A para la molécula A , y por tanto $f_A = N_A$, el número de electrones en la molécula. La expresión (1.105) queda por tanto:

$$C_{AB} \approx \frac{3e^4\hbar}{2m_e^2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{N_A N_B}{\omega_A \omega_B (\omega_A + \omega_B)} \quad (1.106)$$

Esta frecuencia dominante puede relacionarse con la polarizabilidad a frecuencia cero, α_A^0 , que es experimentalmente accesible,

$$\omega_A = \left(\frac{e^2 N_A}{m_e \alpha_A^0} \right)^{1/2} \quad (1.107)$$

Finalmente, la expresión del potencial de interacción puede ser escrita de una forma compacta, conocida como ecuación de London:

$$V_{int}(R) = -\frac{3}{4}\hbar\omega_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^2 \quad (1.108)$$

donde se han introducido $\omega_0 = 2\frac{\omega_A\omega_B}{\omega_A+\omega_B}$ y R_0 , que nos da idea del alcance de la interacción, y que viene dado por:

$$R_0^6 = \frac{\alpha_A^0 \alpha_B^0}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (1.109)$$

Para los valores habituales de α^0 , R_0 toma un valor de $\sim 0.2 \text{ nm}$, y para $R \sim 0.4 \text{ nm}$ podemos ver que $V_{int} \sim 2k_B T$, lo que nos da idea del largo alcance así como de la fortaleza de esta interacción, que no debemos olvidar, se produce entre moléculas.

INTERACCIÓN ENTRE CUERPOS: TEORÍA DE HAMAKER

Una vez estudiada la interacción entre moléculas, trataremos el caso de dos cuerpos mesoscópicos. Cuando en lugar de dos moléculas tenemos N , podemos suponer que la interacción total es la suma de las que se producen entre todos los posibles pares:

$$V_{int}^{1,2,\dots,N} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{int}^{ij}(R_{ij}) \quad (1.110)$$

donde $V_{int}^{ij}(R)$ es la interacción entre las moléculas i y j . En esta aproximación estamos despreciando los efectos del resto de moléculas sobre una dada, modificándole los niveles energéticos, y por tanto la frecuencia de absorción dominante. Si el número de moléculas crece, y se agrupan en dos cuerpos, la expresión anterior se transforma en:

$$V_{int} = \int_{Cuerpo1} dm \int_{Cuerpo2} dm' V_{int}^{12}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (1.111)$$

donde V_{int}^{12} representa el potencial de interacción entre una molécula del cuerpo 1 y otra del cuerpo 2. Si cambiamos los diferenciales de masa por diferenciales de volumen:

$$\begin{aligned} V_{int} &= -\rho_1 \rho_2 C_{12} \int_{Cuerpo1} dV \int_{Cuerpo2} dV' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} = \\ &= -\frac{A_{12}}{\pi^2} \int_{Cuerpo1} dV \int_{Cuerpo2} dV' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} \end{aligned} \quad (1.112)$$

La constante A_{12} se conoce como constante de Hamaker, y encierra información acerca de los cuerpos, como su composición o su densidad. Si la distancia de separación entre los cuerpos, R , es grande en comparación con sus distancias típicas, la integral anterior es trivial:

$$V_{int}(R) = -\frac{A_{12}}{\pi^2} \frac{V_1 V_2}{R^6} \quad (1.113)$$

siendo V_1 y V_2 los volúmenes de los cuerpos 1 y 2 respectivamente.

Esta expresión se puede emplear como aproximación, independientemente de la forma de los cuerpos, para largas distancias. En nuestro caso, debemos resolver la integral para dos esferas, de radios a_1 y a_2 :

$$V_{int}(R) = -\frac{A_{12}}{6} \left[\frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right] \quad (1.114)$$

Es importante destacar en este punto que para llegar a este resultado se ha hecho uso de una serie de hipótesis que no conviene olvidar. La primera se impuso al escribir la

fuerza de interacción entre cargas únicamente como interacción electrostática. Realmente, las cargas generan un campo electromagnético que se propaga en el espacio circundante a la velocidad de la luz, por lo que se producirá cierto retardo, más acusado cuanto más alejadas estén las cargas. Por otra parte, también se asumió que la interacción entre dos cuerpos puede calcularse simplemente sumando las interacciones entre todos los pares de moléculas de uno y otro cuerpo. Estas dos hipótesis, junto con el hecho de considerar que hay una frecuencia dominante en el espectro de absorción de las moléculas, son eliminadas en un desarrollo posterior, a cargo de Lifshitz, donde se utilizan teoría cuántica de campos para eliminar los efectos de retardo y mecánica estadística para describir correctamente los cuerpos macroscópicos [29]. Además se considera el espectro de absorción completo. Sin embargo, ese tratamiento no será expuesto aquí, pues las aproximaciones de London y Hamaker producen resultados, a nivel práctico, razonablemente buenos [28].

Finalmente debemos considerar el hecho de que los cuerpos se encuentran en general sumergidos en un medio y no en el vacío, como se supone en la expresión (1.110). La presencia de este medio causa una disminución en el potencial de interacción, pues acercar dos cuerpos puede interpretarse como la sustitución de las moléculas del medio por las del otro cuerpo. Para calcular la energía de interacción de van der Waals en presencia de un medio de suspensión, consideremos el camino termodinámico que nos acerca los cuerpos desde distancia infinita.

Como se ha comentado, acercar un cuerpo significa cambiar las moléculas del medio por las del cuerpo. Si notamos los cuerpos por 1 y 2 y el medio por 3, la variación de energía libre que se produce al acercar el cuerpo 1 al 2 es:

$$V_{132}(R) = (V_{12}(R) - V_{13}(R)) + (V_{33}(R) - V_{32}(R))$$

ya que el cuerpo 1 ahora interacciona con el 2 en el volumen donde antes estaba el medio. Igualmente, el medio debe ahora interactuar con el medio, donde antes se encontraba el cuerpo 2. Dado que la información acerca de la diferente composición del medio y los cuerpos se encuentra únicamente en las constantes de Hamaker, la relación anterior se puede escribir entre constantes de Hamaker:

$$A_{132} = (A_{12} - A_{13}) + (A_{33} - A_{32}) \tag{1.115}$$

De forma general, se puede mostrar que la interacción de van der Waals se ve reducida por la existencia del medio, dado que:

$$A_{132} \leq A_{12} \quad \text{si} \quad A_{33} < A_{13} + A_{32}$$

que es lo habitual. Si los cuerpos que interaccionan están compuestos del mismo material, es posible demostrar que la interacción es siempre atractiva, mientras que si la composición de ambos es diferente, no se puede asegurar a priori nada acerca del signo de la interacción [28].

En nuestro caso, dado que las partículas con que tratamos son del mismo material, esta interacción es siempre atractiva, y como veremos, es la que produce la irreversibilidad en los procesos de agregación.

1.2.3 POTENCIAL TOTAL DE INTERACCIÓN

Finalmente, la energía total de interacción se puede calcular como la suma de las dos contribuciones estudiadas: las interacciones coulombiana y de van der Waals. Estudiemos como afectan diferentes parámetros al potencial total.

La constante de Hamaker controla la intensidad de la interacción de van der Waals, que es siempre atractiva para nuestro caso. En la figura 1.11 podemos ver el efecto de la constante de Hamaker. Como cabía esperar, cuanto mayor es su valor, más atractivo es el potencial, llegando incluso a dominar completamente la componente atractiva sobre la repulsiva. Los valores de la constante de Hamaker estudiados en la figura están en el rango de la mayoría de los materiales ².

Otro factor importante que modifica el potencial de interacción es κ , controlando su alcance. Ya vimos el efecto de κ sobre el potencial eléctrico, por lo que es bastante sencillo predecir su efecto sobre el potencial total. En la figura 1.12 se representa el potencial de interacción total para diferentes valores de κ . Para el cálculo se ha utilizado el potencial eléctrico V_{LSA} , pero los resultados son extrapolables al resto de potenciales, con la diferencia de los valores absolutos del potencial total. Conforme aumenta κ vemos como el potencial pasa de ser principalmente repulsivo (aunque presenta una cola atractiva a cortas distancias) a tener un mínimo bien pronunciado. Si κ sigue creciendo la barrera de potencial desaparece y el potencial pasa a ser completamente atractivo, puesto que la componente repulsiva ha sido apantallada por los iones del medio.

²Para el sistema poliestireno-agua-poliestireno, $A \approx 1.37 \cdot 10^{-20} J$ [30].

Figura 1.11: *Efecto de la constante de Hamaker en el potencial de interacción. De arriba hacia abajo: $A = 2.5 \cdot 10^{-21} J$, $A = 10^{-20} J$, $A = 2.5 \cdot 10^{-20} J$, $A = 5 \cdot 10^{-20} J$, $A = 10^{-19} J$. $\psi_{01} = 1$, $\psi_{02} = 2$, $a = 100nm$, $\kappa = 2.5 \cdot 10^8 m^{-1}$.*

Así pues, dado que κ es fácilmente contralable experimentalmente, tenemos un método para modificar la interacción drásticamente, pudiéndose analizar el efecto sobre distintas propiedades del fluido complejo.

Para concluir esta sección sólo resta recordar que los potenciales que se han propuesto, y que serán los que se usen en capítulos posteriores son sólo aproximaciones de los exactos, tanto el eléctrico como el de van der Waals. Sin embargo, estas aproximaciones reproducen las principales características de los potenciales exactos, y son ampliamente utilizadas en la literatura.

1.3 AGREGACIÓN EN SISTEMAS MESOSCÓPICOS

Una vez estudiados los dos factores que controlan los aspectos dinámicos en los sistemas mesoscópicos, la difusión Browniana y la interacción entre partículas, vamos a analizar la agregación de partículas. Antes de comenzar el desarrollo de esta sección es necesario

Figura 1.12: *Efecto de κ en el potencial de interacción. De arriba hacia abajo: $\kappa = 2.5 \cdot 10^8 m^{-1}$, $\kappa = 5 \cdot 10^8 m^{-1}$, $\kappa = 10^9 m^{-1}$, $\kappa = 2 \cdot 10^9 m^{-1}$, $\kappa = 5 \cdot 10^9 m^{-1}$. $A = 10^{-20} J$, $\psi_{01} = 1$, $\psi_{02} = 2$, $a = 100 nm$.*

comentar que la agregación en estos sistemas tiene dos líneas de desarrollo bien diferenciadas. Por un lado, podemos estudiar la cinética de agregación, esto es, la evolución de las diferentes especies (agregados) que se van formando durante la agregación. Por otra parte, la estructura de los agregados que se forman (especialmente a tiempos largos) presenta también un interés especial, y será estudiada en un capítulo posterior.

Desde hace unos años, se viene comprobando que estos dos aspectos, que a priori parecían tan alejados, se encuentran fuertemente relacionados, gracias al descubrimiento de diferentes regímenes universales de agregación. Así, ha sido posible clasificar los procesos de agregación por sus comportamientos cinéticos y por la estructura de los agregados que se forman. Se ha encontrado que las agregaciones más rápidas, en las que la difusión de los agregados domina el comportamiento del sistema, conducen a agregados poco densos. Por contra, las agregaciones más lentas, donde la repulsión entre partículas frena la velocidad de agregación, producen unas estructuras más compactas que las anteriores ³.

³Con la ayuda de la geometría fractal, es posible cuantificar los conceptos de estructuras abiertas y compactas.

En esta sección estudiaremos la cinética de agregación para un sistema monocomponente, basado en el sistema de ecuaciones diferenciales de Smoluchowski de agregación. Se presentarán varios casos analíticamente resolubles. Posteriormente modificaremos este sistema de ecuaciones para aplicarlo a sistemas multicomponentes, con especial atención a los sistemas compuestos por dos tipos diferentes de partículas.

1.3.1 AGREGACIÓN EN UN SISTEMA MONOCOMPONENTE

El sistema de ecuaciones de Smoluchowski proporcionará una descripción general de los procesos de agregación en sistemas monocomponentes. Para su deducción partiremos de la ecuación de difusión de Fick, obtenida en la primera sección del capítulo, lo que implica que asumimos de partida las aproximaciones de aquélla. La principal restricción que se impuso es tratar sistemas diluidos, por lo que la agregación se produce mediante choques binarios únicamente.

SISTEMA DE ECUACIONES DE AGREGACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

La ecuación de Smoluchowski describe la evolución de las diferentes especies que se forman durante un proceso de agregación. El punto de partida para su deducción es la ecuación de Fick, ec. (1.46), que conviene recordar ahora:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = D_0 \nabla^2 \rho(\vec{r}) + D_0 \beta \vec{\nabla} \left(\rho(\vec{r}) \vec{\nabla} \Phi \right) \quad (1.116)$$

Recordemos que para derivar esta ecuación a partir de la ecuación de Smoluchowski tuvimos que suponer que las partículas estaban muy alejadas. Con esta hipótesis podemos despreciar la interacción hidrodinámica, con lo que el coeficiente de difusión se pudo aproximar por el de cada partícula en ausencia de las demás. Por otra parte, la hipótesis de partida nos permitió asumir que el potencial de interacción es casi constante a largas distancias. Además de la ecuación de Fick expresada de esta forma, vimos esta misma ecuación incluyendo la corriente en lugar de la densidad, ec. (1.48).

Comenzaremos suponiendo que el potencial es nulo, con lo que la ecuación de difusión de Fick se simplifica aún más, quedando:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = D_0 \nabla^2 \rho(\vec{r}, t) \quad (1.117)$$

Si expresamos el operador laplaciano en coordenadas esféricas, y considerando que tenemos simetría esférica en el sistema, la ecuación de Fick se transforma en:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = D_0 \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) \quad (1.118)$$

siendo las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \rho(t=0) &= \rho_0 && \text{Densidad inicial en todo el espacio} \\ \rho(r=\infty) &= \rho_0 && \text{Densidad muy alejado de la partícula} \\ \rho(2a) &= 0 && \text{No hay dos partículas juntas} \end{aligned} \quad (1.119)$$

La solución a esta ecuación con estas condiciones de contorno es [31]:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0 \left\{ 1 - \frac{2a}{r} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-2a}{2\sqrt{D_0 t}}} \exp(-x^2) dx \right] \right\} \quad (1.120)$$

En primer lugar aparece un transitorio inicial, del orden del tiempo que emplea una partícula en difundir la distancia interparticular típica. Posteriormente, se alcanza un estado estacionario, con una forma más simplificada:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0 \left\{ 1 - \frac{2a}{r} \right\} \quad (1.121)$$

Por otra parte, si integramos la corriente de partículas sobre una superficie cerrada obtendremos [31]:

$$J_S(t) = \int_S d\vec{S} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = -4\pi r^2 D_0 \frac{\partial \rho}{\partial r} \quad (1.122)$$

donde la superficie cerrada es una esfera, y se ha hecho uso de la ecuación de Fick en forma de la corriente, ec. (1.48). Con la expresión de la densidad de partículas calculada anteriormente, esta corriente queda como:

$$J_S(t) = -4\pi r^2 D_0 \frac{\rho_0 a}{r^2} \quad (1.123)$$

Esta ecuación nos proporciona el número de partículas que entran o salen, por unidad de tiempo, de la superficie esférica S de radio r . Si consideramos la esfera centrada en una partícula, con un radio igual al doble del radio de la partícula, $r = 2a$, $J_S(t)$ nos proporciona el número de partículas que chocan con la partícula considerada, por unidad de tiempo.

Aún debemos tener en cuenta dos aspectos más. Puesto que la partícula en la que hemos centrado nuestra esfera (sistema de referencia) también realiza un movimiento browniano, y dado que hemos despreciado la interacción hidrodinámica, el coeficiente de difusión a considerar es el doble del de una partícula. Por otra parte, hay que notar que este desarrollo es válido para cualquiera de las partículas, por lo que debemos multiplicar por el número de partículas por unidad de volumen, que cambiando la notación escribiremos como n_1 . Teniendo todo esto en cuenta, nos queda que el número de choques por unidad de tiempo, o también el ritmo de variación del número de partículas es [31]:

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = J_S(D_0 \rightarrow 2D_0)n_1(t) = -16\pi a D_0 n_1^2(t) \quad (1.124)$$

Esta ecuación se suele escribir de forma más compacta definiendo una constante cinética k_{11} :

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -k_{11}n_1^2(t) \quad k_{11} = 16\pi a D_0 = \frac{8}{3} \frac{k_B T}{\eta_0} \quad (1.125)$$

La constante k_{11} contiene información sobre la probabilidad de que choquen dos partículas. Si consideramos que todo choque conduce a la formación de un dímero, el ritmo de formación de dímeros será la mitad del de desaparición de partículas primarias (monómeros), dado que para la formación de cada dímero se consumen dos monómeros.

Así pues, tenemos una ecuación que nos caracteriza la evolución temporal del número de partículas individuales. Sin embargo, en ésta, tan sólo se consideran los encuentros entre monómeros. A medida que vaya creciendo el número de dímeros u otras especies con mayor número de partículas, habrán de tenerse en cuenta en la descripción del proceso. El desarrollo matemático es similar al anterior, llegando a una expresión final para la evolución de monómeros:

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -k_{11}n_1(t)^2 - k_{12}n_1(t)n_2(t) - \dots = -\sum_{i=1}^{\infty} k_{1i}n_1(t)n_i(t) \quad (1.126)$$

siendo n_i la concentración de agregados de i partículas, y k_{1i} la constante cinética correspondiente a la reacción entre una partícula y el agregado de i partículas. Las constantes cinéticas ya no pueden ser relacionadas con magnitudes físicas fundamentales del sistema, puesto que el coeficiente de difusión de un agregado depende de su forma, y el radio de colisión debe caracterizar la sección eficaz del agregado.

La ecuación anterior nos permite calcular la concentración de monómeros para cualquier tiempo. Para ello necesitamos conocer las constantes cinéticas y las concentraciones del resto de agregados. La primera cuestión tiene una solución complicada que pasa por la imposición de algún modelo de agregación. En el resto de esta sección veremos los diferentes modelos que se han propuesto. Por otra parte, las concentraciones de los agregados superiores pueden conocerse planteando una ecuación similar a la de los monómeros. Por ejemplo, para los dímeros

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = \frac{1}{2}k_{11}n_1^2(t) - k_{21}n_2(t)n_1(t) - \dots = \frac{1}{2}k_{11}n_1^2(t) - \sum_{i=1}^{\infty} k_{2i}n_2(t)n_i(t) \quad (1.127)$$

donde el primer término se debe a la creación de dímeros por agregación de dos partículas primarias y el resto de los términos describen la desaparición de dímeros para la formación de especies superiores, debida a las colisiones con otros agregados. Esto nos conduce a un sistema infinito de ecuaciones diferenciales acopladas [31]:

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i+j=k}}^{\infty} k_{ij}n_i(t)n_j(t) - n_k(t) \sum_{i=1}^{\infty} k_{ki}n_i(t) \quad (1.128)$$

El factor $1/2$ en la primera sumatoria se introduce para evitar el conteo repetido. Este sistema de ecuaciones fue propuesto por primera vez por von Smoluchowski [32], y se conoce como ecuación de Smoluchowski. Las constantes k_{ij} conforman el *núcleo del sistema* por su similitud con un sistema de ecuaciones integrodiferenciales. Como es evidente, el núcleo es simétrico como consecuencia de la simetría de las reacciones descritas.

Antes de finalizar este apartado es conveniente recordar que este sistema de ecuaciones ha sido derivado despreciando la interacción hidrodinámica y considerando que no hay interacción entre las partículas. Para ello, asumimos que el sistema estaba suficiente diluido, lo que nos llevó a que las distancias entre partículas eran muy grandes. Sin embargo, el problema de la agregación de partículas se preocupa justamente del caso contrario, es decir, de lo que ocurre cuando las partículas se acercan tanto que llegan a colisionar. Veremos como las correcciones que haremos nos llevan a un sistema similar, produciéndose únicamente cambios en el núcleo.

INTERACCIONES E HIDRODINÁMICA EN EL MODELO DE SMOLUCHOWSKI

En este apartado incluiremos la interacción entre partículas y los efectos hidrodinámicos en la teoría de agregación anteriormente expuesta. La primera es una interacción entre pares de partículas, la segunda se debe a todo el sistema, por lo que no puede calcularse como adición de pares. Por tanto, existe una diferencia fundamental entre ambas. Sin embargo, el tratamiento que vamos a realizar es similar en los dos casos, ya que el sistema a considerar está compuesto únicamente por dos partículas, teniendo en cuenta que el resto de partículas están muy alejadas (colisiones binarias).

Comencemos con el caso de las interacciones entre las partículas. Partimos de la ecuación de difusión de Fick (1.46). Dado que buscamos la corriente, utilizaremos la ecuación (1.48), que integrada sobre una superficie cerrada (esférica) y en coordenadas esféricas es:

$$J_S(t) = 4\pi r^2 \left[-D_0 \frac{\partial \rho(r)}{\partial r} + D_0 \beta \rho(r) \frac{dV(r)}{dr} \right] \quad (1.129)$$

siendo r el radio de la esfera sobre la que se ha integrado. Esta ecuación puede resolverse en $\rho(r)$ con la condición de contorno:

$$\rho(r = \infty) = \rho_0 \quad \text{Densidad muy lejos de la partícula} \quad (1.130)$$

obteniéndose [31]:

$$\rho(r) = \exp\left(-\frac{V(r)}{k_B T}\right) \left[\rho_0 - \frac{J_S}{4\pi D_0} \int_r^\infty \frac{1}{r'^2} \exp\left(\frac{V(r')}{k_B T}\right) dr' \right] \quad (1.131)$$

Además, si imponemos que $\rho(2a) = 0$, esto es, que no haya partículas juntas, obtenemos J_S como:

$$J_S = \frac{4\pi D_0 \rho_0}{\int_{2a}^\infty \frac{1}{r'^2} \exp\left(\frac{V(r')}{k_B T}\right) dr'} \quad (1.132)$$

Llevando esta expresión de la corriente a la ecuación de definición de k_{11} , ec. (1.125), en ausencia de interacción, y teniendo en cuenta que debemos multiplicar el coeficiente de difusión por dos para contabilizar la difusión relativa, llegamos a [31]:

$$k_{11} = \frac{4k_B T}{3\eta_0 a \int_{2a}^{\infty} \frac{1}{r'^2} \exp\left(\frac{V(r')}{k_B T}\right) dr'} \quad (1.133)$$

Esta expresión predice una disminución de la constante k_{11} para potenciales repulsivos (positivos), y un aumento para potenciales atractivos (negativos). Para el potencial nulo, la integral en el denominador se reduce a $1/2a$ con lo que la constante cinética reproduce el valor calculado en ausencia de interacción, ec. (1.125).

Recordemos que el potencial de interacción total entre partículas similares pasa de ser repulsivo a bajo κ a ser atractivo cuando se apantalla completamente la componente electrostática, para altos valores de κ . Por tanto, a baja concentración iónica la constante de agregación de partículas individuales será muy baja, e irá creciendo conforme aumentemos la concentración de sal. A partir de un determinado valor, no se produce variación en el potencial, por lo que la constante k_{11} se estabiliza. Experimentalmente este hecho se mide introduciendo un factor de estabilidad [33]:

$$W = \frac{k_{11}^0}{k_{11}^V} = \frac{1}{2a} \int_{2a}^{\infty} \frac{1}{r'^2} \exp\left(\frac{V(r')}{k_B T}\right) dr' \quad (1.134)$$

donde k_{11}^0 representa la constante cinética en ausencia de interacción y k_{11}^V para un potencial $V(R)$ dado. Recordemos que W depende del potencial de interacción, y que éste último depende de una serie de parámetros que no varían al cambiar la concentración iónica, como el potencial superficial, Ψ_0 o la constante de Hamaker, A . Así, un ajuste de la predicción teórica a los datos experimentales permite obtener estos parámetros de forma indirecta. Este método ha sido ampliamente utilizado para calcular Ψ_0 y A , aunque para ello el potencial debe ser correctamente descrito, y han de tenerse en cuenta otro tipo de efectos, como los estéricos e hidrodinámicos.

Una vez tratadas las interacciones entre partículas, abordemos el problema de la interacción hidrodinámica. Como ya se comentó, la principal diferencia entre ambos problemas estriba en que la interacción entre partículas es directa, y por tanto se puede calcular sumando la de todos los pares de partículas, mientras que la hidrodinámica es, estrictamente hablando, a muchos cuerpos. La solución que se propone consiste en tratar un sistema de dos partículas, que son las que se aproximan suficiente como para agregar. El resto de partículas que componen el sistema están tan alejadas del par que nos interesa, que podemos despreciar los efectos hidrodinámicos que causan [9].

Para introducir el efecto hidrodinámico en la ecuación de difusión de Fick debemos sustituir el coeficiente de difusión para un partícula individual por D_{12} , donde va incluida la interacción [34]:

$$J_S(t) = 4\pi r^2 \left[-D_{12} \frac{\partial \rho(r)}{\partial r} + D_{12} \beta \rho(r) \frac{dV(r)}{dr} \right] \quad (1.135)$$

El coeficiente de difusión D_{12} puede relacionarse con las velocidades de cada una de las partículas por medio de la fuerza que ejerce el fluido sobre ella. Si despreciamos las fuerzas no inerciales sobre la partícula tenemos linealidad en la relación entre la fuerza y la velocidad. Podemos entonces definir un coeficiente de fricción, γ , y a partir de él, un coeficiente de difusión [34]:

$$\vec{u}_r = \vec{u}_2 - \vec{u}_1 = \frac{\vec{F}_c}{\gamma} \quad D_{12} = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (1.136)$$

donde u_i es la velocidad de la i -ésima partícula, y F_c es la fuerza que actúa sobre cada una de las partículas (que es igual para ambas salvo un signo). Para calcular las velocidades necesitamos recurrir a la ecuación de Navier-Stokes, que en la escala temporal difusiva viene dada por:

$$\vec{\nabla} p(\vec{r}, t) - \eta_0 \nabla^2 \vec{v}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.137)$$

donde $p(\vec{r}, t)$ es la presión hidrodinámica del fluido y $\vec{v}(\vec{r}, t)$ es la velocidad del fluido. Es necesario comentar que esta expresión es válida sólo en el escala temporal difusiva. En la escala de Fokker-Planck, aparecerían una serie de términos no inerciales que son responsables de determinados efectos que sólo aparecen a una escala temporal muy pequeña [9]. Las condiciones de contorno para resolver esta ecuación son:

$$\vec{v}(\infty, t) = 0$$

$$\vec{v}(\vec{r} = \text{Superficie partícula 1}, t) = \vec{u}_1$$

$$\vec{v}(\vec{r} = \text{Superficie partícula 2}, t) = \vec{u}_2 \quad (1.138)$$

Stimson y Jeffery [35] resolvieron este problema escribiendo la ecuación de Navier-Stokes y las condiciones de contorno en coordenadas biesféricas y obteniendo el coeficiente de difusión bajo efectos de interacción hidrodinámica. En la figura 1.13 se presenta este coeficiente de difusión respecto al de una partícula aislada. A distancias grandes el coeficiente D_{12} alcanza el valor límite de difusión libre, pero conforme se van acercando el valor

Figura 1.13: *Cociente de coeficientes de difusión considerando interacción hidrodinámica y en ausencia de ella con la aproximación de Honig y col [36]. H es la menor distancia entre las superficies de las partículas.*

disminuye drásticamente. A distancias del orden del radio de la partícula, la desviación es del orden de la mitad del valor límite, reduciéndose aún más a distancias menores [34].

Así pues, debemos incluir este efecto en el cálculo de la constante cinética. Siguiendo un proceso similar al que realizamos para incluir las interacciones directas, podemos obtener la corriente como:

$$J_S = \frac{4\pi D_0 \rho_0}{\int_{2a}^{\infty} \frac{D_0}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V(r')}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}} \quad (1.139)$$

donde se ha incluido el coeficiente de difusión libre para facilitar la comparación. Así pues, la expresión final para la constante k_{11} es:

$$k_{11} = \frac{4k_B T}{3\eta_0 a \int_{2a}^{\infty} \frac{D_0}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V(r')}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}} \quad (1.140)$$

Esta expresión comprende tanto las interacciones directas entre las partículas como la interacción hidrodinámica. Es importante destacar el efecto de ésta última sobre la constante cinética. Como vemos en la gráfica 1.13, el cociente D_{12}/D_0 es siempre menor que la unidad, por lo que k_{11} será menor al considerar la interacción hidrodinámica. Por otra parte, el potencial afecta a la constante cinética de igual forma que la expuesta anteriormente. Si el potencial es nulo,

$$k_{11} = \frac{4k_B T}{3\eta_0 a \int_{2a}^{\infty} \frac{D_0}{D_{12}(r')} \frac{dr'}{r'^2}} \approx \frac{1}{2} \frac{8k_B T}{3\eta_0} \quad (1.141)$$

o sea, el valor de la constante de agregación para un proceso puramente difusivo es aproximadamente la mitad de la predicha en ausencia de interacción hidrodinámica.

Por último, el factor de estabilidad debe corregirse para incluir también la interacción hidrodinámica, con lo que la ecuación (1.134) debe transformarse en [34]:

$$W = \frac{k_{11}^0}{k_{11}^{V,H}} = \frac{1}{2a} \int_{2a}^{\infty} \frac{D_0}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V(r)}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2} \quad (1.142)$$

donde $k_{11}^{V,H}$ es la constante calculada considerando la interacción debida al potencial y a la interacción hidrodinámica. k_{11}^0 sigue siendo la calculada en ausencia de interacción directa entre partículas y de efectos hidrodinámicos.

Una vez calculada la constante de desaparición de monómeros, podemos realizar un desarrollo similar al anterior, llegando a un sistema de ecuaciones equivalente al (1.128), con la única diferencia de los valores que toma el núcleo, k_{ij} . Para finalizar, notemos que el único valor que podemos calcular a partir de magnitudes físicas fundamentales del sistema es k_{11} , quedando el resto de valores del núcleo indeterminados.

EJEMPLOS ANALÍTICOS DE CINÉTICAS DE AGREGACIÓN

En este apartado resolveremos el sistema (1.128) para diferentes núcleos que permiten su tratamiento analítico. Estudiaremos tres núcleos: el núcleo constante, $k_{ij} = K$, con K constante, núcleo suma $k_{ij} = K(i + j)$, con K constante y el núcleo producto, $k_{ij} = Kij$. Las constantes K permiten ajustar el valor numérico de k_{11} al calculado en la sección anterior. Finalmente presentaremos un tratamiento genérico que permite obtener información de cualquier núcleo que sea una función homogénea de i y j .

- Núcleo constante:

La primera solución al sistema de ecuaciones fue propuesta por von Smoluchowski en 1917 [32], que considerará un núcleo constante para todo i y j , y asignándole el valor $k_{ij} = k_{11} \equiv k_S$. El sistema de ecuaciones (1.128) se simplifica enormemente bajo esta hipótesis, llegando a:

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{1}{2}k_S \sum_{\substack{i,j \\ i+j=k}}^{\infty} n_i(t)n_j(t) - n_k(t)k_S \sum_{i=1}^{\infty} n_i(t) \quad (1.143)$$

Las condiciones iniciales a tener en cuenta serán de monodispersidad inicial, esto es, que todas las partículas estén separadas:

$$n_1(t=0) = n_0 \quad n_k(t=0) = 0, \quad k \geq 2 \quad (1.144)$$

La solución analítica del sistema viene dada por:

$$n_k(t) = n_0 \frac{(k_S n_0 t / 2)^{k-1}}{(1 + k_S n_0 t / 2)^{k+1}} \quad (1.145)$$

Es conveniente definir una nueva variable adimensional $T \equiv k_S n_0 t / 2 \equiv t/t_{ag}$. En la figura 1.14 presentamos la evolución del número de agregados frente a T para diferentes valores de k . Vemos como todos los agregados, salvo los monómeros, parten de concentración nula, alcanzan un máximo y decrecen lentamente hasta desaparecer en tiempo infinito. La presencia del máximo se debe a la competencia entre creación de nuevos agregados a partir de otros menores y desaparición para formar otros mayores. Es interesante destacar que cuanto mayor es el orden del agregado, el máximo en su población se produce a tiempos mayores, encontrándose una relación lineal entre ambas cantidades.

A partir de las concentraciones de los agregados, podemos definir los momentos de la distribución de tamaños de agregados. El momento i -ésimo se define como:

$$M_i = \sum_{k=1}^{\infty} k^i n_k(t) / n_0 \quad (1.146)$$

El momento de orden cero es el número total de agregados en el sistema (ver figura 1.14). El momento de orden uno es constante e igual a la unidad, por conservación de la masa. Los momentos superiores son todos mayores que uno, y crecientes en el tiempo

Figura 1.14: *Evolución normalizada de los distintos agregados considerando un núcleo constante.*

y en su orden. Un parámetro interesante que se obtiene a partir de los momentos es la varianza de la distribución de tamaños respecto de la media [37]:

$$V = \frac{M_2 M_0 - M_1^2}{M_1^2} = M_2 M_0 - 1 \quad (1.147)$$

La varianza nos proporciona una medida de la polidispersidad del sistema, siendo $V = 0$ un sistema con un único tamaño. Valores de V mayores corresponden a distribuciones más polidispersas. Para la cinética de núcleo constante, los momentos pueden calcularse:

$$\begin{aligned} M_0 &= (1 + T)^{-1} \\ M_1 &= 1 \\ M_2 &= 1 + 2T \end{aligned}$$

con lo que la varianza V valdrá cero en el instante inicial, puesto que el sistema es originalmente monodisperso, y crece asintóticamente hacia la unidad. Así pues, a tiempos

grandes el sistema manifiesta una distribución de tamaños no muy ancha alrededor de un tamaño medio.

A pesar de la aparente simplicidad del núcleo constante, y de la fuerte restricción que introduce en la descripción de las reacciones de agregación, los experimentos han demostrado que la evolución de la distribución de tamaños que predice se acerca bastante a la observada [8, 38, 39].

- Núcleo suma:

Estudiemos a continuación el núcleo suma, en el que $k_{ij} = K \cdot (i + j)$ con $K = k_{11}/2$. El sistema de ecuaciones de Smoluchowski también es resoluble en este caso, aunque no de forma trivial, llegándose a [37]:

$$n_k(t) = n_0 \frac{(1-b)(kb)^{k-1} e^{-kb}}{k!} \quad (1.148)$$

con $b = 1 - e^{-T}$. La evolución de $n_k(t)$ de acuerdo con esta cinética se presenta en la figura 1.15. Si comparamos esta figura con la 1.14 podemos notar que esta reacción es más rápida que la de núcleo constante, lo que es lógico ya que el núcleo es creciente en sus dos argumentos. Los momentos de la distribución pueden sumarse analíticamente, resultando:

$$\begin{aligned} M_0 &= e^{-T} \\ M_1 &= 1 \\ M_2 &= e^{2T} \end{aligned} \quad (1.149)$$

Con estos momentos, podemos calcular la varianza, $V = e^T - 1$. Así pues, la varianza del sistema, aunque parte del mismo valor que anteriormente, diverge en el modelo de núcleo suma. Esto debe interpretarse como una distribución infinitamente ancha, esto es, una distribución plana.

- Núcleo producto:

La última cinética que resolveremos analíticamente es la que se obtiene cuando el núcleo del sistema de ecuaciones diferenciales de Smoluchowski es un producto, $k_{ij} = k_{11}ij$. La solución es en este caso [37]:

$$n_k(t) = \frac{(2kT)^{k-1} e^{2kT}}{kk!} \quad t \leq 1/2 \quad (1.150)$$

Figura 1.15: *Evolución normalizada de los distintos agregados considerando un núcleo suma.*

Esta solución presenta una propiedad muy interesante. Para agregados muy grandes, $k \rightarrow \infty$, obtenemos (aplicando la aproximación de Stirling):

$$n_k(t) \approx \frac{(2Te^{-2T+1})^k}{2Tk^{5/2}\sqrt{2\pi}} \quad k \rightarrow \infty \quad (1.151)$$

Para $T > 1/2$, el numerador de esta expresión es un número mayor que la unidad elevado a k y por tanto diverge. Así pues, se forma un agregado de tamaño infinito en un tiempo finito, $T_{gel} = 1/2$. Esto se interpreta como una separación de fases, una compuesta por los agregados pequeños que quedan, la fase coloidal, y otra por los agregados infinitos, la fase gel. En la figura 1.16 se reproduce la evolución temporal de la distribución antes de la formación del gel. La agregación es más rápida que en cualquiera de los dos casos anteriores, como se puede deducir a partir del núcleo, que crece más rápidamente que los anteriores.

Para tiempos superiores a T_{gel} y suponiendo que no existe interacción entre la fase coloidal y la fase gel (modelo de Stockmayer), la distribución de tamaños será [40]:

$$n_k(t) = \frac{1}{2T} n_k(T_{gel}) = \frac{n^{n-1} e^{-n}}{2n n! T} \quad T > T_{gel} \quad (1.152)$$

Este caso presenta un interés especial, ya que al formar un gel en tiempo finito, el momento de orden uno no será constante, pues en él sólo se contabiliza la masa en la fase coloidal y ésta no es constante para $T > T_{gel}$. Los momentos de la distribución de tamaños son:

	$T < T_{gel}$	$T \geq T_{gel}$
M_0	$1 - T$	$(4T)^{-1}$
M_1	1	$(2T)^{-1}$
M_2	$(1 - 2T)^{-1}$	Diverge

Figura 1.16: *Evolución normalizada de los distintos agregados considerando un núcleo producto.*

Los momentos de orden superior al segundo divergen todos tras de la formación del gel, puesto que aparecen agregados con masa infinita. La varianza de la distribución, antes de la formación del gel, es:

$$V = \frac{1 - T}{1 - 2T} - 1 \quad T \leq T_{gel}$$

que parte de cero a tiempo nulo, y se hace infinita a $T = T_{gel}$, como corresponde a un sistema donde coexisten agregados pequeños con agregados infinitamente grandes.

- Núcleos homogéneos

El estudio de estos núcleos se desarrolló en los años 80, dando lugar a un esquema de clasificación de núcleos que describen o no la formación de geles. La hipótesis de partida es suponer que el núcleo es homogéneo, esto es [41, 42]:

$$k_{ai,aj} = a^\lambda k_{i,j} = a^\lambda k_{j,i} \quad (1.153)$$

El parámetro λ , grado de homogeneidad del núcleo, nos indica cómo se comportan dos agregados grandes en comparación con dos pequeños. Si $\lambda < 0$ cuanto mayor sean los agregados que reaccionan, más lenta será su reacción; si $\lambda = 0$ la reacción será independiente del tamaño, mientras que si λ es positivo los agregados grandes son más reactivos que los pequeños. Existe una restricción natural para λ debida a que el número de sitios activos (donde puede agregarse otra partícula) no puede crecer más rápido que la superficie, por tanto $\lambda \leq 2$.

Los núcleos estudiados hasta ahora cumplen la condición de homogeneidad con diferentes parámetros. Así, el núcleo constante cumple $\lambda = 0$, el núcleo suma verifica $\lambda = 1$ y para el producto $\lambda = 2$.

La idea principal desarrollada en estos trabajos consiste en describir la distribución de tamaños de forma estadística, y calcular de esta forma la evolución de la misma. Consideremos un sistema compuesto por n_0 partículas, distribuidas en $N_c = M_0 n_0$ agregados. Es importante que el sistema esté compuesto por un número finito de partículas, a diferencia de los tratamientos anteriores, pues el sistema de ecuaciones diferenciales (1.128) se verá severamente modificado. Sin embargo, esto no introduce ninguna limitación adicional, puesto n_0 puede hacerse arbitrariamente grande sin perder la generalidad de los resultados, aunque el desarrollo se realice, por su simplicidad, para n_0 finito.

El número de formas en que las n_0 partículas pueden asociarse para conseguir los N_c agregados viene dado por una distribución binomial:

$$\Omega(n_1, n_2, \dots, n_{N_c}) = N_c! \prod_k \frac{1}{n_k!} \frac{w_k}{k!} \quad (1.154)$$

donde w_k es el número de formas de construir un agregado de k partículas a partir de k partículas individuales. Spouge [43] propuso un método general para calcular w_k a partir del núcleo [41]:

$$2(k-1)w_k = \sum_{i=1}^{k-1} \binom{k}{i} a_{i,k-i} w_i w_{k-i} \quad w_1 = 1 \quad (1.155)$$

Las constantes $a_{i,j}$ contienen la dependencia de $k_{i,j}$ en i y j salvo una constante multiplicativa. La distribución más probable, que notaremos como $\{n_1^*, n_{2N_c}^*\}$, ~~se~~ determina a partir de w_k :

$$n_k^* = \frac{w_k}{k!} e^{\alpha - \beta k} \quad (1.156)$$

donde α y β son dos multiplicadores de Lagrange que se ajustan teniendo en cuenta que el momento de orden cero toma el valor $M_0 = N_c/n_0$, y el de orden uno debe ser igual a la unidad (antes de la formación de un gel). Para n_0 alto, podemos simplificar las expresiones llegando a:

$$n_k^* \sim \frac{N_c^2}{n_0} f_\lambda(N_c k/n_0) \quad n_0 \rightarrow \infty \quad (1.157)$$

siendo

$$f_\lambda(x) = \frac{(1-\lambda)^{1-\lambda}}{\Gamma(1-\lambda)} x^{-\lambda} e^{-(1-\lambda)x} \quad x \gg 1 \quad (1.158)$$

una función normalizada entre cero e infinito ($\int_0^\infty f_\lambda(x) dx = 1$). La importancia de esta relación radica en que la función $f_\lambda(x)$ no depende explícitamente del número total de agregados N_c , ni por tanto del tiempo. De esta forma, una vez conocido N_c , o bien M_0 , podemos calcular la distribución de tamaños, pues la forma de $f_\lambda(x)$ es invariante temporal y sólo depende del mecanismo de agregación (λ).

En la figura 1.17 aparece representada $f_\lambda(x)$ para diferentes valores de λ . Para valores negativos de λ la función presenta un máximo, mientras que para valores positivos es monótonamente decreciente. Es interesante estudiar el siguiente límite:

Figura 1.17: Función $f_\lambda(x)$ para diferentes valores de λ .

$$\lim_{\lambda \rightarrow -\infty} f_\lambda(x) = \delta(x - 1) \quad (1.159)$$

La distribución de tamaños es un tamaño único igual al tamaño medio de la muestra.

Otro límite interesante es $\lambda \rightarrow 1$, para el que el denominador de la expresión (1.158) diverge ($\Gamma(0^+) \rightarrow +\infty$). En este caso la función es nula en todos los puntos salvo en el origen, donde presenta una divergencia. Así pues, la distribución de tamaños estará compuesta tan sólo por agregados de tamaño infinito, o sea, se habrá formado un gel. Por lo tanto, disponemos de un criterio para predecir cuando un núcleo conduce a la formación de un gel: parámetros de homogeneidad mayores que la unidad. Recordemos que el núcleo producto, con $\lambda = 2$, describía la formación de un gel en tiempo finito.

Así pues, para calcular la evolución de la distribución de tamaño, sólo necesitamos conocer N_c en función del tiempo. Esto lo podemos obtener del sistema de ecuaciones de Smoluchowski, ec. (1.128), que para un sistema con n_0 partículas, (n_0 finito), es:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i+j=k \\ i \neq k/2}}^{\infty} k_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{n_0-k} k_{ki} n_i + \frac{1}{2} k_{k/2, k/2} n_{k/2} (n_{k/2} - 1) - k_{k,k} n_k (n_k - 1) =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i+j=k}^{\infty} k_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{n_0} k_{ki} n_i - \frac{1}{2} k_{k/2, k/2} n_{k/2} + k_{k,k} n_k \quad (1.160)$$

donde el tercer y cuarto términos aparecen sólo para un sistema finito. Si el sistema es infinito, $n_{k/2} - 1$ y $n_k - 1$ se reducen a $n_{k/2}$ y n_k , conduciendo al sistema de ecuaciones (1.128). Sumando la expresión anterior en k llegamos a:

$$\frac{dN_c}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\infty} k_{ij} n_i n_j + \sum_{k=1}^{N/2} k_{k,k} n_k \quad (1.161)$$

Si sustituimos la expresión de n_k dada por (1.158), llegamos a una ecuación diferencial en N_c , que puede resolverse en función del parámetro de homogeneidad, λ :

$$N_c \sim n_0 [1 + \alpha_\lambda (1 - \lambda)t]^{-1/(1-\lambda)} \quad n_0 \rightarrow \infty \quad (1.162)$$

con α_λ una constante depende únicamente de λ :

$$\alpha_\lambda = \frac{(1 - \lambda)^{1-\lambda}}{\Gamma(1 - \lambda)} \frac{k_{11}}{2a_{11}^2} \int_0^1 a(1/x, 1/(1-x)) dx \quad (1.163)$$

siendo $a(i, j)$ la dependencia del núcleo en i y j , como ya comentamos. Esta relación es especialmente interesante, pues permite determinar experimentalmente el tamaño medio de la muestra, que podremos relacionar con N_c , lo que constituye un método para determinar λ experimentalmente.

En la figura 1.18 se presenta la evolución del tamaño medio de los agregados para diferentes valores de λ . Vemos como para $\lambda > 0$ la curva es convexa, mientras que para valores negativos la curva se vuelve cóncava. Un parámetro de homogeneidad nulo, produce una evolución lineal.

Es interesante estudiar el límite de la expresión de N_c cuando $\lambda \rightarrow 1$. Recordemos que éste era el límite del proceso de gelación. En este caso:

$$N_c \sim n_0 \exp \left[-(2k_{11}t/a_{11})^{-1/2} \right] \quad (1.164)$$

La importancia del estudio de este tipo de núcleos radica en el hecho de que la distribución de tamaños se puede expresar, de acuerdo con la expresión (1.158) de manera factorizada, como un producto de una función que depende del tiempo, por otra que

Figura 1.18: *Evolución del tamaño medio de los agregados, para un núcleo homogéneo con los valores de λ indicados.*

no depende. De este modo se desacopla la componente temporal de la distribución de tamaños. A esto se le conoce como escalado dinámico, ya que la función independiente del tiempo es universal, describiendo de forma completa el mecanismo de agregación, independientemente de la naturaleza del sistema. La forma de esta función universal contiene información acerca del proceso de agregación, pero no entraremos en más detalle en este punto.

1.3.2 AGREGACIÓN EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

En la sección anterior hemos descrito la agregación de un sistema monocomponente, esto es, un sistema donde todas las partículas primarias son similares. En ésta última sección trataremos los sistemas multicomponentes, con especial atención en los sistemas binarios. Como es fácil prever, la descripción del sistema se complicará. Es necesario comentar que este aspecto es novedoso, puesto que no se encuentran en la literatura trabajos sobre la cinética de agregación en sistemas multicomponentes.

En el desarrollo anterior, se parte de la ecuación de difusión de Fick llegando al sistema de ecuaciones diferenciales que nos describe la agregación, siendo éste un proceso completamente general, por lo que podemos aplicarlo al caso en que la población inicial de partículas contenga diferentes especies. Así pues, llegaremos a un sistema similar, donde ahora estudiamos la evolución de los agregados, a los cuales caracterizaremos por un superíndice, que nos da cuenta de su configuración. El sistema de ecuaciones (1.128) generalizado queda como:

$$\frac{dn^m(t)}{dt} = \sum_{\substack{i,j \\ i \oplus j = m}}^{\infty} k^{i,j} n^i(t) n^j(t) - n^m(t) \sum_{k=1}^{\infty} k^{m,k} n^k(t) \quad (1.165)$$

donde los índices describen configuraciones diferentes.

La condición $i \oplus j = m$ significa "configuración i más configuración j igual a configuración m ", donde es necesario especificar la regla de suma de configuraciones. El primer término da cuenta de la creación del agregado n^m por agregación del n^i con el n^j , si sus configuraciones suman la del n^m . Al hacer esta suma debemos no repetir configuraciones, en cuyo caso habría que excluirlas. Ese es el significado de la prima en la sumatoria. El segundo término tiene en cuenta la desaparición de agregados n^m por agregación con cualquier otro agregado.

El núcleo del sistema, las constantes cinéticas $k^{i,j}$, será ahora mucho más complejo que en el caso anterior, pues contiene información acerca de cómo agregan las diferentes especies entre sí. Es posible que algunas reacciones entre partículas estén prohibidas (por ejemplo por repulsión electrostática), lo que se tiene en cuenta en el modelo tomando su constante cinética igual a cero.

El sistema de ecuaciones anterior puede reducirse al de un sistema monocomponente, si la configuración de cada agregado es sólo el número de partículas que tenga. En tal caso, dos configuraciones se suman simplemente sumando el número de partículas que tiene cada una. El núcleo, como es fácil ver, también se reduce al ya estudiado.

SISTEMAS BINARIOS CONTROLADOS POR CARGA

Una vez obtenido el sistema general lo aplicaremos a un sistema binario. Vamos a considerar que las especies tienen cargas opuestas pero iguales en valor absoluto, y que esta propiedad la que controla la agregación. Como veremos más adelante, este sistema es justamente el objeto de estudio de esta Tesis Doctoral tanto experimentalmente como en

simulación. Suponer que la agregación está controlada únicamente por la carga puede resultar a priori una aproximación muy restrictiva, aunque para los agregados más pequeños es completamente válida.

Dado que suponemos que la agregación está controlada por la carga, el núcleo que usaremos dependerá de las especies que reaccionan, pero una vez fijadas éstas, utilizaremos un modelo de núcleo constante, como el que describía el sistema monocomponente. Así pues, la reacción entre dos agregados de igual carga estará prohibida, por lo que sólo es posible tener agregados con un exceso de carga igual al de las partículas individuales. Por tanto, la única propiedad de control de los agregados será su carga:

$$\begin{aligned} n_k^{+) & \text{ Agregado de } k \text{ partículas y carga positiva} \\ n_k^{0)} & \text{ Agregado de } k \text{ partículas y carga neutra} \\ n_k^{-)} & \text{ Agregado de } k \text{ partículas y carga negativa} \end{aligned}$$

siendo los términos *positivo* y *negativo* asignados arbitrariamente. El núcleo no tiene dependencia en el número de partículas, pero sí en la carga:

$$\begin{aligned} k^{+-)} &= k^{-+)} = k_1 & \text{Agregación potenciada por carga} \\ k^{++)} &= k^{--)} = 0 & \text{Agregación prohibida por carga} \\ k^{00)} &= k^{0+)} = k^{+0)} = k^{0-)} = k^{-0)} = k_0 & \text{Agregación difusiva} \end{aligned}$$

donde hemos supuesto que la reacción entre dos agregados sin carga neta es difusiva. Por lo tanto, el núcleo se reduce a tres constantes, siendo una de ellas nula. El sistema de ecuaciones generalizado puede escribirse finalmente como:

$$\frac{dn_k^{+)}(t)}{dt} = k_0 \sum_{\substack{i,j \\ i+j=k}}^{\infty} n_i^{+)}(t)n_j^{0)}(t) - k_1 n_k^{+)}(t) \sum_{m=1}^{\infty} n_m^{-)}(t) - k_0 n_k^{+)}(t) \sum_{m=1}^{\infty} n_m^{0)}(t)$$

$$\frac{dn_k^{-)}(t)}{dt} = k_0 \sum_{\substack{i,j \\ i+j=k}}^{\infty} n_i^{-)}(t)n_j^{0)}(t) - k_1 n_k^{-)}(t) \sum_{m=1}^{\infty} n_m^{+)}(t) - k_0 n_k^{-)}(t) \sum_{m=1}^{\infty} n_m^{0)}(t)$$

$$\frac{dn_k^{0)}(t)}{dt} = \frac{1}{2}k_0 \sum_{\substack{i,j \\ i+j=k}}^{\infty} n_i^{0)}(t)n_j^{0)}(t) + k_1 \sum_{\substack{i,j \\ i+j=k}}^{\infty} n_i^{+)}(t)n_j^{-)}(t) -$$

$$-k_0 n_k^{(0)}(t) \sum_{m=1}^{\infty} n_m^{+}(t) - k_0 n_k^{(0)}(t) \sum_{m=1}^{\infty} n_m^{(0)}(t) - k_0 n_k^{(0)}(t) \sum_{m=1}^{\infty} n_m^{-}(t) \quad (1.166)$$

En la primera ecuación vemos que la evolución de los agregados positivos se debe a la creación de los mismos por reacción de positivos con neutros, y decrece por agregación con negativos o con neutros. De igual forma podemos interpretar las otras dos ecuaciones. En el primer término de la tercera ecuación ha sido necesario añadir un factor $1/2$ para evitar contaje repetido de agregados neutros.

Este sistema de ecuaciones, a pesar de las simplificaciones tan severas que se han impuesto resulta imposible de resolver, por lo que recurriremos a un método numérico. Elegimos como condiciones iniciales, n_0^{+} concentración de partículas positivas, n_0^{-} concentración de partículas negativas y $n_0^{(0)}$ concentración de partículas neutras, que inicialmente es nula. Dado que la constante k_0 controla la reacción de los agregados neutros (supuesta difusiva), asignaremos a k_0 el valor $k_{11}/2 \approx 2/3k_B T/\eta$ deducido en la sección anterior, sin interacción. Por otra parte, la constante k_1 representa la reacción controlada por la carga, que debe ser mayor que la anterior.

Figura 1.19: *Evolución de los agregados en función del tiempo a partir del sistema (1.166) con $k_0 = 3 \cdot 10^{-18} s/m^3$ y $k_1 = 10^{-17} s/m^3$.*

En la figura 1.19 vemos la evolución de las diferentes especies de agregados. Las condiciones iniciales son $n_0^{+) = n_0^{(-)}$, por lo que las curvas para $n_k^{(+)}$ y $n_k^{(-)}$ se superponen. Vemos como para tiempos grandes, los agregados neutros sobreviven en mayor cantidad que los cargados. Además, es interesante observar que el comportamiento de los agregados neutros es común, pero diferente al de los cargados, los cuales tienden asintóticamente a la misma curva. Esto se debe a que los agregados con carga tienen una reacción mucho más rápida entre ellos, lo que hace que su consumo se acelere, a pesar de que tienen prohibida una reacción.

Sin embargo, podemos plantear que los agregados sin carga neta, sólo se comportarán difusivamente cuando las distancias de separación son grandes, y que aunque permitan que se le acerque otro agregado (con o sin carga), una vez estén cerca, la interacción electrostática actuará acelerando la reacción. Por lo tanto, es interesante estudiar también el límite $k_0 \rightarrow k_1$, pues ese será el máximo valor que puede tomar k_0 . En la figura (1.20) aparece esta cinética.

Figura 1.20: *Evolución de los agregados en función del tiempo a partir del sistema (1.166) con $k_0 = k_1 = 10^{-17} s/m^3$.*

En este caso vemos que el comportamiento de la figura (1.19) se ha invertido. Aquí los agregados cargados sobreviven en mayor cantidad para tiempos largos que los neutros.

Esto se debe a que los agregados cargados tienen prohibida una reacción, mientras que los neutros no tienen ninguna prohibición.

Así pues, hemos visto como modificando la relación entre las constantes k_0 y k_1 podemos hacer que sean las especies cargadas o las neutras las que se encuentren en mayoría en los estadios avanzados de la heteroagregación. Recordemos que este modelo ha sido desarrollado bajo las hipótesis de dos núcleos constantes. Ésto nos ha permitido simplificar el sistema de ecuaciones (1.165) que puede describir de forma general la agregación en sistemas multicomponentes. En capítulos posteriores utilizaremos esta cinética para describir los instantes iniciales de la agregación en un sistema bicomponente (donde no es importante el modelo de núcleo que se escoja), y compararemos la cinética con la evolución temporal de los agregados obtenida mediante simulación.

A modo de resumen, recordemos que en este capítulo, se han presentado los fundamentos de la agregación en sistemas mesoscópicos. Se ha partido de una descripción mecánico-estadística del comportamiento dinámico de estos sistemas, basada en las ecuaciones de Fokker-Planck y Smoluchowski. Hemos pasado a ver como puede tratarse el sistema como un medio continuo (ecuación de difusión de Fick) para así describir la agregación. Además, ha sido necesario estudiar la interacción entre partículas coloidales, pues influyen en gran medida el comportamiento dinámico del sistema.

Por último, se ha estudiado la agregación en estos sistemas. En primer lugar hemos prestado atención a un sistema monocomponente, donde la agregación puede describirse mediante el sistema de ecuaciones de Smoluchowski, y se han presentado distintos núcleos que permiten la resolución analítica del sistema. A continuación, hemos estudiado el caso general de un sistema multicomponente, planteado un sistema de ecuaciones que proporcionan la evolución de cada especie. Se ha tratado en más detalle el caso de un sistema bicomponente donde la agregación se encuentra dominada por la carga.

Los resultados presentados en este capítulo serán utilizados en el resto de los capítulos, no solo los correspondientes a agregación, sino también los concernientes a la descripción del movimiento Browniano, así como a los potenciales de interacción.

Capítulo 2

Estudio Experimental de la Cinética de Heteroagregación Mediante Dispersión de Luz

2.1. Fundamentos de Dispersión de Luz.

2.1.1. Desarrollo General.

2.1.2. Aproximación de Rayleigh-Gans-Debye.

2.1.3. Seguimiento de Agregaciones mediante Dispersión Estática de Luz.

2.2. Dispositivo y Sistemas Experimentales.

2.2.1. Modificación del Dispositivo para Dispersión Estática de Luz.

2.2.2. Sistemas Coloidales Utilizados.

2.2.3. Condiciones Óptimas de Medida.

2.3. Efecto de la Fracción Relativa de Partículas.

2.3.1. Problemas en la Determinación de k_{11} .

Reacciones Anormalmente Lentas.

2.3.2. Función de la Carga Superficial.

2.4. Efecto de la Concentración de Electrolito.**2.4.1. Sistemas con Igual Potencial Superficial.****2.4.2. Sistemas con Potenciales Superficiales muy Diferentes.**

Interacción Residual.

Potencial de Interacción.

2.5. Efecto de la Concentración Total de Partículas.

En este capítulo se presentarán los resultados experimentales sobre heteroagregación. La técnica utilizada para seguir las agregaciones es la dispersión de luz, ya que es poco intrusiva y bastante establecida. Así pues, la primera parte de este capítulo irá dedicada a revisar los conocimientos fundamentales sobre dispersión de luz, con especial atención a la dispersión estática de luz, que es la que utilizaremos.

Posteriormente se expondrán las medidas tomadas para la puesta a punto del dispositivo utilizado, así como las principales características de los sistemas coloidales que usaremos. Como veremos, estos sistemas han sido sintetizados de forma que es posible controlar la densidad superficial de carga. Así pues, la carga relativa de un sistema respecto del otro será un parámetro que afectará en gran medida a la agregación.

Sobre este tema versa la tercera sección del capítulo. En ella se presentarán los resultados de la velocidad inicial de agregación en función de la carga de las partículas y de la fracción relativa de éstas. Veremos como las aproximaciones tomadas en los desarrollos teóricos no se cumplen en algunos casos, produciendo resultados que pueden parecer paradójicos.

Una vez que tengamos entendido el comportamiento del sistema en función de la carga relativa, comenzaremos a estudiar el efecto de la concentración de electrolito. Se han realizado experiencias en los dos casos límite de carga relativa, es decir, a igual densidad de carga y con un sistema mucho más cargado que el otro. Como veremos, a baja concentración de sal la agregación es tremendamente rápida, debido a la atracción electrostática, mientras que a alta concentración la constante de formación de dímeros tiende a la que se obtiene en condiciones de difusión.

Por último, se modificará de nuevo el dispositivo experimental para poder medir a concentraciones de partículas más bajas. Con ello podremos determinar únicamente la constante k_{11} y compararla con los resultados obtenidos a una mayor concentración de partículas.

2.1 FUNDAMENTOS DE DISPERSIÓN DE LUZ

La dispersión de luz por sistemas mesoscópicos es una de las técnicas experimentales más empleadas para el estudio de diferentes características de los sistemas coloidales. La razón es que las medidas de dispersión de luz son fáciles de llevar a cabo y poco intrusivas. Además, la medida directa de la intensidad de luz dispersada nos proporciona información tanto de la geometría de las partículas como de la estructura del sistema.

Las técnicas de dispersión de luz se dividen en dos grandes grupos, conocidas como dispersión de luz *estática*, y dispersión de luz *dinámica*. En la primera de ellas, la cantidad estudiada es el promedio sobre configuraciones del sistema, que se realiza mediante un promedio temporal de la intensidad de luz dispersada. De esta forma podemos obtener información acerca de las propiedades *estáticas* del sistema, como por ejemplo su estructura. Por otra parte, en las técnicas de dispersión dinámica de luz, la intensidad de luz se estudia en intervalos temporales muy cortos, del orden de la escala de tiempos difusiva, con lo que las fluctuaciones de la luz dispersada proporcionan información sobre el comportamiento *dinámico* del sistema, principalmente del coeficiente de difusión. En este capítulo se presentarán resultados experimentales de agregación obtenidos mediante dispersión estática, por lo que sólo se desarrollará la teoría correspondiente a ésta.

Antes de comenzar con el desarrollo teórico, conviene destacar que la teoría que se va a presentar es completamente general, sin restricciones *a priori* sobre la longitud de onda de la radiación utilizada. Por lo tanto, puede ser usada para describir la dispersión de rayos X, infrarrojos, o incluso partículas subatómicas, como por ejemplo neutrones.

2.1.1 DESARROLLO GENERAL

Supongamos que lanzamos luz contra un sistema coloidal desde una fuente suficientemente alejada, con lo que la onda incidente puede considerarse plana. El vector campo eléctrico vendrá dado por:

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp \left\{ i \left[\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega t \right] \right\} \quad (2.1)$$

donde \vec{E}_0 es la amplitud de la onda incidente, ω es la frecuencia de la radiación y \vec{k}_0 es el número de onda, dado por $\vec{k}_0 = 2\pi/\lambda \hat{k}_0$, siendo λ la longitud de onda y \hat{k}_0 la dirección de propagación de la onda. El campo eléctrico en cualquier punto del espacio se calcula gracias a las ecuaciones de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

siendo \vec{B} , \vec{H} y \vec{D} la inducción magnética, intensidad de campo magnético y el vector desplazamiento eléctrico respectivamente. Si asumimos que los materiales en el sistema coloidal se comportan como dieléctricos, las relaciones entre ellos vienen dadas por:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \bar{\bar{\xi}}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

donde $\bar{\bar{\xi}}(\vec{r})$ es la matriz constante dieléctrica, que depende de la posición, y μ_0 la permeabilidad magnética, que consideramos constante e igual a la del vacío. Tomando el rotacional en la primera ecuación de Maxwell, llegamos a:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t)) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)) - \nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) = -\mu_0 \bar{\bar{\xi}}(\vec{r}) \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.4)$$

Dada la forma de esta ecuación, podemos realizar separación de variables. La parte temporal es resoluble, ya que la parte izquierda de la ecuación no contiene derivadas temporales:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \exp\{-i\omega t\} \quad (2.5)$$

La componente espacial del vector campo eléctrico verifica:

$$\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r})) - \nabla^2 \vec{E}(\vec{r}) = \mu_0 \omega^2 \bar{\bar{\xi}}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}) \quad (2.6)$$

Para resolver esta ecuación, calculamos su transformada de Fourier:

$$[k^2 \hat{I} - \vec{k}\vec{k}] \cdot \vec{E}(\vec{k}) = \mu_0 \omega^2 \int d\vec{r} \bar{\bar{\xi}}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}) \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}\} \quad (2.7)$$

siendo

$$\vec{E}(\vec{k}) = \int d\vec{r} \vec{E}(\vec{r}) \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}\}$$

la transformada de Fourier del campo eléctrico y \vec{k} la variable conjugada de \vec{r} . Hemos llegado a un sistema de ecuaciones que puede resolverse de forma iterativa, esto es, probando una forma de $\vec{E}_0(\vec{r})$ en la ecuación (2.7). Se obtiene una expresión para $\vec{E}_1(\vec{k})$, de la que puede deducirse un nuevo vector campo eléctrico, $\vec{E}_1(\vec{r})$, mediante una transformada

inversa de Fourier. Este proceso puede repetirse hasta que el campo eléctrico $\vec{E}_k(\vec{r})$ introducido en la ecuación (2.7) produzca un $\vec{E}_k(\vec{k})$ que sea justamente su transformada de Fourier. Sin embargo, conviene modificar la ecuación hasta llegar a una forma que permita su tratamiento analítico. Restemos en ambos lados de la igualdad la misma cantidad:

$$\left[(k^2 - \mu_0 \omega^2 \epsilon_f) \hat{I} - \vec{k} \vec{k} \right] \cdot \vec{E}(\vec{k}) = \mu_0 \omega^2 \int d\vec{r} \left(\bar{\xi}(\vec{r}) - \hat{I} \epsilon_f \right) \cdot \vec{E}(\vec{r}) \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}\} \quad (2.8)$$

siendo ϵ_f la constante dieléctrica del fluido, que es independiente de la posición. Con este término en la integral, el dominio de integración puede reducirse al volumen ocupado por las partículas, pues el integrando se anula en el fluido. Si definimos $k_0 \equiv \sqrt{\mu_0 \omega^2 \epsilon_f}$, podemos escribir:

$$\left\{ \left[\frac{k^2}{k_0^2} - 1 \right] \hat{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k_0^2} \right\} \cdot \vec{E}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N \int_{V_j} d\vec{r} \frac{\bar{\xi}(\vec{r}) - \epsilon_f \hat{I}}{\epsilon_f} \cdot \vec{E}(\vec{r}) \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}\} \quad (2.9)$$

donde la sumatoria se realiza sobre las N partículas que componen el sistema. Para realizar el proceso iterativo descrito anteriormente es conveniente despejar $\vec{E}(\vec{k})$ en la ecuación anterior, para lo que debemos multiplicar por la izquierda en ambos miembros por la inversa de la matriz que multiplica a $\vec{E}(\vec{k})$. Sin embargo esta matriz no tiene inversa cuando el determinante es nulo, cosa que ocurre para $k = \pm k_0$. Para evitar este problema, sumamos a k_0 una cantidad imaginaria, $i\alpha$, que haremos tender a cero, con lo que el determinante nunca será nulo. De esta forma, el término de la izquierda queda como:

$$\left\{ \left[\frac{k^2}{k_0^2} - 1 \right] \hat{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k_0^2} \right\} \cdot \vec{E}(\vec{k}) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left\{ \left[\frac{k^2}{(k_0 + i\alpha)^2} - 1 \right] \hat{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{(k_0 + i\alpha)^2} \right\} \cdot \vec{E}(\vec{k})$$

Operando con esta nueva matriz, obtenemos:

$$\vec{E}(\vec{k}) = k_0^2 \bar{\bar{T}}_\alpha(\vec{k}) \cdot \sum_{j=1}^N \int_{V_j} d\vec{r} \frac{\bar{\xi}(\vec{r}) - \epsilon_f \hat{I}}{\epsilon_f} \cdot \vec{E}(\vec{r}) \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}\} \quad (2.10)$$

donde $k_0^2 \bar{\bar{T}}_\alpha(\vec{k})$ es la inversa de la matriz tratada anteriormente, siendo:

$$\bar{\bar{T}}_\alpha(\vec{k}) = \frac{1}{k^2 - (k_0^2 + i\alpha)^2} \left\{ \hat{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k_0^2} \right\}$$

Substituyamos $\vec{E}(\vec{r})$ por la transformada inversa de Fourier de $\vec{E}(\vec{k})$, con lo que tendremos una relación en la que sólo interviene ésta última:

$$\vec{E}(\vec{k}) = \frac{k_0^2}{(2\pi)^3} \bar{T}_\alpha(\vec{k}) \cdot \sum_{j=1}^N \int d\vec{k}' \left[\int_{V_j} d\vec{r} \frac{\bar{\xi}(\vec{r}) - \epsilon_f \hat{I}}{\epsilon_f} \exp\{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}\} \right] \cdot \vec{E}(\vec{k}') \quad (2.11)$$

Si en la integral sobre la partícula j , tenemos en cuenta que podemos escribir en la exponencial $\vec{r} = \vec{r}_j + \vec{r}'$, siendo \vec{r}_j la posición del centro de la partícula, simplificaremos la expresión anterior, expresándola como una ecuación integral de Fredholm de primera clase:

$$\vec{E}(\vec{k}) = \frac{k_0^2}{(2\pi)^3} \bar{T}_\alpha(\vec{k}) \cdot \sum_{j=1}^N \int d\vec{k}' \left[\bar{B}_j(\vec{k}' - \vec{k}) \exp\{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_j\} \right] \cdot \vec{E}(\vec{k}') \quad (2.12)$$

con $\bar{B}_j(\vec{k})$ una matriz que viene dada por

$$\bar{B}_j(\vec{k}) = \int_{V_j^{(0)}} d\vec{r}' \frac{\bar{\xi}(\vec{r}') - \epsilon_f \hat{I}}{\epsilon_f} \exp\{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}'\} \quad (2.13)$$

siendo $V_j^{(0)}$ el volumen de la partícula j -ésima, con el origen de coordenadas en su centro.

Una vez despejado $\vec{E}(\vec{k})$, podemos comenzar el proceso iterativo ya mencionado. Para tratar el problema analíticamente, Dhont [44] propuso un desarrollo de $\vec{E}(\vec{k})$ en una serie infinita, con lo que el proceso iterativo descrito pasa a ser un problema de convergencia de una serie. La serie propuesta es:

$$\vec{E}(\vec{k}) = \sum_{n=1}^{\infty} \vec{E}_n(\vec{k}) \quad (2.14)$$

El orden cero en este desarrollo, que no es sumado en la serie, debe ser una onda plana, esto es, el campo incidente ¹:

$$\vec{E}_0(\vec{k}) = (2\pi)^3 \int d\vec{r} \vec{E}_0 \exp\{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}\} \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}\} = (2\pi)^3 \vec{E}_0 \delta(\vec{k} - \vec{k}_0)$$

¹El campo incidente no es sumado en la serie pues buscamos el dispersado.

Si introducimos la serie en la expresión iterativa de $\vec{E}(\vec{k})$, podemos ver la relación entre los distintos términos. Para el primero:

$$\vec{E}_1(\vec{k}) = k_0^2 \overline{T}_\alpha(\vec{k}) \cdot \sum_{j=1}^N \exp\{-i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_j\} \overline{B}_j(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{E}_0 \quad (2.15)$$

y para términos posteriores:

$$\vec{E}_{n+1}(\vec{k}) = \frac{k_0^2}{(2\pi)^3} \sum_{j=1}^N \int d\vec{k}' \overline{T}_\alpha(\vec{k}') \cdot \exp\{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_j\} \overline{B}_j(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{E}_n(\vec{k}') \quad (2.16)$$

Tras un complicado desarrollo, Dhont demuestra que el cociente entre dos términos consecutivos es prácticamente constante:

$$\left| \frac{\vec{E}_{n+1}}{\vec{E}_n} \right| \approx \frac{2\pi^2 k_0^3 v}{(2\pi)^3} \max_{r \in V_0} \frac{|\overline{\xi}(\vec{r}) - \epsilon_f \hat{I}|}{\epsilon_f} \quad (2.17)$$

donde recordemos que V_0 es el volumen de una partícula. Para que la serie (2.14) converja es necesario que este cociente sea menor que uno, pero esta condición no es suficiente. Si el cociente es mucho menor que la unidad, podemos aproximar la serie únicamente por el primer término. Esta aproximación es conocida como aproximación de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) [44, 45]. Para partículas esféricas de radio a , con constante dieléctrica homogénea en las partículas, ϵ_p , esta aproximación es aplicable en el caso en que:

$$\frac{(2\pi)^3 a^3}{3 \lambda^3} |m^2 - 1| \ll 1 \quad (2.18)$$

siendo m el índice de refracción de la partícula relativo al del medio. Esta aproximación es similar al primer paso del proceso iterativo al que se hacía mención anteriormente, comenzando con la onda plana. Físicamente, esto implica que la onda incidente debe ser dispersada únicamente por una partícula. Esta situación experimental se conoce como *dispersión simple*. Sin embargo debe notarse que no toda la física de la dispersión simple se encuentra en el primer orden. Al contrario, debe entenderse que en el primer orden sólo se tiene en cuenta la dispersión simple. Para describir el caso en que la luz dispersada por una partícula es posteriormente dispersada por otra, debemos llegar hasta segundo orden, bien sea en la serie (2.14) o en el proceso iterativo. En este segundo orden, habrá información tanto de la dispersión doble como de la simple. A diferencia de la anterior, esta situación experimental se conoce como *dispersión multiple*.

2.1.2 APROXIMACIÓN DE RAYLEIGH GANS DEBYE

Como hemos comentado, la validez de la aproximación RGD, depende de las condiciones físicas del sistema. Para luz visible y partículas de poliestireno (que es nuestro caso), puede establecerse que la aproximación RGD es aplicable para partículas de menos de 100 nm de radio. Dado que este tamaño comprende la mayoría de los sistemas experimentales, esta aproximación es ampliamente utilizada.

Recordemos que el campo eléctrico dispersado viene dado, en esta aproximación, por la expresión (2.15). Nos interesa tratar con él en el espacio de posiciones, por lo que le calculamos la transformada inversa de Fourier:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{k_0^2}{(2\pi)^3} \int d\vec{r}' \exp\{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}'\} \left\{ \left[\hat{I} + \frac{\vec{\nabla}\vec{\nabla}}{k_0^2} \right] \int d\vec{k} \frac{\exp\{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})\}}{k^2 - (k_0 + i\alpha)^2} \right\} \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_f} \cdot \vec{E}_0 \quad (2.19)$$

La integral en \vec{k} puede resolverse mediante el teorema de los residuos [9]. Además si consideramos que $r \gg r'$, puesto que r es la distancia a la que observamos y r' está dentro del volumen de dispersión, simplificamos notablemente el cálculo. Una vez realizada la integral, tomamos el límite $\alpha \rightarrow 0$ [9]:

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\hat{I} + \frac{\vec{\nabla}\vec{\nabla}}{k_0^2} \right] \int d\vec{k} \frac{\exp\{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})\}}{k^2 - (k_0 + i\alpha)^2} &\approx \\ \approx 2\pi^2 \left[\hat{I} + \frac{\vec{\nabla}\vec{\nabla}}{k_0^2} \right] \frac{\exp\{ik_0 r\}}{r} \exp\left\{-ik_0 \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{r}\right\} &\quad (2.20) \end{aligned}$$

Introduzcamos el vector número de onda para la onda dispersada, \vec{k}_s , que tiene la dirección de \vec{r} y el módulo igual al incidente, $k_s = k_0$, puesto que no se absorbe energía en el proceso de dispersión. De esta forma, sustituimos la expresión anterior en la ecuación (2.19), y llegamos a la forma final:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{k_0^2}{4\pi} \frac{\exp\{ik_0 r\}}{r} \left[\hat{I} - \hat{k}_s \hat{k}_s \right] \sum_{j=1}^N \overline{\overline{B}}_j(\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \exp\{-i(\vec{k}_s - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}'_j\} \cdot \vec{E}_0 \quad (2.21)$$

recuperando la notación en $\overline{\overline{B}}_j(\vec{k})$, ec. (2.13), ya que la integral en la variable \vec{r}' en (2.19) puede ser tratada de igual modo que la de la expresión (2.11). El término $\exp\{ik_0 r\}/r$ es

una onda esférica, independiente de k_s . El resto de la expresión introduce anisotropía en la onda dispersada, con lo que la intensidad de luz detectada dependerá de la dirección en que miremos.

Puesto que la magnitud detectable experimentalmente es la intensidad y no el campo eléctrico, es conveniente calcularla:

$$i(\vec{k}, t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} |\vec{E}(t) \cdot \hat{n}_s|^2 \quad (2.22)$$

siendo \hat{n}_s la dirección de polarización de la luz detectada. Nótese, que por sus definiciones, $\hat{n}_s \cdot \hat{k}_s = 0$. Además, en la expresión anterior se ha introducido el vector de dispersión $\vec{k} \equiv \vec{k}_0 - \vec{k}_s$. Puede demostrarse que el módulo de \vec{k} cumple:

$$k = |\vec{k}_0 - \vec{k}_s| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

donde θ es el ángulo que forman \vec{k}_0 y \vec{k}_s (ángulo de dispersión).

Es en este punto donde las técnicas de dispersión estática y dinámica encuentran su diferencia. La dispersión dinámica de luz estudia las fluctuaciones de $i(\vec{k}, t)$, pues $\vec{E}(\vec{r})$ depende \vec{r}_j (las posiciones de las partículas), para obtener los coeficientes de difusión de las partículas. Estas fluctuaciones son del orden de la escala temporal difusiva, $10^{-6}s$. Por otra parte, en las técnicas de dispersión estática, la intensidad de luz es promediada sobre configuraciones, lo que equivale a un promedio temporal. Por tanto el tiempo de medida debe ser suficiente como para poder realizar este promedio (los tiempos habituales son del orden de los segundos). Como ya se comentó, estudiaremos aquí la dispersión estática, por lo que la intensidad de luz debe ser promediada:

$$I(\vec{k}) = \langle i(\vec{k}, t) \rangle$$

Si consideramos partículas esféricas e isótropas, las matrices $\overline{\overline{B}}_j(\vec{k})$ serán múltiplos de la identidad, lo que simplifica el cálculo posterior. En este caso, podemos expresar la intensidad como:

$$I(\vec{k}) = \frac{V_d I_0}{r^2} \bar{\rho} \frac{k_0^4}{(4\pi)^2} (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_0)^2 \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N B_i(k) B_j^*(k) \langle \exp\{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\} \rangle \quad (2.23)$$

siendo \hat{n}_0 la dirección de polarización de la luz incidente, $\hat{n}_0 = \vec{E}_0/E_0$, y $\bar{\rho} = N/V_d$ la densidad de partículas, con V_d el volumen del que se recibe luz dispersada. I_0 es la intensidad de luz incidente:

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} E_0^2$$

Si las partículas dispersoras son todas equivalentes, los términos $B_j(k) \equiv B(k)$ son iguales, y la sumatoria puede realizarse:

$$I(k) = \frac{V_d I_0}{r^2} \bar{\rho} \frac{k_0^4}{(4\pi)^2} (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_0)^2 B^2(k) \left[1 + (N-1) \langle \exp \{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \} \rangle \right] \quad (2.24)$$

donde se ha sustituido en la exponencial dos subíndices cualesquiera. El promedio sobre configuraciones debe realizarse por medio de la densidad de probabilidad de dos partículas, que introdujimos en el capítulo anterior, dado que las variables son dos posiciones, \vec{r}_1 y \vec{r}_2 :

$$\begin{aligned} \langle \exp \{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \} \rangle &= \int_{V_d} d\vec{r}_1 \int_{V_d} d\vec{r}_2 P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp \{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \} = \\ &= V_d \int_{V_d} d\vec{r} P_2(r) \exp \{ i\vec{k} \cdot \vec{r} \} \end{aligned} \quad (2.25)$$

donde se ha hecho uso de que $P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_2(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$. Recordemos además, que para un sistema homogéneo, la función de correlación de pares, $g(r)$, viene dada por la expresión (1.8):

$$P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{N^2} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{V_d^2} g(r) \equiv P_2(r) \quad (2.26)$$

El problema que nos resta es que la función de correlación de pares tiende a uno en infinito, por lo que la integral en volumen de la exponencial puede presentar problemas de convergencia:

$$\begin{aligned} \int_{V_d} d\vec{r} g(r) \exp \{ i\vec{k} \cdot \vec{r} \} &= \\ \int_{V_d} d\vec{r} (g(r) - 1) \exp \{ i\vec{k} \cdot \vec{r} \} + \int_{V_d} d\vec{r} \exp \{ i\vec{k} \cdot \vec{r} \} \end{aligned} \quad (2.27)$$

De esta forma la primera de las integrales es independiente del volumen, pues el integrando tiende a cero a distancias cortas (en relación al volumen de dispersión). Por su parte, la segunda integral tiende a una delta de Dirac centrada en $\vec{k} = 0$ cuando el volumen tiende a infinito. Por tanto, podemos despreciar este término para vectores de dispersión no nulos.

En resumen, la sumatoria sobre las partículas en la ecuación (2.23) (salvo los factores $B_j(k)$) se conoce como *factor de estructura*, $S(k)$, y puede expresarse como:

$$\begin{aligned} S(k) &\equiv \sum_{i,j=1}^N \langle \exp \{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \} \rangle = 1 + \bar{\rho} \int d\vec{r} (g(r) - 1) \exp \{ i\vec{k} \cdot \vec{r} \} = \\ &= 1 + 4\pi\bar{\rho} \int_0^\infty dr r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin\{kr\}}{kr} \end{aligned} \quad (2.28)$$

El factor de estructura contiene toda la información de las posiciones de las partículas, de ahí su nombre. Una vez obtenido experimentalmente el factor de estructura, podemos determinar la función de correlación de pares mediante una transformada inversa de Fourier, y de ésta es posible obtener información sobre el potencial de interacción [46, 47].

Por otra parte, $B^2(k)$ contiene las características físicas de las partículas, como su forma o constante dieléctrica. Habitualmente se define un *factor de forma*, $P(k)$, normalizando $B^2(k)$:

$$P(k) = \frac{B^2(k)}{B^2(0)} = \left\{ \frac{\int_0^a dr r^2 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_f} \frac{\sin\{kr\}}{kr}}{\int_0^a dr r^2 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_f}} \right\}^2 \quad (2.29)$$

donde ya hemos considerado que la constante dieléctrica es constante dentro de la partícula. La integral del denominador conduce a:

$$B^2(0) = \left(\frac{V_0}{4\pi} \right)^2 \left\{ \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_f} \right\}^2$$

Finalmente, la expresión de la intensidad dispersada, ec. (2.23), se escribe, haciendo uso del índice de refracción de la partícula relativo al del medio, m , como:

$$I(k) = \left[\frac{V_d I_0}{r^2} \bar{\rho} \frac{k_0^4}{(4\pi)^2} V_0^2 (m^2 - 1)^2 (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_0)^2 \right] P(k) S(k) \quad (2.30)$$

El primer factor de esta expresión contiene información instrumental y sobre la naturaleza del sistema. El factor de forma lleva la información acerca de las propiedades internas de las partículas, mientras que el factor de estructura, depende de las posiciones de las partículas. Para un sistema diluido este último es prácticamente igual a la unidad, y la intensidad sólo presenta dependencia angular por el factor de forma.

El factor de forma puede calcularse analíticamente para partículas esféricas en la aproximación RGD en función del índice de refracción relativo de la partícula respecto del medio:

$$P(k) = \frac{1}{V_0^2} \left\{ \int_0^a dr r^2 \frac{\sin\{kr\}}{kr} \right\}^2 = \left\{ 3 \frac{ka \cos\{ka\} - \sin\{ka\}}{(ka)^3} \right\}^2 \quad (2.31)$$

donde recordemos que hemos supuesto que la constante dieléctrica es constante dentro de la partícula. La validez de la aproximación RGD ha sido comprobada por varios autores, entre los que destaca la recopilación de Kerker [45] de trabajos previos. En la presente Tesis Doctoral veremos que la condición (2.18) se cumple en nuestros sistemas experimentales y por tanto nos encontramos en situación de aplicar la aproximación.

Para otras geometrías simples, como un cilindro, un disco o un elipsoide también es posible calcular el factor de forma [45]. Es de especial interés en nuestro caso el factor de forma para un agregado de l esferas [45, 48]:

$$P_l(k) = P_1(k) \left\{ l + \sum_{i,j,i \neq j}^l \frac{\sin\{kr_{ij}\}}{kr_{ij}} \right\} \quad (2.32)$$

donde $P_1(k)$ es el factor de forma de una esfera, expresión (2.31), y r_{ij} es la distancia entre los centros de las esferas i y j . Como es obvio de la expresión anterior, este factor de forma depende de la configuración del agregado, salvo en el caso del dímero que es única. Para éste:

$$P_2(k) = 2P_1(k) \left\{ 1 + \frac{\sin\{2ka\}}{2ka} \right\}$$

Para agregados mayores se han propuesto varias soluciones. Lips *et al.* [49] consideraron unas cuantas distribuciones para cada agregado, y calculan el factor de forma como una media de ellas. También es posible considerar que no existen distribuciones más probables que otras, lo que equivale a promediar sobre todas las configuraciones [50, 51].

En este capítulo presentaremos resultados de cinética inicial, por lo que no necesitamos calcular la intensidad dispersada por agregados muy grandes (para los que aumenta el número de posibles configuraciones), como veremos en la sección siguiente.

2.1.3 SEGUIMIENTO DE AGREGACIONES MEDIANTE DISPERSIÓN ESTÁTICA DE LUZ

La luz dispersada por una suspensión coloidal, una vez promediada temporalmente, es constante si el sistema es estable, es decir, si no hay agregación. En este trabajo estudiaremos la evolución temporal de la luz dispersada por un sistema coloidal agregando, con especial atención a los instantes iniciales.

La luz dispersada total por una dispersión en la que existen diferentes agregados viene dada por:

$$I_T(k, t) = \sum_m I_m(k) n_m(t) \quad (2.33)$$

siendo $I_m(k)$ la intensidad de luz dispersada por un agregado de m partículas y $n_m(t)$ la concentración de éstos. Si trabajamos con una suspensión diluida, la intensidad de luz dispersada por cada agregado puede ser calculada con la expresión (2.30), haciendo $S(k) = 1$ y con el factor de forma calculado de acuerdo con la ecuación (2.32). Por otra parte, vimos en el capítulo anterior que la evolución de la concentración de agregados puede calcularse con el sistema de ecuaciones diferenciales de Smoluchowski (1.128). Por tanto, para un núcleo constante, tendremos:

$$\frac{I_T(k, t)}{I_T(k, 0)} = \sum_l \left\{ l + \sum_{i,j,i \neq j}^l \frac{\sin\{kr_{ij}\}}{kr_{ij}} \right\} \frac{T^{l-1}}{(1+T)^{l+1}} \quad (2.34)$$

siendo $T = k_{11} n_0 t / 2$. Este es el punto de partida común a los trabajos que describen la curva de intensidad en un proceso de agregación [49, 50, 51]. Sin embargo, la suposición inicial de núcleo constante es muy restrictiva, y no es aplicable por ejemplo en el caso de agregación de dos especies de cargas opuestas como veremos más adelante. Por tanto, aquí nos centraremos en la cinética inicial, donde únicamente la constante de formación de dímeros, k_{11} , determina el comportamiento del sistema. Para ello debemos estudiar la cinética de formación de dímeros exclusivamente. En un sistema monocomponente:

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -k_{11} n_1^2(t) \quad (2.35)$$

y por tanto:

$$n_1(t) = \frac{n_0}{1 + k_{11} n_0 t} \quad n_2(t) = \frac{n_0}{2} \frac{k_{11} n_0 t}{1 + k_{11} n_0 t}$$

Así pues, la intensidad dispersada por el sistema evolucionará a tiempos cortos conforme a [52]:

$$\begin{aligned} \frac{I_T(k, t)}{I_T(k, 0)} &= \sum_{m=1}^2 I_m(k) n_m(t) = \left\{ \frac{1}{1 + k_{11} n_0 t} + \frac{k_{11} n_0 t}{1 + k_{11} n_0 t} \left[1 + \frac{\sin\{2ka\}}{2ka} \right] \right\} = \\ &= (t \rightarrow 0) = 1 + k_{11} n_0 \frac{\sin\{2ka\}}{2ka} t + O(t^2) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Por tanto, estudiando la pendiente inicial de la curva de intensidad, podemos obtener la constante k_{11} .

Por último, para concluir esta sección, veremos cómo aplicar este método para la determinación de la constante cinética de formación de dímeros en un proceso de heteroagregación entre dos tipos de partículas. Para ello estudiemos el límite $t \rightarrow 0$ en el sistema de ecuaciones (1.165):

$$\begin{aligned} \frac{n_1^A(t)}{dt} &= -k_{AA} (n_1^A(t))^2 - k_{AB} n_1^A(t) n_1^B(t) \\ \frac{n_1^B(t)}{dt} &= -k_{BB} (n_1^B(t))^2 - k_{AB} n_1^A(t) n_1^B(t) \end{aligned} \quad (2.37)$$

En una experiencia de dispersión de luz, no seremos capaces de distinguir las agregaciones por separado, sino que observaremos la reacción total. Por tanto, la curva de intensidad, en sus instantes iniciales, será ahora [5]:

$$\frac{I_T(k, t)}{I_T(k, 0)} = n_1^A(t) I_1^A(k) + n_1^B(t) I_1^B(k) + n_2^{AA}(t) I_2^{AA}(k) + n_2^{BB}(t) I_2^{BB}(k) + n_2^{AB}(t) I_2^{AB}(k) \quad (2.38)$$

donde I_1^A es la intensidad que dispersa un monómero del tipo A . De forma similar deben interpretarse el resto de las intensidades. Podemos seguir un desarrollo similar al que nos llevó a la ecuación (2.36), pero si los sistemas tienen igual tamaño de partícula todo el cálculo posterior se simplificará, ya que todos los monómeros son ópticamente equivalentes, así como los dímeros. En este caso debemos estudiar la evolución del número total de partículas individuales:

$$\frac{d (n_1^A(t) + n_1^B(t))}{dt} = -k_{AA} (n_1^A(t))^2 - 2 k_{AB} n_1^A(t) n_1^B(t) - k_{BB} (n_1^B(t))^2 \quad (2.39)$$

y llamando $n_T(t)$ al número total de monómeros [2]:

$$\frac{dn_T(t)}{dt} = -k_{11,Het}n_T^2(t)$$

$$k_{11,Het} = \frac{1}{n_T^2(t)} \left\{ k_{AA} \left(n_1^A(t) \right)^2 + 2k_{AB}n_1^A(t)n_1^B(t) + k_{BB} \left(n_1^B(t) \right)^2 \right\} \quad (2.40)$$

Esta ecuación para $n_T(t)$ puede ser resuelta si consideramos que $k_{11,Het}$ es constante. Para ello consideramos tan sólo los momentos iniciales, en los que n_1^A y n_1^B pueden ser aproximados por sus valores iniciales. La constante $k_{11,Het}$ se determina ahora mediante una ecuación similar a la (2.36) [4]:

$$\frac{I_T(k, t)}{I_T(k, 0)} = (t \rightarrow 0) = 1 + k_{11,Het}n_0 \frac{\sin\{2ka\}}{2ka}t + O(t^2) \quad (2.41)$$

donde n_0 es el número inicial total de monómeros, al igual que en el caso anterior. El límite a tiempos cortos es, en este caso, más estricto que en homoagregación, pues además de las restricciones que allí impusimos, aquí hemos considerado que $k_{11,Het}$ es constante, cosa que es cierta únicamente a tiempo cero.

2.2 DISPOSITIVO Y SISTEMAS EXPERIMENTALES

En esta sección describiremos el dispositivo de dispersión de luz del que se ha hecho uso para el seguimiento de las agregaciones y el estudio de los sistemas coloidales que hemos utilizado. En el primer caso, es necesario realizar el promedio sobre configuraciones en el menor tiempo posible, pues la muestra está agregando. En la segunda parte se darán las principales características de los sistemas coloidales, que presentan la particularidad de que su carga superficial puede ser modificada.

2.2.1 MODIFICACIÓN DEL DISPOSITIVO PARA DISPERSIÓN ESTÁTICA DE LUZ

El principal problema del seguimiento de una agregación por medio de una técnica de dispersión estática de luz es promediar la intensidad dispersada. Habitualmente este promedio sobre configuraciones se realiza temporalmente. Sin embargo, si la muestra está agregando, durante el tiempo necesario para realizar el promedio, habrá cambiado el

estado de la misma, por lo que es necesario consumir el menor tiempo posible en el cálculo del promedio.

El dispositivo experimental utilizado es un equipo comercial de dispersión dinámica de luz Malvern 4700, que dispone de un goniómetro, que permite medir la intensidad dispersada a cualquier ángulo entre 10° y 150° . Éste cuenta además con un sistema de protección para no dañar el detector a ángulos inferiores a 10° , dado que a tan bajo ángulo la intensidad dispersada puede ser muy grande pues no se elimina el haz incidente. La fuente de luz es un láser de He-Ne de 5 mW de potencia, de una longitud de onda de 632.8 nm y suministra luz linealmente polarizada. En el montaje del equipo se fijó la dirección de polarización perpendicular al plano definido por la fuente de luz, la muestra y el detector (plano de la figura 2.1). De esta forma, el producto de vectores unitarios en la expresión (2.30) es siempre la unidad. Dado que el sistema está diseñado para medir la fluctuación de la intensidad, el detector de luz dispersada está compuesto por un detector de respuesta rápida acoplado a un correlador, aunque para trabajar en estática sólo lo utilizaremos como detector. Todo el dispositivo se controla mediante un PC.

Figura 2.1: *Dispositivo experimental utilizado para seguir las agregaciones. En la parte superior se presenta la disposición original de los componentes y en la inferior la final para trabajar en modo estático.*

Como vimos, la diferencia entre las técnicas dinámica y estática reside en el hecho de que la dispersión estática promedia sobre configuraciones, mientras que la dinámica mide las fluctuaciones de la intensidad de luz en la escala temporal difusiva. La diferencia en el diseño del dispositivo se encuentra en el volumen de muestra estudiado. Para promediar en configuraciones, las técnicas estáticas utilizan un gran volumen de iluminación y reciben luz dispersada por gran parte de este volumen, respetando siempre las condiciones de dispersión simple. Por su parte, la técnica dinámica ilumina una pequeña porción de volumen, aumentándose así la capacidad de detección de la fluctuación en la intensidad de la luz dispersada.

Así pues, para utilizar un instrumento de dispersión dinámica de luz como técnica estática debemos actuar físicamente sobre el dispositivo para aumentar su volumen de iluminación o bien promediar durante mucho más tiempo para así paliar el escaso volumen iluminado. Dado que pretendemos estudiar sistemas que están evolucionando, es conveniente realizar el promedio durante el tiempo más pequeño posible, la solución consiste en modificar el volumen iluminado.

Figura 2.2: *Curva de intensidad media dispersada a 20° frente al tiempo en un proceso de agregación difusiva con la disposición de los componentes ópticos optimizada para dispersión dinámica.*

En la parte superior de la figura 2.1 presentamos un esquema del dispositivo tal y como se emplea en dispersión dinámica. Como puede verse, la lente L actúa como concentrador del haz láser sobre el centro del volumen de la muestra, iluminando tan sólo el volumen V determinado por la intersección del haz láser focalizado con la región de muestra. De éste, el detector tan sólo recibe la luz dispersada por el volumen V' , tras ser seleccionada por el diafragma D .

En la figura 2.2 se representa una curva de intensidad frente al tiempo para un sistema coloidal agregando en condiciones de difusión. La separación entre los puntos se debe al tiempo necesario para obtener el promedio temporal. Como vemos, es difícil trazar la pendiente inicial, dada la escasez de puntos experimentales.

Figura 2.3: Curva de intensidad dispersada a 20° frente al tiempo en un proceso de agregación difusiva sin la lente L . El resto de componentes se encuentran en su disposición original.

El primer paso para convertir el dispositivo en un sistema de medida estática fue aumentar el volumen iluminado por la fuente de luz. Para ello se eliminó la lente L , con lo que el volumen iluminado es ahora el volumen V'' . Dado que el volumen iluminado ha aumentado, es posible disminuir el tiempo mínimo para realizar el promedio de forma fiable. La curva de intensidad dispersada en función del tiempo, puede ser descrita ahora con

intervalos menores de tiempo entre los puntos. En la figura 2.3 se presenta la evolución de la intensidad dispersada para un proceso difusivo con el dispositivo sin la lente. Podemos ver como la curva es ahora más densa, pero los puntos presentan mucha desviación.

El siguiente paso es aumentar el volumen estudiado eliminando el diafragma en la entrada del detector, D en la figura 2.1. De esta forma reducimos aún más el tiempo de promedio y la curva se describe con mayor densidad de puntos (figura 2.4).

Figura 2.4: *Curva de intensidad dispersada a 20° frente al tiempo en un proceso de agregación difusiva sin el concentrador L ni el diafragma de entrada en el detector, D .*

La curva de intensidad así obtenida, nos permite trazar de forma fiable la pendiente inicial, de donde se obtendrá la información cinética sobre el proceso de agregación.

El sistema original contaba además con un baño de termostatación de la muestra. Este baño fue retirado para evitar los reflejos que se producen en las ventanas de entrada y salida. Para resolver el problema de la termostatación, los componentes de la mezcla se mantenían en un baño externo antes de la realización de la medida. Como los tiempos de medida son del orden de pocos minutos (véase la figura 2.4), y la temperatura externa es siempre cercana a la de medida ($25^\circ C$), la variación de temperatura en la muestra mientras se realiza la medida es despreciable.

Una vez modificado el dispositivo procedemos al alineamiento de sus componentes: el láser, la célula de medida y el detector. Una vez hecho esto, se comprobó el correcto alineamiento estudiando la distribución angular de la intensidad dispersada por un dispersor Rayleigh. En este caso, al ser los elementos dispersores de un tamaño muy inferior a la longitud de onda empleada no manifiestan su forma (factor de forma constante) y por tanto la distribución angular debe ser plana. Para ello se empleó una muestra de tolueno, donde las moléculas de tolueno son las dispersoras.

2.2.2 SISTEMAS COLOIDALES UTILIZADOS

Los sistemas coloidales utilizados en este trabajo son suspensiones acuosas de partículas de poliestireno. Se ha hecho uso de dos sistemas, uno con carga superficial positiva, y otro con carga negativa. Las partículas fueron sintetizadas en el Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides de la Universidad de Granada por el Dr. M.S. Romero.

Las principales características de los sistemas de partículas se presentan en la tabla I. Ambos presentan tamaños de partícula muy similares, con índices de polidispersidad muy cercanos a la unidad en ambos casos.

Sistema	Tamaño ¹	Polidispers. ¹	Carga máxima ²	pH carga nula
Aniónico	$(183 \pm 7) \text{ nm}$	1.0039	$(22.3 \pm 1.2) \mu\text{C}/\text{cm}^2$	~ 3.5
Catiónico	$(185 \pm 7) \text{ nm}$	1.0066	$(9.2 \pm 2.4) \mu\text{C}/\text{cm}^2$	~ 12

¹ Determinado por microscopía electrónica de transmisión.

² Obtenido mediante valoración conductimétrica.

Tabla I: *Características de los sistemas experimentales utilizados.*

La carga superficial de las partículas viene proporcionada por el iniciador de la reacción de polimerización [53, 54]. Para las partículas negativas, la carga se debe a grupos carboxilo, mientras para el sistema positivo son grupos amina. Ambos sistemas presentan la característica de que su densidad de carga superficial es sensible al pH del medio. En la figura 2.5 se presenta la variación de la densidad superficial de carga para ambos casos, determinada potenciométricamente.

Como vemos en la figura, el sistema aniónico se descarga a $pH \approx 3.5$, mientras que el catiónico disminuye su carga a pH básico, aunque no se observa cuando la pierde. El sistema aniónico alcanza su máxima carga de forma asintótica a pH básico. Por otra parte, la densidad de carga de las partículas catiónicas se estabiliza a pH ácido. Es interesante

Figura 2.5: *Variación de la densidad superficial de carga con el pH para los sistemas aniónico y catiónico.*

destacar que ambos sistemas tienen igual valor absoluto de carga (y signo opuesto) a pH entre 5.5 y 6.

Esta variación de carga provoca diferencias en la interacción entre las partículas al modificar el pH. Para detectar experimentalmente estas diferencias, estudiaremos la estabilidad de los sistemas, esto es, la dependencia de la constante cinética de formación de dímeros en homoagregación con la concentración de electrolito. Como ya se discutió en el primer capítulo, al aumentar la concentración de sal, la repulsión entre partículas es apantallada, hasta que termina por anularse. Para ello determinaremos el factor de estabilidad, W , ec. (1.142).

En la figura 2.6 se presenta el factor de estabilidad para el sistema aniónico a diferentes estados de carga, que corresponden a diferentes pH. Las medidas han sido realizadas mediante espectrofotometría. Esta es una técnica de dispersión estática de luz en la que se estudia la intensidad detectada en la dirección de propagación de la luz incidente. De esta forma, se obtiene la intensidad de luz que no es dispersada por la muestra. Ésta puede obtenerse como la diferencia entre la intensidad incidente y la integral de la expresión (2.30)

sobre el ángulo de dispersión. El estudio de la agregación mediante esta técnica es similar al expuesto en la sección anterior, con la diferencia de que la intensidad dispersada por un agregado debe sustituirse por la intensidad no dispersada a ningún ángulo. La constante de formación de dímeros se obtiene de la pendiente inicial de la curva de intensidad frente al tiempo.

En las medidas presentadas en esta sección la concentración inicial de monómeros es $n_0 = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, y la longitud de onda $\lambda = 600 \text{ nm}$. Con estos valores, el parámetro dado por la expresión (2.18) vale ~ 0.13 , lo que nos sitúa en condiciones óptimas para el empleo de la aproximación RGD. El electrolito utilizado para apantallar la carga de las partículas y provocar agregación fue *NaCl*.

Figura 2.6: *Estabilidad del sistema aniónico para diferentes pH y ajustes correspondientes.*

El primer hecho destacable en la figura 2.6 es que la concentración de electrolito a la que el potencial está completamente apantallado (concentración crítica de coagulación), es menor a medida que la densidad de carga disminuye. Las líneas continuas representan ajustes de la expresión (1.142) a los puntos experimentales. En este ajuste se han empleado los potenciales expuestos en el primer capítulo, utilizándose como parámetros ajustables el potencial superficial y la constante de Hamaker, que determinan la intensidad del potencial de interacción.

Este método es ampliamente utilizado en la literatura para obtener el potencial superficial de las partículas y la constante de Hamaker. Es interesante comentar que la tendencia esperada para el potencial superficial (creciente con la carga) y para la constante de Hamaker (independiente de la carga) no se obtiene con ninguno de los potenciales eléctricos presentados en el capítulo anterior. Para reproducir estas tendencias es necesario modificar el potencial, incluyendo un desplazamiento del plano superficial de carga en la partícula [55].

De igual forma podemos estudiar la estabilidad del sistema de carga positiva. En la figura 2.7 lo presentamos para diferentes valores de la densidad de carga superficial. Las líneas continuas vuelven a ser ajustes de los puntos experimentales mediante la expresión (1.142). Se observa que el sistema es más inestable cuanto mayor es el pH del medio. Sin embargo, en este caso las diferencias en el factor de estabilidad conforme disminuye la carga no se traducen tanto en una disminución de la concentración crítica de coagulación.

Figura 2.7: *Estabilidad del sistema catiónico para varios valores del pH y ajustes.*

Puede realizarse un análisis similar al del sistema aniónico para los valores obtenidos del potencial superficial y la constante de Hamaker de los ajustes. De nuevo las discrepancias pueden corregirse introduciendo adsorción de iones en el potencial eléctrico [55].

De la comparación de las gráficas 2.6 y 2.7 se extraen una serie de consecuencias interesantes. Puesto que los dos sistemas coloidales son del mismo material (igual potencial atractivo), las diferencias en la estabilidad de los sistemas debe atribuirse únicamente al potencial eléctrico repulsivo. Como puede verse en la tabla II, el sistema aniónico presenta una concentración crítica de coagulación de $(700 \pm 30) \text{ mM}$ de NaCl a máxima carga, mientras que el catiónico tiene una concentración crítica máxima de $(210 \pm 30) \text{ mM}$ de NaCl . Aquí vemos claramente el efecto de la diferencia de la máxima densidad de carga superficial que aparece en la tabla I. A pH 6, donde los dos sistemas tienen cargas similares, a tenor de la gráfica 2.5, las concentraciones críticas de los sistemas son de $(470 \pm 24) \text{ mM}$ y $(211 \pm 15) \text{ mM}$, lo que indica que a pesar de que las cargas son aproximadamente iguales, la interacción repulsiva es mucho mayor en el sistema aniónico que en el catiónico. Para encontrar igual estabilidad en ambos sistemas debemos desplazarnos hasta pH 4.5 donde el sistema aniónico tiene una concentración crítica de $(185 \pm 25) \text{ mM}$ y el catiónico de $(210 \pm 30) \text{ mM}$. Así pues, aunque en este punto los sistemas tienen cargas diferentes (véase figura 2.5) la interacción es similar.

Sistema	C.C.C. (pH 4.5)	C.C.C. (pH 6)	C.C.C. (pH 7)	C.C.C. (pH 11)
Aniónico	$(185 \pm 25) \text{ mM}$	$(470 \pm 24) \text{ mM}$	$(700 \pm 30) \text{ mM}$	$(720 \pm 50) \text{ mM}$
Catiónico	$(210 \pm 30) \text{ mM}$	$(211 \pm 15) \text{ mM}$	$(200 \pm 25) \text{ mM}$	$(142 \pm 21) \text{ mM}$

Tabla II: *Concentraciones críticas de coagulación de ambos sistemas a diferentes valores del pH.*

2.2.3 CONDICIONES ÓPTIMAS DE MEDIDA

Una vez modificado el dispositivo de medida, y conocidas las características fundamentales de los sistemas experimentales pasaremos a determinar las condiciones óptimas de medida, como son el ángulo de medida o la concentración inicial de partículas.

Para decidir el ángulo de medida debemos estudiar la ecuación (2.36) o su equivalente en heteroagregación. En ella la pendiente se relaciona con la constante cinética de formación de dímeros mediante una constante que depende del ángulo mediante el módulo del vector de dispersión k . Puesto que k es monótonamente creciente con el ángulo de dispersión θ , nos interesa medir a ángulos bajos, pues en ellos la pendiente será mayor y por tanto la constante cinética podrá determinarse con un error menor. Por otra parte, debemos tener en cuenta que el dispositivo de medida no nos permite medir luz dispersada a ángulos inferiores a 10° . Además, cuanto menor sea el ángulo los reflejos en las paredes de la célula de medida son mayores. Como compromiso, se eligió el ángulo de 20° , donde

el factor $\sin(2ka)/2ka = 0.883$, muy cercano a su máximo valor, y se elimina el problema técnico de los reflejos en las paredes de la célula.

Una vez establecido el ángulo de dispersión debemos determinar el valor óptimo de la concentración inicial de partículas. En primer lugar nos aseguraremos de estar en condiciones de dispersión simple, para que sea aplicable la aproximación RGD. La intensidad dispersada por una muestra estable es proporcional a la concentración de partículas. Si aumentamos la concentración hasta llegar a condiciones de dispersión múltiple, detectaremos una desviación de la linealidad. En la figura 2.8 se presenta la intensidad dispersada en función de la concentración de partículas.

Figura 2.8: Dependencia experimental de la intensidad dispersada con la concentración inicial de partículas empleando dos células de medida de diferente paso óptico.

En la figura se representan las medidas realizadas con dos células de medida cilíndricas, de diámetros diferentes. La diferencia en diámetros se traduce en diferencia de paso óptico, lo que provocaría que para la célula de mayor tamaño la dispersión múltiple debería aparecer a una concentración de partículas inferior. Sin embargo esa diferencia no es suficientemente grande como para ser observada con las células de medida utilizadas. Es de destacar también, que dado que el volumen observado es igual en las dos células, ya que viene determinado únicamente por el ángulo seleccionado por el detector, la intensidad

dispersada detectada es independiente de la célula empleada. Podemos ver para ambos casos un tramo lineal inicial. Para concentraciones superiores se pierde la linealidad, lo que nos indica la presencia de dispersión múltiple. Como era de esperar la desviación es negativa, ya que la intensidad dispersada dos o más veces es inferior a la dispersada una sola vez. Así pues, se demuestra la necesidad de trabajar a una concentración de partículas inferior a $2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

En un sistema agregado, todas las especies dispersan luz y no sólo las partículas individuales. Así pues, debemos preocuparnos no sólo de garantizar la dispersión simple para los monómeros, sino también para los agregados superiores. Para ello estudiaremos la pendiente inicial de la curva de intensidad frente al tiempo. En la figura 2.9 se representa la pendiente inicial de la curva experimental frente a la concentración de partículas. De acuerdo con la expresión (2.36), esta pendiente debe ser lineal con n_0 , supuesto que la constante cinética no varía con la concentración de partículas.

Figura 2.9: Dependencia experimental de la pendiente inicial de la curva de intensidad frente al tiempo con la concentración inicial de partículas, para dos células de medida.

En esta gráfica observamos un tramo lineal a baja concentración de partículas. A medida que n_0 crece, esta linealidad se pierde. Es interesante destacar que para las medidas realizadas con la célula de gran diámetro se pierde la linealidad a aproximadamente $n_0 =$

$1.25 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3}$, mientras que en las agregaciones estudiadas en la célula de menor tamaño se mantiene la linealidad hasta $n_0 \approx 2 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3}$. La célula de mayor diámetro, al tener mayor paso óptico, produce dispersión múltiple a n_0 menor, como era previsible. Además, los valores de n_0 donde empieza a producirse dispersión múltiple son menores que en el caso del sistema estable, ya que ahora tenemos agregados cuya sección eficaz es lógicamente mayor que la de las partículas individuales.

Por otra parte en la figura 2.9 observamos como los errores relativos en la determinación de la pendiente aumentan a medida que disminuye n_0 , por lo que la concentración óptima de trabajo debe ser suficientemente grande como para minimizar los errores. La causa de estos errores se debe a que al promediar en configuraciones se invierte más tiempo cuanto menor es el número de partículas.

Así pues, debemos evitar la dispersión múltiple y garantizar a la vez suficiente estadística. Para ello, la solución es elegir la máxima concentración de partículas que asegura dispersión simple con la célula de menor diámetro. Las condiciones de medida son pues: $\theta = 20^\circ$, $n_0 = 2 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3}$ y célula de 1cm de paso óptico.

Antes de concluir esta sección prestaremos atención a la relación entre la cinética de agregación y la curva de intensidad de luz dispersada. En la figura 2.10 vemos una curva experimental donde se han representado las curvas de intensidad calculadas mediante la expresión (2.33) sumando los m primeros agregados, con $m = 2, 3$ y 4 . La curva experimental que se presenta corresponde a una agregación en condiciones difusivas. La intensidad dispersada por el agregado de m partículas ha sido calculada suponiendo que el agregado no presenta ninguna estructura preferente [50, 51]. Por otra parte, la concentración de los agregados en función del tiempo se ha supuesto descrita por una cinética de núcleo constante. Es importante destacar el comportamiento de las curvas teóricas, especialmente el tramo decreciente. La intensidad experimental contiene información sobre todos los agregados, mientras que en el cálculo teórico tan sólo tenemos en cuenta los primeros. Por tanto, la descripción teórica será válida únicamente mientras que las especies tenidas en cuenta en su evaluación sean las dominantes.

En la figura podemos observar que incluso en los primeros instantes, se hace necesaria la inclusión de agregados mayores que dímeros. Por tanto, no estamos siguiendo exclusivamente la formación de dímeros, como suponíamos en el desarrollo de la expresión (2.36). Sin embargo, en las agregaciones no se observa un cambio de pendiente que correspondería a un cambio en la constante cinética. Además el tramo inicial lineal es bastante claro, lo que permite que la constante cinética pueda ser determinada ajustándola, aunque en ello pudieramos estar despreciando la aportación de agregados superiores. La extrapolación a

Figura 2.10: *Curvas experimental y teóricas de intensidad dispersada frente al tiempo. Las curvas teóricas se han calculado sumando los m primeros agregados.*

tiempos menores garantiza calcular k_{11} . En la última sección de este capítulo se presentarán unas modificaciones del dispositivo de medida que permiten medir directamente la constante k_{11} .

Así pues, el método de experimental es el que se ha expuesto, esto es: ángulo de dispersión, $\theta = 20^\circ$, concentración inicial de partículas, $n_0 = 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ y la célula de 1 cm de paso óptico. Las curvas de dispersión de luz que se obtienen trabajando de esta forma son similares a la presentada en la figura 2.4.

2.3 EFECTO DE LA FRACCIÓN RELATIVA DE PARTÍCULAS

En esta sección estudiaremos el efecto de la fracción relativa de partículas de uno u otro signo en la velocidad de heteroagregación. Se presentarán los resultados para diferentes valores de las densidades superficiales de carga. Los resultados en esta sección se presentaran en función de la fracción inicial de partículas negativas, n_- , aunque esta decisión es

arbitraria. Las experiencias han sido realizadas en todos los casos a baja concentración de electrolito. Ésta se ha fijado en $2.5mM$, con lo que evitamos homoagregación de los sistemas (salvo cuando se descargue uno de ellos en exceso), y por tanto las constantes k_{AA} y k_{BB} en la expresión (2.40) serán nulas. En todos los casos las agregaciones han sido repetidas al menos tres veces. El valor presentado es el valor medio, siendo su error la desviación de las diferentes medidas.

2.3.1 PROBLEMAS EN LA DETERMINACIÓN DE k_{11}

Antes de presentar los resultados experimentales interesa tener en mente las predicciones teóricas. En la primera sección de este capítulo vimos que la pendiente inicial de la curva obedece la expresión (2.41). Recordemos que para obtenerla nos restringimos a los instantes iniciales en las ecuaciones de agregación, al considerar que la fracción relativa de partículas es idéntica a la inicial.

En nuestra situación experimental, dado que la concentración de electrolito es muy baja, podemos anular las constantes k_{AA} y k_{BB} en la expresión (2.40), con lo que la ecuación (2.41) se reducirá a:

$$\frac{I_T(k, t)}{I_T(k, 0)} = (t \rightarrow 0) = 1 + 2k_{AB}n_1^A(0)n_1^B(0)\frac{\sin\{2ka\}}{2ka}t + O(t^2) \quad (2.42)$$

que en nuestra notación de n_- queda como:

$$\frac{I_T(k, t)}{I_T(k, 0)} = (t \rightarrow 0) = 1 + 2k_{+-}n_-(1 - n_-)\frac{\sin\{2ka\}}{2ka}t + O(t^2) \quad (2.43)$$

La dependencia de la pendiente inicial de la curva de intensidad dispersada con la fracción relativa de partículas es una parábola invertida, centrada en $n_- = 0.5$ que corta al eje de abscisas en $n_-=0$ y $n_-=1$. La densidad superficial de carga no aparece de forma explícita en la ecuación, por lo que sólo puede afectar a través de la constante cinética k_{11} . La altura de la parábolas depende de la densidad superficial de carga por medio de la constante de formación de dímeros, tal y como se presenta en la figura 2.11.

En la figura 2.12 se representan las pendientes iniciales experimentales de las curvas de intensidad dispersada frente a la proporción relativa de partículas negativas. Las agregaciones se realizaron a pH 7, donde el sistema aniónico tiene aproximadamente el doble de carga que el catiónico (en valor absoluto), pero la diferencia en estabilidad es mucho mayor. Podemos observar que la curva no es parabólica, ni siquiera tiene un máximo en

Figura 2.11: *Predicción teórica según la ec. (2.43) de la pendiente inicial de la curva de intensidad para procesos de agregación en función de la fracción relativa de partículas, para varios valores de k_{+-} .*

$n_- = 0.5$. Incluso el sistema no agrega para $n_- \geq 0.7$. Es necesario comentar los errores presentados en esta gráfica se deben a la dispersión de los resultados. Especialmente destacable es el sistema con $n_- = 0.4$, donde la fuerte dependencia de la agregación en n_- dificulta la reproducibilidad de las medidas.

Si a pesar de no haber obtenido los resultados esperados aplicamos la ecuación (2.43) para obtener los valores de la constante cinética de formación de dímeros, obtendremos un valor de k_{+-} que depende de n_- , lo cual no tiene sentido. En la figura 2.13 representamos estos resultados.

En esta figura observamos que en efecto la constante cinética presenta dependencia en n_- . Los valores mayores los obtenemos para poca concentración de partículas negativas, que son las que se encuentran más cargadas (véase figura 2.5) y con una interacción más intensa (figura 2.6). A medida que aumentamos la proporción de partículas negativas la reacción se ralentiza, llegando a pararse para $n_- > 0.6$. Esta situación es paradójica, pues tenemos un sistema con partículas positivas y negativas que no agrega.

Figura 2.12: *Dependencia experimental de la pendiente inicial de la curva de intensidad dispersada con n_- . Las agregaciones fueron realizadas a pH 7.*

La diferencia de los experimentos respecto a la teoría tiene su origen en el incumplimiento de las hipótesis contenidas en la teoría. Recordemos que al determinar $k_{11,Het}$ supusimos en la expresión (2.40) que las fracciones relativas de partículas podían aproximarse por sus valores iniciales. Sin embargo, según observamos en la gráfica 2.10, experimentalmente no estamos observando estrictamente los instantes iniciales.

Así pues, si las pendientes que se presentan en la gráfica 2.12 son representativas de formación de agregados superiores, podemos plantear que la asimetría en la velocidad de agregación se debe a la asimetría de carga. Pensemos, por ejemplo, en la formación de un trímero. Si de las dos partículas que forman el dímero una de ellas está mucho más cargada que la otra, la próxima partícula que se acerque, deberá ser, probabilísticamente, de las de menor carga, por repulsión electrostática. Por tanto, podemos entender la forma de la curva descrita por los puntos experimentales en la figura 2.12. La velocidad de agregación es mayor cuando tenemos un exceso de partículas menos cargadas, que en este caso son las positivas.

Para confirmar esta explicación variaremos el pH, para así modificar la relación entre

Figura 2.13: *Constante cinética de formación de dímeros en función de n_- a pH 7.*

cargas. Antes de abordar este punto, atendamos a otro hecho importante en la gráfica 2.12: las reacciones paradas.

REACCIONES ANORMALMENTE LENTAS

La ausencia de agregación en un sistema compuesto por partículas de signos opuestos ha sido detectada también por A. Fernández Barbero y B. Vincent [7], en otros sistemas. Es, por tanto, interesante estudiar más en profundidad qué ocurre en este tipo de mezclas, donde las partículas más cargadas se encuentran en exceso.

Prestémosle atención a las agregaciones con $n_- > 0.6$. En la figura 2.14 se presenta una curva típica de evolución de la intensidad correspondiente a $n_- = 0.8$ y pH 7. Podemos observar que la intensidad dispersada es constante, por lo que la reacción de agregación no se produce. Sin embargo, el valor de la intensidad normalizada es algo superior a la unidad, lo que indica la presencia de algunos agregados. Dado que las muestras parten de total monodispersidad, estos agregados se habrán formado en los estadíos iniciales, que no podemos observar.

Figura 2.14: *Intensidad dispersada frente al tiempo en una reacción parada. $n_- = 0.8$, pH 7.*

De esta figura es difícil determinar el número de agregados presentes en la muestra, puesto que la curva presenta mucho ruido. Así pues, debemos idear un método alternativo que permita evaluarlos.

Dado que estos agregados se han formado en tiempos muy cortos, es lógico suponer que en su mayoría serán dímeros. A partir de este momento la población no se modifica, y puede caracterizarse por la fracción de dímeros existentes respecto del número inicial de partículas, n_D . La intensidad dispersada normalizada será:

$$\frac{I(k)}{I(k, 0)} = \frac{n_0 n_D I_2(k) + n_0 (1 - 2n_D) I_1(k)}{n_0 I_1(k)} = n_D \left(\frac{I_2(k)}{I_1(k)} - 2 \right) + 1 \quad (2.44)$$

Podemos ahora estudiar la intensidad dispersada frente a $I_2(k)/I_1(k) - 2$, que puede ser calculado teóricamente mediante la aproximación RGD, para diferentes valores de k , esto es, del ángulo de dispersión. Si se obtiene una dependencia lineal, podemos describir la población del sistema únicamente contemplando monómeros y dímeros. Es más, si la intensidad dispersada es constante, nos indicará que sólo hay monómeros en el sistema.

Realizamos, pues, un estudio de la intensidad dispersada en función del ángulo, en el intervalo $20^\circ - 120^\circ$ con un incremento de 5° . El resultado se muestra en la figura 2.15.

Figura 2.15: *Intensidad dispersada frente a $I_2(k)/I_1(k) - 2$ en una reacción parada. $n_- = 0.8$, pH 7.*

En esta gráfica es de destacar que la intensidad no es constante frente a $I_2(k)/I_1(k) - 2$, lo que indica que existen algunos agregados. Además, la dependencia es lineal, por lo que los agregados formados serán dímeros en su mayoría. De la pendiente estimamos la fracción de los mismos. El resultado nos conduce a que aproximadamente un 10% de la población está formada por dímeros, y por tanto un 20% de las partículas iniciales han agregado.

El valor de n_D es más bajo de lo que se esperaría si los dímeros se formaran por atracción de carga, pues en tal caso, todas las partículas positivas agregarían con alguna de las negativas, que se encuentran en exceso. Se esperaría, por tanto, un valor $n_D = n_+ = 20\%$. Además, el resultado de $n_- \approx 10\%$ se reproduce para las distintas agregaciones paradas, independientemente de n_- y del pH.

Por tanto, hemos visto que un sistema compuesto por partículas con cargas muy diferentes y de signos opuestos, puede conducir a agregación sólo en los instantes iniciales si el sistema más cargado se encuentra en exceso. Esta agregación lleva a la formación de

muy pocos dímeros, por lo que no es estricto hablar de *reacciones paradas*. Sin embargo, la cantidad de dímeros en el sistema es inferior a la de monómeros menos cargados, por lo que su origen no parece ser la atracción por carga.

2.3.2 FUNCIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL

Como indicamos antes de comenzar el estudio de las reacciones paradas, es interesante estudiar la forma de las *campanas* de la pendiente inicial de la intensidad dispersada en función de la proporción de partículas positivas y negativas. Dado que la expresión (2.43) no es aplicable para nuestro sistema por no cumplirse las condiciones teóricas, no tienen interés los resultados de k_{+-} en función del pH.

En la figura 2.16 se presentan los resultados experimentales de la pendiente inicial de la curva de intensidad frente a la proporción de partículas negativas a distintos pH. Si recordamos la figura 2.5 de variación de la carga con el pH, y las 2.6 y 2.7 de estabilidad de los sistemas, al reducir el pH, se produce una disminución de la carga de las partículas aniónicas y un aumento de las catiónicas.

Es interesante destacar que las campanas se hacen más simétricas conforme disminuye el pH, esto es, a medida que las cargas se igualan. Recordemos que el punto en el que ambos sistemas tienen igual carga se situaba alrededor de pH 6, mientras que para alcanzar igual estabilidad (y por tanto igualdad en la interacción) debemos reducir el pH hasta 4.5. A pH 6 la campana mantiene la asimetría, y aunque ya no se presentan reacciones paradas, sí hay agregaciones muy lentas para $n_- > 0.8$. A pH 5 ya no se observan agregaciones anormalmente lentas, aunque la campana sigue siendo asimétrica. Finalmente, a pH 4 la campana es muy simétrica, aunque parece presentar una ligera asimetría, siendo mayor para $n_- > 0.5$. Esto puede resultar lógico si consideramos que a este pH, la estabilidad del sistema aniónico es menor que la del catiónico.

Así pues, podemos concluir que para igual interacción (alrededor de pH 4.5) la campana presenta simetría, como cabía esperar. Por tanto, puesto que la interacción depende tan sólo del potencial superficial, podemos concluir que los potenciales superficiales se igualan (en valor absoluto) a este pH, y no a pH 6. La razón de esta discrepancia habría que buscarla en algún fenómeno superficial.

Para valores de pH distintos, las máximas velocidades de agregación se obtienen cuando el sistema con menor carga se encuentra en exceso. Además, si el sistema descargado se encuentra en minoría las agregaciones son muy lentas o incluso llegan a no producirse. Para comprobar este punto, vamos a aumentar el pH por encima de 7, con lo que descargaremos

Figura 2.16: *Pendiente inicial de la curva de intensidad dispersada frente a n_- para diferentes valores de pH ácido.*

el sistema catiónico aún más. Los resultados se presentan en la figura 2.17. En esta figura apreciamos de nuevo la dificultad de las medidas por su gran dispersión, lo que causa los errores que se presentan en la gráfica.

En esta figura la asimetría se pronuncia conforme el pH aumenta. Podemos ver que el valor crítico de n_- por encima del que dejan de producirse las agregaciones se reduce conforme descargamos el sistema catiónico. Al máximo pH que se presenta, pH 10, prácticamente no se produce ninguna agregación de las estudiadas, tan sólo aquella en la que únicamente hay partículas positivas muy descargadas. Es destacable en esta figura que a pH 10, el sistema catiónico agrega casi con la velocidad de las condiciones de difusión aunque en la figura 2.7 este sistema era estable para valores de concentraciones de sal inferiores a (165 ± 15) mM. La única diferencia entre aquellas experiencias y esta reside en el dispositivo de dispersión de luz utilizado, que impone una diferencia en el número inicial de partículas.

A la vista de esta última figura y de la existencia de reacciones anormalmente lentas, podemos plantear qué potencial de interacción reproduce estas características. Recordemos que podían plantearse diferentes potenciales de interacción, dependiendo de que se

Figura 2.17: *Pendiente inicial de la curva de intensidad dispersada frente a n_- para diferentes valores de pH básico.*

adsorban iones en la superficie. Las diferencias en la forma final del potencial las observamos en la figura 1.10, donde vimos que el potencial de interacción a carga superficial constante era el más repulsivo, mientras que para el potencial superficial constante, el potencial era el menos repulsivo. En esa misma figura observamos también el potencial de interacción entre dos partículas de cargas superficiales de signos opuestos. El potencial de carga superficial constante era el menos atractivo, llegando a ser repulsivo a cortas distancias, mientras el de potencial superficial constante era el más atractivo.

En nuestro caso tenemos un sistema compuesto por partículas negativas muy cargadas y positivas muy poco cargadas. Un potencial de interacción total principalmente repulsivo predice que no haya agregación, como se observa. De los tres potenciales eléctricos que presentamos en el primer capítulo, el único que puede cumplir esta propiedad es el de carga superficial constante. Recordemos también, que estos potenciales eran aproximados y que en particular este potencial presenta un error relativo respecto al potencial exacto bastante grande (veáse gráfica 1.7) [25, 26].

2.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO

Una vez estudiada la cinética inicial de agregación en función de la carga para baja concentración de sal, variaremos ésta última manteniendo la relación de cargas fija. Se han realizado experiencias de agregación en función de la sal para dos valores de la relación de cargas. De esta forma controlamos el alcance de la interacción eléctrica. Es de esperar que a baja concentración de electrolito recuperemos los resultados presentados en la sección anterior, donde la interacción controla el comportamiento del sistema. Por el contrario, para alta concentración de electrolito el potencial de interacción debe ser de muy corto alcance, por lo que la difusión debe ser el factor dominante en la agregación.

Comenzaremos estudiando el caso en que ambos sistemas tienen similar estabilidad, lo que debe implicar igual potencial de interacción. Posteriormente se presentarán los estudios realizados en condiciones en las que el sistema aniónico tiene una estabilidad muy superior al catiónico. En la tabla II, vemos que estas condiciones pueden conseguirse trabajando a pH 4.5 y pH 7 respectivamente. En ambos casos estudiaremos la evolución de las campanas de la velocidad de agregación en función de la proporción relativa de partículas negativas conforme aumentamos la concentración de sal. En todos los resultados el electrolito empleado para apantallar la interacción eléctrica es *NaCl*.

2.4.1 SISTEMAS CON IGUAL POTENCIAL SUPERFICIAL

Comenzaremos estudiando la velocidad de la heteroagregación en la proporción relativa de partículas que produce la reacción más rápida. Dado que los dos sistemas se encuentran con igual interacción, la campana será simétrica, como discutimos en la sección anterior. Así pues, la máxima velocidad la obtendremos a $n_- = 0.5$. En la figura 2.18 se presentan las pendientes iniciales de la curva de intensidad dispersada frente al tiempo, para distintas concentraciones de electrolito.

Antes de comentar esta figura es necesario aclarar que los puntos experimentales que corresponden a las concentraciones de sal más bajas se han realizado sin tampón, ajustando el pH únicamente con HCl, para poder obtener concentraciones de electrolito tan bajas. Recordemos que los resultados presentados en la figura 2.16 se obtuvieron a $[NaCl] = 2.5 \text{ mM}$.

Podemos ver en la figura, que la velocidad de agregación a baja concentración de electrolito es muy alta, y decrece rápidamente al aumentar la concentración de sal. Las

Figura 2.18: *Pendiente inicial de la curva de intensidad dispersada frente al tiempo en función de la concentración de electrolito.*

velocidades que se obtienen en este tramo inicial son mayores que la que se obtiene en un proceso difusivo (línea punteada). El valor en el que la velocidad de la agregación iguala a la difusiva refleja la situación en la que la interacción atractiva ha sido apantallada hasta llegar a producir un ritmo de agregación igual al difusivo. Si seguimos aumentando la concentración de sal, la agregación se ralentiza hasta ser más lenta que una difusiva, aún cuando existan interacciones atractivas. Para comprender estos resultados debemos notar que nuestro sistema está compuesto por partículas positivas y negativas, por lo que sólo existe atracción en la mitad de los posibles pares de partículas, mientras que la otra mitad presenta una interacción repulsiva.

Para concentraciones de sal mayores, la velocidad de agregación crece hasta alcanzar el valor difusivo poco antes de que lo hagan las homoagregaciones de cada uno de los sistemas. En este punto las interacciones eléctricas, tanto atractivas como repulsivas, han sido apantalladas y la agregación está controlada únicamente por la difusión.

Dado que en estas condiciones la campana de la velocidad de agregación en función de la fracción relativa de partículas es simétrica, podemos utilizar las expresiones (2.40) y

(2.41) para calcular la constante de formación de dímeros por heteroagregación. Esto nos permitirá separar la reacción de heteroagregación de la reacción total.

En la figura 2.19 se presentan los resultados de la constante de heteroagregación, k_{+-} , a partir de los resultados experimentales presentados anteriormente. Para ello se han utilizado los valores de las constantes cinéticas de homoagregación calculadas a partir de la pendiente y haciendo uso de la expresión (2.36).

Figura 2.19: Constante de formación de dímeros por heteroagregación en función de la κa para los sistemas con igual estabilidad.

En esta figura vemos desacoplada la reacción de heteroagregación de la velocidad total de agregación. Como esperábamos a partir de la figura 2.18, la reacción de heteroagregación es tremendamente rápida a baja concentración de electrolito. Sin embargo, el mínimo que observamos en aquella gráfica ha desaparecido en la 2.19. Por el contrario, aquí vemos que la reacción de heteroagregación es siempre más rápida que la agregación difusiva, decreciendo monótonamente desde valores muy altos hasta el valor difusivo a alta concentración de electrolito, cuando la atracción eléctrica se ha apantallado.

Una vez estudiado el comportamiento de la velocidad de agregación con igual cantidad de partículas positivas que negativas, veremos el efecto que produce una variación de la

proporción relativa de partículas. En la figura 2.20 se representa la velocidad de agregación para $n_- = 0.25$ y $n_- = 0.75$, junto con los valores presentados anteriormente (sin barras de error para facilitar el estudio de la figura).

Figura 2.20: *Pendiente inicial de la curva de dispersión de luz en heteroagregación, para $n_- = 0.25$ y $n_- = 0.75$. Se presentan además los resultados para $n_- = 0.5$ y homocoagulación.*

En esta figura observamos que el comportamiento de la velocidad de agregación cuando la proporción de partículas es distinta de $n_- = 0.5$ es menor que en este caso. Sin embargo, la tendencia es similar a la que se obtuvo allí. De nuevo, a baja concentración de sal la reacción es muy rápida, y decrece conforme aumenta ésta, para describir un mínimo y alcanzar la velocidad difusiva a alta concentración.

Con estos datos, podemos estudiar la evolución de la campana de la velocidad de reacción frente a la proporción relativa de partículas, figura 2.21. Podemos ver que la simetría de la campana se mantiene durante todo el intervalo iónico estudiado, como presumíamos en la discusión de la figura 2.18. Tan sólo se rompe esta simetría ligeramente debido a las pequeñas diferencias entre los sistemas, que se pueden apreciar en las figuras 2.18 y 2.19. Podemos observar que la campana siempre es cóncava, indicando que las heteroagregaciones son en cualquier caso más rápidas que las homoagregaciones, debido

a la existencia de interacciones atractivas. Por último, tan sólo queda destacar que más allá de las concentraciones críticas de coagulación, las cargas han sido completamente apantalladas, y las reacciones son siempre difusivas, independientemente de la proporción relativa de partículas que haya en el sistema.

Figura 2.21: *Velocidad de agregación frente a la proporción relativa de partículas para diferentes valores de la concentración de electrolito.*

2.4.2 SISTEMAS CON POTENCIALES SUPERFICIALES MUY DIFERENTES

En esta sección se presentarán los resultados del estudio de la cinética inicial de heteroagregación en condiciones en las que uno de los sistemas tiene una densidad superficial de carga muy superior al otro. Las experiencias que se presentan han sido realizadas a pH 7. De acuerdo con la tabla II, los sistemas tienen estabilidades muy diferentes, indicando que sus potenciales superficiales serán también diferentes.

Comenzaremos estudiando el caso de igual proporción de partículas positivas y negativas, como en la sección anterior. Como vimos en la discusión de las figuras 2.12 y 2.13 aquí

no podemos aplicar las ecuaciones (2.41) y (2.40) para obtener la constante de formación de dímeros por heteroagregación.

En la figura 2.22 se presentan los resultados de la pendiente inicial de la curva de intensidad dispersada en función de la concentración iónica. Podemos observar que la estabilidad del sistema catiónico es mucho menor que la del aniónico, cosa que ya sabíamos. La velocidad de heteroagregación es muy inferior a la difusiva a baja concentración de electrolito, en consonancia con los datos presentados en la gráfica 2.12. Cuando la concentración de sal es suficientemente alta como para apantallar la carga del sistema catiónico, la reacción de heteroagregación es aproximadamente igual de rápida que la difusiva.

Figura 2.22: *Velocidad de agregación en homo y heteroagregación ($n_- = 0.5$) en función de la concentración de electrolito.*

Hay varios hechos destacables en esta figura desde el punto de vista de la homocoagulación. El primero de ellos viene dado por el comportamiento del sistema catiónico para concentraciones iónicas superiores a la C.C.C. Podemos apreciar un descenso en la velocidad de agregación a medida que aumenta la concentración de sal. Este hecho se puede deber al aumento de la viscosidad del medio [56], lo que se traduce en una disminución de la constante cinética. Recordemos que la constante de formación de dímeros en homocoagulación es inversamente proporcional a la viscosidad del medio, expresiones (1.125) y

posteriores.

Por otra parte, si comparamos esta figura con la figura 2.18, vemos que las velocidades de agregación que se obtienen a alta concentración de electrolito, que deben corresponder a agregaciones difusivas, son menores aquí que en la figura 2.18. La causa la podemos encontrar de nuevo en el aumento de viscosidad debido a la diferencia en las concentraciones iónicas. Sin embargo, la diferencia es en el caso del sistema aniónico mucho mayor que en el catiónico. Esto es una prueba de que la interacción eléctrica, aunque puede ser apantallada por adición de electrolito, no es eliminada totalmente, quedando una *interacción eléctrica residual o remanente* de muy corto alcance. Ésta debe ser mayor cuanto mayor sea el potencial superficial, por lo que será mayor en el caso del sistema aniónico altamente cargado que cuando se encontraba casi descargado. Volveremos sobre este punto en el siguiente apartado.

Figura 2.23: *Constante de formación de dímeros mediante homo y heteroagregación ($n_- = 0.5$) en función de la concentración de electrolito.*

Ya vimos en la sección anterior, cuando estudiamos la campana de la velocidad de agregación en función de la fracción relativa de partículas, que no era posible aplicar la teoría HHF (ec. (2.40) y (2.41)) para obtener la constante de formación de dímeros por

heteroagregación. Sin embargo, vamos a aplicarla, esperando obtener resultados satisfactorios en la zona en la que el sistema catiónico se encuentra apantallado. En la figura 2.23 se presentan los resultados obtenidos para las constantes cinéticas de homo y heteroagregación. Como ya sabíamos, a baja concentración de electrolito la constante de formación de dímeros por heteroagregación no está correctamente calculada (véase figura 2.13).

Salvo los datos experimentales correspondientes a baja concentración de electrolito, vemos que la reacción de heteroagregación es siempre más rápida que la difusiva, de forma similar a como ocurría con los sistemas con igual potencial superficial. De nuevo observamos que la constante cinética de heteroagregación decrece conforme aumenta la concentración de electrolito. Es también destacable que esta constante, que da cuenta de la agregación entre un sistema apantallado y uno cargado, es superior a la difusiva, que es lo esperado. A alta concentración de sal, todas las constantes cinéticas de formación de dímeros son iguales entre sí, al igual que en el caso de los sistemas con igual potencial superficial, aunque el valor límite es diferente en ambos casos.

Figura 2.24: *Velocidad de agregación en función de la concentración de electrolito para homo y heteroagregación: $n_- = 0.25$, $n_- = 0.5$ y $n_- = 0.75$.*

Al igual que en la sección anterior, vamos a estudiar la evolución de la campana de velocidad de agregación en función de la fracción relativa conforme aumenta la concen-

tración de electrolito. Este caso presenta un interés adicional, dada la asimetría inicial de la campana a baja concentración de electrolito (figura 2.12). Los resultados para $n_- = 0.25$ y $n_- = 0.75$ se presentan en la figura 2.24 junto con los correspondientes a la heteroagregación a $n_- = 0.5$ y las dos homoagregaciones.

Podemos observar que la heteroagregación correspondiente a $n_- = 0.75$ parte de un valor nulo, de acuerdo con lo mostrado en la figura 2.12. Conforme la concentración de electrolito crece, la velocidad de esta reacción se incrementa, manteniéndose siempre entre la homoagregación del sistema aniónico y la velocidad de la heteroagregación a $n_- = 0.5$. Por el contrario, la reacción con $n_- = 0.25$ es la más rápida de las presentadas a concentraciones iónicas bajas e intermedias (< 600 mM). Posteriormente estudiaremos más en detalle las implicaciones de los resultados correspondientes a $n_- = 0.25$.

Figura 2.25: *Velocidad de agregación en función de la proporción relativa de partículas para diferentes concentraciones de electrolito ($0 \text{ mM} \leq [\text{NaCl}] \leq 400 \text{ mM}$).*

Por último, una vez obtenidos los resultados para distintas proporciones de partículas negativas, podemos estudiar la evolución de la campana de la velocidad de agregación al aumentar la concentración iónica. Ésta se presenta en las figuras 2.25 y 2.26. En la primera de ellas observamos que la asimetría inicial se ve reforzada por la diferente estabilidad de

los sistemas. Para concentraciones iónicas superiores a la C.C.C. de ambos sistemas, todas las agregaciones se producen en régimen difusivo, como se aprecia en la figura 2.26.

Figura 2.26: *Velocidad de agregación en función de la proporción relativa de partículas para diferentes concentraciones de electrolito ($400 \text{ mM} \leq [\text{NaCl}] \leq 1000 \text{ mM}$).*

Recordemos que a baja concentración de electrolito la teoría HHF no proporcionaba un valor de la constante de formación de dímeros por heteroagregación independiente de la fracción relativa de partículas. Vamos ahora a aplicar esta teoría para concentraciones iónicas mayores. En la figura 2.27 se presentan los valores de la constante de heteroagregación en función de n_- para las concentraciones de electrolito menores de 600 mM junto con la presentada en la figura 2.13 para facilitar su comparación.

En esta figura apreciamos como el fallo de la teoría HHF a baja concentración de electrolito parece mejorarse a mayores concentraciones. Podemos observar que la constante de formación de dímeros por heteroagregación es prácticamente independiente de n_- , aunque sigue mostrando una ligera tendencia decreciente con n_- . En cualquier caso, este decrecimiento es menor que el mostrado en la figura 2.13 y mejora al aumentar la concentración iónica, esto es, conforme desaparece la diferencia entre los dos sistemas y la agregación es cada vez más difusiva.

Figura 2.27: Constante cinética de formación de dímeros por heteroagregación en función de n_- para distintas concentraciones de electrolito ($0 \text{ mM} \leq [\text{NaCl}] \leq 600 \text{ mM}$).

INTERACCIÓN RESIDUAL

En la sección anterior hemos visto diferentes indicios de la existencia de una interacción no nula entre partículas cuya carga superficial ha sido apantallada. En homoagregación, cuando la concentración de electrolito es suficientemente alta como para anular la carga superficial de las partículas, la interacción repulsiva entre ellas se ha reducido tanto que la agregación se produce como si ésta fuera nula. Sin embargo, el potencial de interacción no es nulo, tan sólo su alcance ha sido reducido. A esta interacción que permanece aún cuando las cargas han sido apantalladas, se le conoce como interacción residual o remanente. Ya notamos su presencia en los valores que se obtenían de las constantes difusivas del sistema aniónico a diferentes potenciales superficiales.

Cuando tratamos con agregación de dos sistemas de cargas opuestas, encontrándose uno de los mismos con su carga completamente apantallada, podemos comprobar si sigue existiendo interacción entre las partículas, o por el contrario ésta es nula. La ventaja de estudiar la interacción residual mediante sus efectos en la heteroagregación respecto a la homoagregación es que en la primera sólo necesitamos apantallar la carga de uno de los

sistemas, con lo que la otra sigue estando efectiva, siendo por tanto el efecto mayor y más fácil de medir.

Para comenzar, volvamos sobre la figura 2.22, donde presentábamos los resultados de la velocidad inicial de heteroagregación con igual número de partículas positivas y negativas. Centrémonos en el intervalo de concentraciones salinas donde el sistema catiónico se encuentra agregando en condiciones difusivas, $[\text{NaCl}] > 200 \text{ mM}$. Supongamos que la interacción entre partículas apantalladas y cargadas es nula, con lo que la reacción de heteroagregación se producirá con una constante cinética difusiva, igual a la que corresponde a la homoagregación del sistema catiónico. En tal caso, podemos calcular la constante cinética total de la agregación, $k_{11, \text{Het}}$, según la ecuación (2.40), con $k_{+-} = k_{++}$. En la figura 2.28 se presentan de nuevo los resultados de la figura 2.22 (sólo para el intervalo que estamos considerando) junto con los resultados que esperaríamos en el caso en que no hubiera interacción residual.

Figura 2.28: *Velocidad de agregación en homo y heteroagregación ($n_- = 0.5$) en función de la concentración de electrolito y resultado esperado sin interacción residual.*

Observamos en esta figura que la curva esperada en ausencia de interacción residual está por debajo de la experimental de heteroagregación, indicando que la reacción es más rápida de lo esperado. Es, por tanto, necesaria la existencia de algún efecto que acelere la

reacción, esto es, cualquiera de las tres que están ocurriendo. Dado que las reacciones de homoagregación han sido seguidas por separado, la única que puede causar esta diferencia es la heteroagregación. Así pues, necesitamos algún potencial atractivo entre las partículas.

Figura 2.29: *Velocidad de agregación en homo y heteroagregación ($n_- = 0.25$) en función de la concentración de electrolito y resultado esperado sin interacción residual.*

Para aclarar aún más la existencia de esta interacción, vamos a situarnos en condiciones donde la diferencia es mayor. Como vemos en las gráficas 2.25 y 2.26 la mayor velocidad de agregación se obtiene con $n_- = 0.25$. En la figura 2.29 se presentan los resultados experimentales de la velocidad de heteroagregación ($n_- = 0.25$) y los de homoagregación del sistema catiónico junto con los resultados esperados en ausencia de interacción residual. Notamos que mientras la velocidad esperada en ausencia de interacción remanente es inferior a la que se obtiene para la homocoagulación, la observada experimentalmente es superior. Esta comprobación de la diferencia existente entre ambos resultados es más clarificadora que la presentada en la figura 2.28, por lo que supone la comparación respecto a la reacción difusiva. Queda, por tanto, probada la existencia de la interacción residual.

2.4.3 POTENCIAL DE INTERACCIÓN

Por último, para concluir esta sección, estudiaremos cómo interpretar los resultados concernientes a la interacción residual en base a los potenciales que vimos en el capítulo anterior. El interés de realizar este estudio con los resultados correspondientes a la heteroagregación de los sistemas con potenciales superficiales muy distintos frente a realizarlo con los que se obtuvieron a igualdad de potencial superficial reside en que los potenciales presentan diferencias cualitativas en este caso. Como ya comentamos, si uno de los sistemas reduce su carga hasta llegar a ser casi nula, los tres potenciales predecirán resultados completamente diferentes.

Recordemos que la influencia del potencial sobre la constante de formación de dímeros viene dada por la expresión (1.140), es decir

$$k_{11} \propto \left[\int_{2a}^{\infty} \exp \left\{ \frac{V(r')}{k_B T} \right\} \frac{dr'}{r'^2} \right]^{-1}$$

donde se ha prescindido de la interacción hidrodinámica, que es igual en todos los casos estudiados. En la figura 2.30 se representa el miembro derecho de la expresión anterior normalizada para los tres potenciales de interacción que se presentaron en el capítulo anterior, esto es, el potencial superficial constante, densidad superficial de carga constante o la solución intermedia, LSA. Además, se presentan los valores de esta expresión en los casos de homoagregación de ambos sistemas con el potencial LSA, para facilitar la comprensión de los resultados.

Podemos ver en esta figura que los tres potenciales predicen un aumento de la constante cinética de formación de dímeros por heteroagregación respecto del valor difusivo (que se ha tomado igual a la unidad) debido a la interacción entre el sistema apantallado y el cargado. Como esperábamos, la interacción residual tiene un mayor efecto en el caso en el que el potencial superficial permanece constante. Por el contrario, para el potencial de densidad superficial de carga constante, el efecto es menor, llegando incluso a producir una disminución en la constante cinética. Si comparamos esta figura con la 2.22 y 2.23 observamos que el potencial que proporciona una mejor explicación (cualitativa) de los resultados experimentales es el de carga constante. Éste es el único potencial que explica la agregación tremendamente lenta a baja concentración de electrolito.

Así pues, a partir de estos resultados y los que se mostraron en la sección anterior, podemos pensar que el potencial que mejor describe los resultados experimentales es el de carga superficial constante. Sin embargo, recordemos que este potencial era el que contenía más errores en su derivación. Por tanto, concluimos que el potencial de interacción real, debe contener gran parte de las características del potencial de carga superficial constante.

Figura 2.30: $\{\int_{2a}^{\infty} \exp(V(r')/k_B T) dr'/r'^2\}^{-1}$ para los potenciales $V_{\psi}(r)$, $V_Q(r)$ y $V_{LSA}(r)$ con los potenciales superficiales indicados.

2.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE PARTÍCULAS

En esta sección volveremos al estudio de los estados iniciales de la agregación. A partir de la figura 2.10, concluimos que no teníamos acceso directo a la reacción de formación de dímeros. Sin embargo, dado que el tramo lineal de la curva de intensidad dispersada frente al tiempo aparece bien claro, nos decidimos por ajustar la pendiente inicial en ese tramo, y extrapolarlo a los instantes realmente iniciales, donde se encuentra la información sobre la formación de dímeros. En esta sección intentamos acceder experimentalmente a estos instantes iniciales.

Como veremos, los resultados que se presentarán aquí son concluyentes en algunos aspectos, a la vez que plantean más interrogantes en otros.

Para tener acceso a los instantes iniciales debemos ralentizar la reacción, ya que el tiempo mínimo de medida viene fijado por la necesidad de realizar el promedio sobre

configuraciones. La única forma de ralentizar la reacción es reduciendo la concentración de partículas. Sin embargo, ésto plantea otro tipo de problemas técnicos.

El primero de estos problemas se debe a que al reducir la concentración de partículas la intensidad de luz incidente debe aumentarse. Con esto, provocamos un aumento de reflejos en la célula de trabajo. La solución no se plantea en términos de reducción de reflejos, sino en situarlos donde no sean detectables. Ésto se puede llevar a cabo utilizando una célula de medida de gran tamaño con lo que los reflejos de entrada y salida en la célula se encuentran muy alejados del volumen observado por el detector. Utilizar esta célula requiere, por tanto, un gran volumen de muestra, por lo que tanto el haz incidente como el dispersado describen un paso óptico mucho mayor que antes ². Así pues, debemos preocuparnos de no entrar en dispersión múltiple.

Figura 2.31: *Intensidad dispersada frente a la concentración de partículas para la célula de 8cm y recta de ajuste.*

En la figura 2.31 se presenta la intensidad dispersada frente a la concentración de partículas en el sistema. Observamos linealidad entre estas magnitudes para valores inferiores a $1.5 \cdot 10^8 \text{cm}^{-3}$, indicando que en este intervalo se garantiza la dispersión simple.

²El camino óptico es ahora de 8cm.

Estas experiencias se han llevado a cabo utilizando solvente filtrado, para evitar la dispersión del propio solvente.

A la vista de esta gráfica decidimos trabajar a una concentración de partículas de $n_0 = 5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$, que se encuentra dentro del tramo lineal. Esta concentración es cuarenta veces inferior a la que usamos en las experiencias anteriores, por lo que la agregación debe transcurrir aquí a una velocidad cuarenta veces menor.

El segundo problema que nos encontramos al reducir el número de partículas es que resulta más difícil realizar el promedio sobre configuraciones, introduciéndose una gran dispersión en las medidas. Este problema no ha sido resuelto y la única solución que proponemos es utilizar técnicas robustas de ajuste que permitan tratar datos con mucho ruido, como se mostrará más adelante.

Se realizaron una serie de experiencias para acceder a los instantes iniciales de la agregación. En la figura 2.32 se presenta la intensidad dispersada en función del tiempo en un proceso de heterocoagulación. La cantidad de partículas positivas y negativas es idéntica y el medio se encuentra a pH 4.5, lo que hace que los potenciales superficiales pueden considerarse iguales. La concentración de electrolito en el medio es de 2mM, con lo que este experimento se realiza en las mismas condiciones que el tercer punto de heteroagregación en las gráficas 2.18 y 2.19. Nótese que dada la concentración de partículas utilizada, el tiempo de medida del experimento, 1800 s, corresponde a sólo los 45 s iniciales de las agregaciones presentadas en las secciones anteriores.

El primer hecho destacable en la figura 2.32 es la gran dispersión de los datos experimentales. Como ya se explicó, esto se debe a la imposibilidad de realizar el promedio sobre configuraciones durante el tiempo de muestreo. El ajuste lineal que se presenta en esta figura ha sido obtenido mediante una técnica robusta de ajuste, que consiste en un proceso de ajuste lineal, eliminación del peor punto en el ajuste, y nuevo ajuste. Este proceso se repite hasta que la pendiente se estabiliza y es independiente del número de puntos del ajuste [57]. Del valor de esta pendiente podemos obtener la constante cinética de formación de dímeros por heteroagregación y compararla con la que se obtuvo a partir de instantes no tan iniciales.

Además se presentan en la figura las contribuciones a la intensidad dispersada que se debe a los agregados con un número de partículas menor o igual a m , con $m = 2, 3$ y 4 , de forma similar a como se hizo en la figura 2.10. Podemos apreciar que de nuevo no tenemos información clara sobre la formación de dímeros, aunque ahora estamos bastante más cerca que en el caso anterior. En cualquier caso, ahora sí estamos siguiendo directamente la formación de dímeros y trímeros, aunque el ruido estadístico introduce un serio problema

Figura 2.32: *Intensidad dispersada frente al tiempo en un proceso de heteroagregación. $n_0 = 5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$, $n_- = 0.5$, pH 4.5. Se presetan también el ajuste lineal y las contribuciones a la intensidad dispersada de dímeros, trímeros y tetrámeros.*

en la interpretación de los datos. Al igual que en las experiencias a mayor número de partículas, no hay indicios para pensar que la extrapolación de la pendiente a los tiempos que corresponden a la formación de dímeros no sea válida. Así pues, podemos concluir, no sin cierto riesgo, que la extrapolación de la pendiente obtenida aquí a tiempos menores nos proporciona información sobre la formación de dímeros.

Por último, sólo nos queda comprobar que el valor de la constante cinética de heteroagregación que se obtiene con este n_0 es similar al que se midió a mayor concentración de partículas. La constante que aquí obtenemos es $k_{+-} = (8.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$, a comparar con el valor $k_{+-} = (9.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ que se obtuvo con la concentración de partículas de $n_0 = 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Por tanto, concluimos que los valores de k_{+-} medidos en la sección anterior, con $n_0 = 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ son correctos.

Para comprobar si este resultado se aplica independientemente de los potenciales superficiales de las partículas, realizaremos las mismas experiencias a pH 7. Esta comprobación es necesaria dada la asimetría en la campana de la velocidad de agregación frente a la

proporción relativa de partículas, para comprobar si ésta es debida a formación de agregados superiores o es causada por la heteroagregación de monómeros para formar dímeros. La intensidad dispersada frente al tiempo se representa en la figura 2.33 para diferentes fracciones de partículas negativas.

Figura 2.33: *Intensidad dispersada frente al tiempo en un proceso de heteroagregación para varios valores de n_- . En todos los casos: $n_0 = 5 \cdot 10^7 cm^{-3}$, pH 7.*

Podemos observar en esta figura, con gran sorpresa, que ninguna de las mezclas produce agregación, a pesar de que sí se producían a una mayor concentración de partículas, como puede verse en la figura 2.12. Estos resultados son completamente reproducibles, por lo que la explicación hay que buscarla en un posible cambio en la cinética al variar la concentración de partículas. Las diferentes teorías de agregación no predicen ningún efecto de este tipo, por lo que ha de ser suficientemente probado antes de lanzar ninguna hipótesis. Recordemos que ya encontramos algo parecido cuando estudiamos la estabilidad del sistema catiónico a $n_0 = 2 \cdot 10^9 cm^{-3}$ y pH 7, figura 2.22. Allí detectamos que la estabilidad del sistema había decrecido respecto a los resultados presentados en la tabla II, realizados a $n_0 = 5 \cdot 10^{10} cm^{-3}$.

En esta línea, se han realizado experiencias de agregación a una concentración de partículas mayor de $n_0 = 2 \cdot 10^9 cm^{-3}$. Como ya vimos éste era el límite superior de las

condiciones óptimas de trabajo con la técnica de dispersión estática de luz. Por tanto, aumentar la concentración de partículas implica cambiar la técnica utilizada, que puede ser ahora la espectrofotometría, de la que ya se habló en la presentación de los sistemas coloidales. Sin embargo, aumentar la concentración de partículas implica también mayor dificultad en acceder a la formación de dímeros, y por tanto más riesgo en la extrapolación.

Se realizaron experiencias a una concentración de partículas 25 veces superior a la anterior, es decir, $n_0 = 5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$. Los resultados de la pendiente inicial de la intensidad recibida frente a la fracción relativa de partículas negativas, se presentan en la figura 2.34. Podemos ver en ella que no hay reacciones paradas, como sí había cuando trabajamos con una concentración de partículas inferior. De hecho, la campana que se observa en esta figura es bastante simétrica, en contraposición a los resultados presentados en secciones anteriores.

Figura 2.34: *Pendiente inicial de la intensidad recibida frente al tiempo para varios valores de la proporción relativa de partículas. $n_0 = 5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$, pH 7.*

Este resultado junto con el mostrado en la figura 2.33 parecen indicar un cambio en la cinética en función de la concentración de partículas en el sistema, ralentizándose cuanto menor es n_0 . Este efecto no está previsto por ninguna teoría de agregación, y su explicación parece deberse a algún tipo de efecto colectivo, aunque las concentraciones son muy bajas

en todos los casos. Por último hay que decir que no se debe descartar la posibilidad de que estos efectos se deban a contaminaciones de la superficie de las partículas.

Para concluir esta sección es interesante recopilar los resultados presentados. Hemos visto que, cuando el sistema agrega con iguales potenciales superficiales, la extrapolación del tramo lineal al tiempo de formación de dímeros está perfectamente justificada, lo que valida los resultados obtenidos en la sección anterior. Por el contrario, cuando los sistemas presentan potenciales superficiales muy distintos, parece encontrarse una dependencia de la cinética de heteroagregación con la concentración de partículas en el medio.

Por último, para cerrar el capítulo, recordemos los temas que se han tratado. En primer lugar se revisaron los conceptos fundamentales de dispersión de luz, con especial atención a la dispersión estática. Posteriormente se presentaron los sistemas coloidales a utilizar, presentando ambos la característica de que su carga superficial puede ser variada. Además se mostraron las modificaciones que se han realizado en el dispositivo de medida.

En las secciones siguientes se han presentado los resultados experimentales de la cinética inicial de heteroagregación controlada por carga. En primer lugar nos preocupamos del efecto de los potenciales superficiales sobre la cinética de agregación en condiciones donde únicamente la heteroagregación podía ocurrir. Aquí vimos que la agregación es más rápida cuando el sistema menos cargado se encuentra en exceso. Por contra, cuando éste está en minoría, la agregación se ralentiza, llegando incluso a detenerse. Estos resultados no han podido ser explicados por la teoría de cinética de heteroagregación HHF.

A continuación se estudió el efecto de la concentración iónica en el medio sobre la agregación. Se encontró que a baja concentración de sal las heteroagregaciones son tremendamente rápidas cuando ambos sistemas tienen igual carga (en valor absoluto). Además, según lo esperado, la agregación a alta concentración de sal ocurre a la misma velocidad que la difusiva. Trabajando en condiciones en las que los sistemas tienen cargas muy distintas, fue posible detectar la presencia de una interacción remanente eléctrica a alta concentración de sal. Ésta es correctamente predicha por los potenciales eléctricos derivados en el primer capítulo, especialmente por el que considera carga superficial constante.

Por último, se han presentado medidas de la cinética inicial de agregación con las que ha sido posible obtener la constante de formación de dímeros. Así, se ha comprobado que los valores de ésta, obtenidos extrapolando la curva de intensidad, son correctos en el caso de igualdad de potenciales superficiales. En cambio, cuando los potenciales superficiales eran muy diferentes se ha detectado una dependencia de la cinética con el número de partículas.

Capítulo 3

Simulación mediante Dinámica Browniana de Procesos de Agregación Dominados por Atracción Electroestática.

- 3.1. Técnicas de Simulación de Agregación en Sistemas Mesoscópicos.
- 3.2. Simulación Browniana de Procesos Partícula-Partícula: Régimen ALA.
- 3.3. Simulaciones de Sistemas Multipartículas.
 - 3.3.1. El Problema Hidrodinámico.
 - 3.3.2. Cinética de Agregación Difusiva.
- 3.4. Efecto de la Proporción de Partículas en Heteroagregación.
 - 3.4.1. Cinética Inicial de Heteroagregación.
 - Efecto del Potencial Superficial en la Cinética de Agregación.
 - Cinética Inicial de Heteroagregación Extendida.
 - 3.4.2. Comparación con los Experimentos: Efecto del Potencial de Interacción.
- 3.5. Efecto de κ sobre la Cinética de Agregación.
 - 3.5.1. Sistema con Potenciales Superficiales Similares.
 - 3.5.2. Agregación con Potenciales Superficiales Diferentes.

Los resultados experimentales presentados en el capítulo anterior requieren su estudio y comparación con las predicciones teóricas. Esa comparación se presentará en este capítulo, aunque no de una forma directa. Para llevar a cabo esta comparación simularemos el comportamiento dinámico del sistema, prestando atención a los procesos de agregación. En la simulación las entradas son la descripción de la difusión y el potencial de interacción. Nótese que, trabajando de esta forma, pretendemos obtener resultados de cinética de agregación sin hacer uso de ninguna teoría de agregación.

La primera sección del presente capítulo irá dedicada a describir el método de simulación que usaremos, tras justificar debidamente por qué utilizamos éste y no otro de los disponibles. Posteriormente presentaremos resultados obtenidos con este modelo para un sistema compuesto únicamente por dos partículas, lo que nos permitirá estudiar el efecto del alcance de la interacción. Algunos de los resultados que se obtienen con este sistema plantearán cuestiones que no serán resueltas hasta el capítulo siguiente.

Tras estudiar el sistema compuesto por dos partículas comenzaremos a trabajar con un sistema que típicamente contendrá 2000 partículas. Para comenzar se estudiarán los detalles técnicos de la simulación, donde debemos llegar a un compromiso entre el tiempo de computación y la cercanía a las condiciones experimentales. Se prestará atención especial a los efectos hidrodinámicos en el sistema, tanto la interacción hidrodinámica como los coeficientes de difusión de los agregados, que ya no pueden calcularse mediante la relación de Einstein-Stokes.

Con este modelo de simulación estudiaremos la agregación en sistemas sin interacción, y compararemos con los resultados teóricos y experimentales. Posteriormente incluiremos la interacción entre las partículas y nos centraremos en la cinética inicial, para comparar los resultados que obtengamos con los que se presentaron en la sección anterior. Una vez validado el modelo difusivo, la causa de las discrepancias entre los resultados experimentales y simulados deben buscarse en el potencial de interacción, pues es la única diferencia respecto a la agregación difusiva.

3.1 TÉCNICAS DE SIMULACIÓN DE AGREGACIÓN EN SISTEMAS MESOSCÓPICOS

El trabajo pionero de simulación de agregación en sistemas coloidales fue realizado por Witten y Sander [58] y data de principios de los años 80. En él se utiliza un modelo de simulación conocido como DLA (del inglés *Diffusion Limited Aggregation*) en el que se simula el crecimiento de un agregado mediante adición de partículas individuales, que

realizan un movimiento Browniano en un espacio donde las posiciones están discretizadas. La adición de una nueva partícula al agregado se considera cuando ésta se sitúa en una posición adyacente al agregado. De esta forma se puede estudiar la estructura final del agregado, pero no se obtiene ninguna información sobre la cinética de agregación.

Los resultados que se obtuvieron presentaban diferencias con los resultados experimentales. Tal diferencia se atribuyó a la falta de realismo de la simulación, ya que en ella el crecimiento del agregado se realiza partícula a partícula. Por contra, en una experiencia de agregación real, cada agregado crece por colisión con otros, siendo éstos de cualquier tamaño, y no sólo partículas individuales. El modelo de simulación que corrige este efecto fue desarrollado por Meakin [59] y se conoce con el nombre genérico de CCA (*Cluster-Cluster Aggregation*). En él, se consideran un gran número de partículas en una caja, con condiciones periódicas o de escalón infinito en las paredes, moviéndose cada agregado con un coeficiente de difusión que depende de su masa. El modelo CCA, que permitía el estudio de agregaciones difusivas, pasó a llamarse DLCA, para incluir el término *difusivo* en el nombre. Este modelo permite el estudio de la estructura de los agregados, pero además es posible obtener información sobre el comportamiento dinámico del sistema, aunque no de los instantes iniciales [60].

El espacio donde se lleva a cabo la simulación está dividido en celdas de igual tamaño que las partículas. Cada celda puede encontrarse llena, si hay una partícula en ella, o vacía si no hay partícula. Además la posición de las partículas está restringida al centro de cada celda, por lo que cada movimiento siempre tiene la misma amplitud, e igual al tamaño de la celda. El carácter aleatorio del movimiento Browniano se introduce en la dirección del paso (que también se encuentra discretizada) y la posibilidad de no realizar movimiento. Estas simulaciones se refieren en la literatura como *lattice simulations*.

Posteriormente se desarrolló un modelo basado en el CCA para estudiar el comportamiento del sistema en agregaciones más lentas que la difusiva [61]. La interacción repulsiva, causante de la ralentización de la agregación, se simuló reduciéndola al instante del contacto entre las partículas. Cuando dos partículas o agregados ocupan celdas adyacentes, la agregación no es segura, como ocurre en la DLCA, sino que se introduce una probabilidad de agregación (*sticking probability*). Cuando esta probabilidad es igual a uno, el modelo se reduce al DLCA, mientras que cuando es menor que uno, se simula una agregación más lenta. En contraposición al modelo DLCA, éste se denomina mediante las siglas RLCA (*Reaction Limited Cluster Aggregation*), indicando que el control de la agregación se debe a la interacción repulsiva.

Por otra parte, se han realizado algunas simulaciones de agregación en sistemas compuestos por distintos tipos de partículas. De particular interés para nosotros son los trabajos realizados por Stoll y Pefferkon [62, 63], donde se estudia la agregación en un sistema

compuesto por partículas de signos opuestos. La agregación es simulada introduciendo una probabilidad de agregación para cada reacción posible. De esta forma, las reacciones entre partículas de igual signo tienen una probabilidad de agregación nula, mientras que la reacción entre partículas de signos opuestos tienen probabilidad igual a la unidad. Sin embargo, en ninguno de sus trabajos se presentan resultados sobre cinética a tiempos cortos con los que comparar nuestros resultados experimentales. En cualquier caso, el modelo utilizado no incluye la interacción atractiva, por lo que no puede describir las reacciones más rápidas que las difusivas que se obtuvieron experimentalmente. Así pues, no es éste el modelo a utilizar para la comparación con los experimentos.

Mediante estas simulaciones, como ya se ha dicho, es posible estudiar la estructura de los agregados que se forman, así como el escalado dinámico del sistema [60]. Éste último se obtiene en los estados avanzados de la agregación y está relacionado con la función $f_\lambda(x)$ presentada en el primer capítulo, cuando estudiamos la cinética de agregación mediante un núcleo homogéneo, expresión (1.153). Sin embargo, los instantes iniciales de la agregación no pueden ser estudiados, principalmente a causa de no describir el tiempo físicamente. La única información temporal entra al sistema mediante la difusión, pero ésta se realiza con saltos discretos, introduciéndose errores en la descripción del movimiento Browniano. A pesar de todo, si la magnitud a estudiar se obtiene a tiempos largos, bien sea la estructura de los agregados o el comportamiento dinámico, estos efectos tendrán poca importancia.

En este punto es interesante el comentario de Lach-hab *et al.* [64] sobre el trabajo de van Garderen *et al.* [65]. En este último, todos los agregados tienen igual probabilidad de moverse, lo que implica igual coeficiente de difusión para todos ellos. Puesto que esto no es correcto (ya que cuanto mayor es una partícula, menor es su coeficiente de difusión) el tiempo transcurre más rápidamente cuanto mayor es el agregado. Así pues, además de los errores en la descripción del tiempo cuando éste es pequeño, que comentamos anteriormente, hay que describir el sistema correctamente, para no introducir más errores.

Puesto que nosotros queremos comparar con los resultados experimentales que se han presentado en el capítulo precedente, necesitamos un modelo de simulación que describa la evolución temporal del sistema a tiempos cortos. Además, es importante tener en cuenta la interacción entre partículas, ya que ésta es responsable de muchos efectos encontrados experimentalmente. Como ya se discutió, la interacción atractiva no puede ser modelada mediante una probabilidad de agregación, pues en tal caso no se obtendrían velocidades de agregación superiores a la difusiva. Por tanto, necesitamos hacer simulaciones *off lattice*, esto es, sin tener el paso discretizado, para describir los instantes iniciales correctamente, y la interacción debe ser tenida en cuenta en la trayectoria que siguen las partículas, y no sólo en el momento de contacto. Estas características las reúne la simulación de Dinámica Browniana, conocida como BD, del inglés *Brownian Dynamics* [66].

Las simulaciones BD se basan en una descripción realista de la trayectoria de la partícula, mediante una densidad de probabilidad. Cada paso del camino Browniano descrito por una partícula se calcula de acuerdo con esta densidad de probabilidad, en la que, como vimos en el primer capítulo, se pueden tener en cuenta tanto la difusión como la acción de fuerzas externas. Así pues, la trayectoria Browniana que describen las partículas está influida por la interacción con otras partículas. Sin embargo, puesto que la fuerza externa que se consideró era constante, mientras que la interacción entre partículas depende de la distancia que las separa, el modelo impone una restricción técnica: el paso temporal debe ser pequeño, para que la fuerza de interacción pueda ser considerada constante durante el mismo, pero también debe ser suficientemente grande como para encontrarse en la escala difusiva.

El origen de las simulaciones BD debe buscarse en las simulaciones de dinámica molecular [66]. Así, el primer trabajo en que se presentaron fue realizado por Ermak [67], donde se estudiaba la interacción de una partícula con los iones que forman su doble capa. La diferencia entre las simulaciones de dinámica browniana y las de dinámica molecular reside en el hecho de que en esta última el fluido no se considera como un medio continuo, sino que se estudia cada molécula que lo compone por separado. Para ello debemos irnos a una escala temporal inferior a la de Fokker-Planck, mientras que los fenómenos que queremos estudiar (agregaciones coloidales) ocurren a una escala temporal del orden de los segundos (como vimos en el capítulo anterior). Por tanto, el tiempo de computación que se requeriría para simular un proceso de agregación en sistemas mesoscópicos mediante dinámica molecular hace inviable este método, aunque éste sería el tratamiento más riguroso.

Las simulaciones BD se han empleado en campos diversos, que pueden agruparse en varios tipos. El primero de ellos está compuesto por sistemas donde las interacciones controlan el comportamiento del sistema, como en colectores o deposición de partículas mediante alguna interacción de largo alcance [66, 68, 69]. Por otra parte, en otros estudios se busca alguna propiedad temporal de los sistemas, como puede ser el comportamiento reológico de geles formados por agregación de partículas simples. Éste se estudia aplicando un esfuerzo sinusoidal en el tiempo y estudiando la respuesta del gel [70, 71, 72]. En relación con esta línea, es interesante destacar la ventaja que presentan las simulaciones BD al representar una fracción de volumen realista. En las simulaciones basadas en celdas, *lattice simulations*, dado que las partículas se suponen de igual forma que la celda, la fracción de volumen no es correctamente interpretada, no coincidiendo con la experimental [64]. Este problema es especialmente grave a altas fracciones de volumen, necesarias para formar un gel. Así pues, se han empleado simulaciones BD para estudiar el efecto de la fracción de volumen sobre la estructura final de los agregados o del gel [73, 74, 75].

Además de en procesos de agregación, las simulaciones BD han sido empleadas en estudios de propiedades estáticas de sistemas mesoscópicos, como pueden ser la estructura del sistema bajo la acción de fuerzas de interacción de largo alcance e hidrodinámicas [76, 77].

Los resultados presentados en este capítulo se han obtenido mediante programas realizados en lenguaje FORTRAN 90. Los pasos del camino Browniano han sido calculados utilizando la expresión (1.39), tomando el tiempo igual al intervalo temporal de cada paso, Δt . Para obtener números aleatorios dados por una distribución normal se ha empleado el algoritmo de Box-Muller [57, 78]. La ejecución de los códigos se ha llevado a cabo en diferentes estaciones de trabajo, que se encuentran en el Servicio de Informática de la Universidad de Almería.

3.2 SIMULACIÓN BROWNIANA DE PROCESOS PARTICULA-PARTÍCULA: RÉGIMEN ALA

En esta sección vamos a presentar resultados obtenidos con simulaciones BD, centrándonos especialmente en la cinética inicial de agregación, esto es, en la formación de dímeros. Para ello vamos a considerar un sistema compuesto únicamente por dos partículas. Mediante este sistema podremos estudiar el efecto que tiene la interacción en la formación de dímeros tanto en homo como en heteroagregación. Sin embargo, no podremos ver los efectos de la fracción relativa de partículas, o algún otro que se deba a la presencia de otras partículas. Por tanto, sólo será posible emplear este método para comparar con los resultados que se presentaron en el capítulo anterior con los dos sistemas a igual potencial superficial, donde podemos asegurar que las constantes presentadas son justamente las constantes de formación de dímeros [79, 80].

Así pues, nuestro sistema está compuesto por dos partículas, que se sitúan inicialmente a una distancia dada. Por medio de la densidad de probabilidad de cada partícula, debe realizarse un movimiento aleatorio de cada una de ellas. Sin embargo, en la práctica los dos pasos aleatorios se suman y tan sólo se mueve una de las partículas, mientras que la otra permanece fija. Los radios de las partículas, que se tienen en cuenta en el coeficiente de difusión de las mismas, han sido escogidos ambos iguales a 100 nm, similares a los experimentales. Para modelar la interacción entre partículas, las fuerzas se han derivado del potencial propuesto por la teoría HHF [2], donde recordemos que se considera potencial superficial constante.

Con este método, no podremos calcular la constante cinética de formación de dímeros, puesto que ésta tan sólo se encuentra definida para un sistema con infinitas partículas

(como vimos en el primer capítulo). Sin embargo, sí podemos calcular la probabilidad de que las dos partículas choquen y formen un dímero. Llamaremos a esta probabilidad *probabilidad de encuentro* y la calcularemos simplemente repitiendo la simulación y dividiendo el número de choques que se han producido entre el número total de simulaciones. Es interesante en este punto establecer las diferencias entre esta probabilidad y la constante cinética. La constante cinética debe interpretarse como el promedio sobre el número de pares de partículas de la probabilidad de que ocurra un choque por unidad de tiempo y de choque (de pares de partículas). Sin embargo, la probabilidad de encuentro es el promedio de esta misma cantidad sobre el tiempo. Así pues, no podremos obtener una de la otra, por tratarse de un problema inverso.

La primera comprobación que debemos hacer es el efecto del paso temporal sobre la probabilidad de encuentro. Para ello estudiaremos el número de choques que se producen en un tiempo menor que uno dado. En la figura 3.1 se presenta la frecuencia acumulada de choque frente al tiempo, normalizada con el número total de veces que se realizó la simulación, para diferentes valores del paso temporal. En estas simulaciones no se consideró interacción entre las partículas, por lo que el proceso es puramente difusivo. La distancia inicial a la que se sitúan las partículas es siempre de 500 nm, y la simulación se repitió para cada uno de los pasos temporales 5000 veces.

En la figura podemos apreciar dos hechos importantes. El primero de ellos es que en todos los casos alcanza un plateau de aproximadamente el mismo valor. Este plateau debe ser interpretado como que las partículas se encuentran en el primer segundo o bien se separan y no colisionan a tiempos grandes. Así pues podemos establecer un límite superior en el tiempo, t_{inf} , pasado el cual, podemos "asegurar" que las partículas no van a colisionar. El segundo aspecto de interés es el efecto del paso temporal en esta curva. Podemos ver que conforme aumenta el valor de Δt el plateau se alcanza más tarde, indicando que la partícula tiene más probabilidad de volver, aunque puede haberse separado bastante. Ésto es lo esperado si consideramos que al ser el paso temporal mayor, el paso espacial será también mayor. A pesar de eso, el valor límite que se alcanza es similar en todos los casos, por lo que podemos utilizar cualquiera de los pasos para realizar este estudio. Sin embargo, cuando exista interacción entre las partículas es conveniente que el paso sea pequeño, por lo que hemos optado por $\Delta t = 10^{-4} s$ y $t_{inf} = 2 s$. Con estos datos, podemos calcular el desplazamiento cuadrático medio con la ecuación (1.35), obteniéndose un valor del orden de los 30 nm. Así pues, los desplazamientos serán en su mayoría inferiores a este valor, aunque también pueden ser mayores.

Una vez que ya tenemos fijadas las condiciones de la simulación vamos a introducir la interacción entre partículas. Comenzaremos por una interacción repulsiva, esto es, las dos

Figura 3.1: *Frecuencia acumulada del número de choques respecto al tiempo para distintos valores de Δt . Condiciones indicadas en el texto.*

partículas con igual potencial superficial, lo que equivale a un proceso de homoagregación. En la gráfica 3.2 se representa la probabilidad de encuentro, n_{eff}/n_{tot} , frente a la distancia inicial a la que se sitúan las partículas, para diferentes valores de κa . Recordemos que κ^{-1} era una medida del alcance del potencial. Así, para bajos valores de κ el alcance del potencial es grande, y se reduce a medida que crece κ . Se presentan además en la figura los valores correspondientes a ausencia de interacción repulsiva, que corresponden con la agregación difusiva.

En esta figura observamos que para cada valor de κa la probabilidad de encuentro decrece conforme aumenta la distancia de separación inicial de las partículas, como es lógico. Para el valor más bajo de κa , el proceso está totalmente dominado por la interacción repulsiva, evitando que se produzca algún encuentro. Esta situación se corresponde

Figura 3.2: Probabilidad de encuentro frente a la separación inicial de las partículas, para diferentes valores de κa . $\Psi_{01} = \Psi_{02} = 15 \text{ mV}$.

experimentalmente con un sistema estable. Si aumentamos κ , la interacción es apantallada y la difusión influye cada vez más en el comportamiento del sistema. Si κ llega a un determinado valor ($\kappa = 10^9 \text{ m}^{-1}$ en la figura), las fuerzas repulsivas han sido suficientemente apantalladas, con lo que el proceso es completamente difusivo y la agregación se produce en el régimen DLA.

Si en lugar de poner igual potencial superficial en ambas partículas, cambiamos el signo de uno de ellos, obtendremos una interacción atractiva, y una situación que es similar a la que teníamos experimentalmente en el capítulo anterior. Este caso es estudiado en la figura 3.3. De nuevo presentamos la probabilidad de encuentro frente a la distancia inicial a la que se encuentran las partículas. A diferencia del caso anterior, la interacción atractiva es apantallada aquí al aumentar el valor de κ . Así pues, en este caso la probabilidad de encuentro a bajo κ es superior que la difusiva, disminuyendo a medida que crece κ , hasta llegar al valor difusivo.

En la figura 3.3 vemos un hecho importante. Para valores bajos de κ , existe un valor crítico de la distancia inicial, por debajo del cual podemos asegurar que se producirá

Figura 3.3: Probabilidad de encuentro frente a la separación inicial de las partículas, para diferentes valores de κ . $\Psi_{01} = -\Psi_{02} = 15 mV$.

el encuentro de las partículas. Esta distancia se muestra en la figura para dos valores de κa , donde podemos ver además que cuanto más bajo es éste parámetro, mayor es la distancia crítica. En el límite $\kappa \rightarrow 0$ ésta tenderá a infinito y la agregación estará dominada por la atracción. Podemos decir entonces que la agregación se produce en un nuevo régimen, que denominaremos ALA (*Attraction Limited Aggregation*) [79]. Según apreciamos si comparamos las figuras 3.2 y 3.3, este régimen es completamente opuesto a la RLA, situándose la DLA en una situación intermedia.

Podemos comprobar experimentalmente este nuevo régimen, si salvamos la diferencia entre la probabilidad de encuentro y constante cinética de formación de dímeros. Para esta comparación, es interesante estudiar la probabilidad de encuentro frente a κ , y no frente a la distancia inicial que separa las partículas, ya que ésta no es accesible experimentalmente. En la gráfica 3.4 se presenta este estudio, y como esperábamos, a bajo κ la probabilidad de encuentro tiende a cero cuando la interacción es repulsiva, y se acerca a uno para la interacción atractiva. Conforme aumenta κ ambos casos se acercan al valor difusivo, en el caso de homoagregación por debajo mientras que para la heteroagregación los valores de la probabilidad de encuentro son siempre mayores que el difusivo. En esta gráfica se

presentan los resultados para dos sistemas con potenciales superficiales distintos, con lo que podemos concluir que este comportamiento es fruto de la interacción, y no de los valores específicos de ésta.

Figura 3.4: *Probabilidad de encuentro frente a κa para interacciones atractivas y repulsivas, para dos valores de los potenciales superficiales.*

Esta figura puede compararse cualitativa y directamente con los resultados experimentales que se obtuvieron cuando trabajamos con ambos sistemas con iguales potenciales superficiales, figura 2.19. La similitud entre ambas figuras es notoria. A baja concentración de sal, bajo κ , ambas figuras muestran que la heteroagregación es tremendamente más rápida que la agregación difusiva, mientras que la homoagregación no se produce. Cuando la concentración iónica crece, ambos casos se acercan a las agregaciones difusivas, haciéndolo más rápidamente la heteroagregación.

Por tanto, hemos comprobado que la posible existencia de un nuevo régimen de agregación, ALA, es también detectada experimentalmente. En el capítulo siguiente, estudiaremos las características de este régimen y veremos si realmente es un *nuevo régimen de agregación*.

Utilizando este método de simulación podemos estudiar por separado las reacciones superiores, empezando por la formación de un trímero. Sin embargo, como hemos visto,

este método no nos proporciona un valor de la constante cinética sino una tendencia cualitativa. Además estas reacciones no son accesibles experimentalmente, por lo que no podremos comparar con ellas. En cualquier caso, se podría plantear la posibilidad de seguir el crecimiento del agregado para estudiar la estructura final del mismo, pero como se discutió en la sección anterior, la estructura de los agregados no se obtiene correctamente por un modelo partícula-agregado, siendo necesario recurrir a un modelo de crecimiento agregado-agregado (CCA).

3.3 SIMULACIONES DE SISTEMAS MULTIPARTÍCULAS

En esta sección se presentarán simulaciones de sistemas compuestos por muchas partículas. A diferencia del método partícula-partícula expuesto anteriormente, con las simulaciones multipartículas será posible obtener la constante cinética de formación de dímeros, así como otras propiedades de interés, como se verá en el capítulo siguiente.

La base del método es esencialmente la misma que en las simulaciones anteriores, cada partícula realiza un movimiento Browniano de acuerdo con la distribución de probabilidad dada por la expresión (1.39). En este caso el sistema estará compuesto por un gran número de partículas encerradas en una caja con condiciones de escalón infinito en las paredes de la caja. En muchos trabajos en la literatura [60, 66], se han considerado condiciones periódicas en este tipo de simulaciones. Sin embargo, estas condiciones de frontera son útiles cuando buscamos formación de geles, que recordemos que se definen como un agregado infinitamente grande. En simulación, esta propiedad se obtiene gracias a la periodicidad de las paredes. Puesto que nosotros no buscamos llegar a la formación de un gel, no necesitamos imponer condiciones periódicas. Además, éstas implican una mayor dificultad en el movimiento de los agregados, por lo que se decidió utilizar condiciones de escalón infinito en las paredes. Las condiciones iniciales del sistema, esto es, la posición inicial de las partículas, se toma aleatoriamente cada vez que comienza una simulación, con la única restricción de que las partículas no pueden superponerse ni tocarse, es decir, condiciones iniciales de monodispersidad.

Un problema interesante se presenta en el movimiento de los agregados. Las densidades de probabilidad derivadas en el primer capítulo dependían de la morfología de la partícula mediante el coeficiente de difusión. Sin embargo, el coeficiente de difusión sólo es conocido exactamente en muy pocos casos, entre ellos el de la esfera. Para un agregado de esferas, no es posible calcular analíticamente el coeficiente de difusión por encima del dímero, siendo

necesario recurrir a técnicas numéricas [81], o bien aplicar teorías de macromoléculas en solución [82], que implican aproximaciones, si bien simplifican el cálculo. En cuanto a los dímeros, su hidrodinámica puede ser resuelta exactamente [83, 84], y en esta sección se estudiará cómo afecta la descripción errónea de su coeficiente de difusión, para entender los efectos de las aproximaciones en los agregados mayores.

La solución más utilizada en la literatura es usar una expresión para el coeficiente de difusión similar a la de Einstein-Stokes, con la salvedad de utilizar un radio *hidrodinámico* en lugar del radio de la partícula, que según cálculos teóricos debe ser proporcional al radio de giro del agregado [60, 85]. A este respecto es interesante el trabajo experimental de Wiltzius [86], donde concluye que este radio hidrodinámico es efectivamente proporcional al radio de giro del agregado, pero la constante de proporcionalidad oscila entre 0.7 obtenido experimentalmente y 1.3 que se obtiene teóricamente. Aquí utilizaremos esta opción para describir el movimiento Browniano de los agregados, aunque se estudiará el efecto que tiene una aproximación errónea de su coeficiente de difusión.

Además de al movimiento de los agregados, la interacción de las partículas con el fluido afecta de otro modo crucial a los procesos de agregación. Ya en el primer capítulo vimos que las partículas podían interactuar por medio del fluido en lo que se conoce como interacción hidrodinámica. Aunque esta interacción puede ser calculada para el caso de dos esferas [9, 87] e introducida en las simulaciones BD, no es posible su cálculo entre agregados. Por lo tanto, se ha decidido no incluir ningún tipo de interacción hidrodinámica entre partículas o agregados.

Otro aspecto a considerar antes de desarrollar las simulaciones es la rotación de los agregados. Así como éstos describen un movimiento translacional Browniano, también pueden rotar. La rotación de partículas esféricas se describe mediante un coeficiente de difusión rotacional que viene dado por [9, 31]:

$$D_0^R = \frac{k_B T}{8\pi\eta_0 a^3} \quad [D_0^R] = s^{-1} \quad (3.1)$$

Es importante notar en esta expresión que este coeficiente de difusión rotacional está definido sobre ángulo sólido. Así, el desplazamiento en la superficie de la partícula tiene una dependencia con a^{-1} , y no a^{-3} . Para agregados, puede aplicarse el mismo coeficiente de difusión substituyendo de nuevo el radio de la partícula por un radio hidrodinámico rotacional del agregado. Sin embargo, en nuestro caso, dado que pretendemos estudiar la cinética, con especial atención en los instantes iniciales, no incluiremos ninguna rotación. La causa es que el sistema parte de un estado estadísticamente homogéneo debido a la gran cantidad de partículas, para volverse más heterogéneo conforme disminuye el número

de agregados en el sistema. Por lo tanto, para estudiar las características del sistema en los instantes iniciales, la rotación no tendrá efectos significativos. En cambio es de esperar que en los instantes finales, cuando la estructura de los agregados se forma finalmente sí sea importante su inclusión. Sin embargo esto no es así, y simulaciones sin rotación reproducen los resultados experimentales [60]. Algunos autores piensan que debe existir otro efecto que anule la rotación o que debe ser tenido en cuenta también, para que descunte los efectos de ésta [88].

Por último, antes de comenzar a estudiar los resultados, es interesante mostrar el método que se ha utilizado para detectar la agregación de dos partículas. Aunque el espacio en que se mueven las partículas es continuo, y no se encuentra dividido en celdas, se ha superpuesto una *cuadrícula* en tres dimensiones, con el tamaño ajustado para que en una celda sólo entre una partícula. De esta forma, tenemos localizada cada partícula en una determinada celda, por lo que para buscar choques sólo debemos rastrear en las celdas vecinas, y no en todo el espacio. Esto permite un gran ahorro en tiempo, pero obliga a consumir gran cantidad de memoria del computador para guardar la información de una cuadrícula tan grande. Pagando este precio, estamos consiguiendo que el tiempo de computación crezca linealmente con el número total de partículas y no con el cuadrado del mismo, como ocurriría si hubiera que buscar colisiones de una partícula con todas las demás.

En base a los estudios presentados en la sección anterior, para las simulaciones de sistemas con muchas partículas tomaremos el paso temporal igual al anterior, esto es $\Delta t = 10^{-4} s$. En cuanto al número de partículas en el sistema, es importante decidirlo correctamente, pues recordemos que nuestro sistema es cerrado. En la gráfica 3.5 se presenta la evolución de las distintas especies que se van formando en la agregación frente al tiempo para varios números de partículas. Se presentan las evoluciones normalizadas de los monómeros, dímeros y trímeros, así como la del número total de agregados. En todos los casos, la fracción de volumen es de $\phi = 10^{-3}$. Para facilitar el estudio no se han considerado interacciones entre partículas, por lo que la agregación es difusiva.

El primer hecho que debemos destacar al observar esta gráfica es la similitud cualitativa con las predicciones teóricas mostradas en las figuras 1.14, 1.15 y 1.16. En esta figura podemos ver que no hay un efecto claro causado por la diferente cantidad inicial de partículas. Las tres curvas para cada una de las especies representadas se entrecruzan constantemente sin mostrar ninguna tendencia, lo que nos indica que las variaciones que se aprecian son puramente aleatorias. Así pues, podemos simular un sistema de 2000 partículas tanto con dos de 1000 y sumar los agregados como con uno de 2000. Esto nos permitirá simular sistemas muy grandes, con lo que el ruido estadístico decrecerá, mediante sistemas más pequeños, con la disminución en el consumo de memoria de computación.

Figura 3.5: *Evolución temporal normalizada de monómeros, dímeros y trímeros y del número total de agregados frente al tiempo, para distinto número de partículas. Agregación difusiva. $\phi = 10^{-3}$.*

La siguiente magnitud cuyo efecto en la cinética debe ser investigado, es la fracción de volumen. En la figuras 3.6 y 3.7 se presentan las mismas magnitudes que en la anterior para distintas fracciones de volumen. Es necesario explicar, antes de interpretar las figuras, que el tiempo ha sido normalizado en todos los casos al tiempo correspondiente al caso $\phi = 10^{-3}$. En la primera de ellas se muestran fracciones de volumen mayores que 10^{-3} , mientras que en la segunda se estudian las menores. Las agregaciones son de nuevo difusivas, y el número inicial de partículas considerado ha sido en todos los casos de 4000, mediante cuatro sistemas de 1000 partículas.

En la figura 3.6, donde se estudian las fracciones de volumen más altas, vemos que existe una clara influencia de la misma sobre la agregación. Así, para $\phi = 10^{-2}$ la evolución de los monómeros es diferente a los otros dos casos estudiados. Tanto para los dímeros como para los trímeros, podemos ver un desplazamiento de los picos hacia tiempos menores, hecho que también se puede detectar entre $\phi = 2.5 \cdot 10^{-3}$ y $\phi = 10^{-3}$. Esta diferencia se puede apreciar de forma global en la evolución del número total de agregados, que disminuye más rápidamente cuanto mayor es la fracción de volumen. Así pues, estamos observando

Figura 3.6: *Evolución temporal normalizada de monómeros, dímeros y trímeros y del número total de agregados frente al tiempo, para fracciones de volumen mayores de 10^{-3} . Agregación difusiva.*

una aceleración de la cinética debida a la fracción de volumen. Este comportamiento no es predicho por las teorías de agregación que vimos en el primer capítulo, aunque allí quedó claro que todas ellas se habían desarrollado bajo el supuesto de sistemas diluidos, lo que implicaba reacciones a dos cuerpos. Al aumentar la fracción de volumen estamos propiciando los encuentros de tres cuerpos, que no son recogidos en la teoría, y que causan un consumo mayor de agregados.

Para comprobar si efectivamente ésta es la causa de la modificación en la cinética, podemos bajar la fracción de volumen y ver si el efecto desaparece. Éso es lo que se estudia en la figura 3.7. Las fracciones de volumen representadas aquí son un orden de magnitud inferior a las de la figura anterior. Es necesario comentar que al bajar la fracción de volumen, el tiempo de computación crece inversamente, por lo que no se consideró bajar aún más la fracción de volumen a estudiar.

En esta figura podemos apreciar que el efecto sigue apareciendo, aunque es menos importante que en la figura anterior. De hecho la curva de evolución de los monómeros

Figura 3.7: *Evolución temporal normalizada de monómeros, dímeros y trímeros y del número total de agregados frente al tiempo, para fracciones de volumen menores de 10^{-3} . Agregación difusiva.*

no muestra una tendencia clara, así como la de los dímeros después del máximo. Donde sí podemos encontrar la variación de la cinética es en la evolución del número total de agregados, aunque el efecto de la fracción de volumen es mucho menor que en la figura anterior. Así pues, podemos concluir que el efecto de la fracción de volumen sobre la cinética de agregación sólo se muestra a alta concentración de partículas, indicándose su posible origen en la presencia de choques a tres cuerpos.

A la vista de estos resultados, hemos optado por realizar las simulaciones a una fracción de volumen de 10^{-3} , donde los efectos de alta concentración de partículas han desaparecido. Podríamos reducir aún más la fracción de volumen de trabajo, para asegurarnos no encontrar este tipo de efectos, pero como se verá este valor es suficiente y bajar más implica un mayor consumo de tiempo de computación. Por último, es interesante comentar que nos encontramos muy por debajo de las fracciones de volumen utilizadas en la literatura [73, 74], aunque en esos trabajos no se estudió la cinética de agregación, pero muy por encima de la fracción de volumen de las experiencias que se presentaron en el capítulo anterior (que era de $\approx 2 \cdot 10^{-5}$).

3.3.1 EL PROBLEMA HIDRODINÁMICO

En la primera parte de esta sección se han presentado someramente los problemas que se derivan de la interacción de las partículas y agregados con el fluido. Esencialmente esos problemas se pueden dividir en dos. El primero de ellos consistía en calcular el coeficiente de difusión de un agregado, para lo que es necesario calcular su coeficiente de fricción. Por otra parte, encontramos que es importante incluir la interacción hidrodinámica entre los distintos agregados en el sistema. Ésta puede ser incluida entre partículas, pero aumenta el tiempo de computación una cantidad del orden del número de partículas en el sistema [66]. Además, la interacción hidrodinámica entre agregados de esferas no es resoluble analíticamente, por lo que no será incluida ni entre agregados ni entre partículas. En cuanto al cálculo del coeficiente de difusión de los agregados, la solución más plausible es utilizar el radio de giro como radio hidrodinámico.

En este apartado prestaremos atención a esta aproximación. Se presentarán algunas aproximaciones que permitirán calcular de forma más exacta el coeficiente de difusión de los agregados. Estudiaremos el efecto que sobre la agregación tiene la descripción incorrecta del coeficiente de difusión de los agregados. La principal aproximación que se hace al calcularlo mediante el radio de giro es olvidar su carácter tensorial, con lo que desaparecen las direcciones propias del movimiento. En esta sección presentaremos simulaciones de agregaciones en sistemas donde los dímeros se mueven con un coeficiente exacto, lo que nos permitirá estudiar el efecto de una descripción errónea de los coeficientes de difusión de los agregados.

En las primeras simulaciones que se realizaron, el coeficiente de difusión de un agregado de n esferas se modeló mediante una expresión del tipo [60]:

$$D_n = D_1 n^\gamma \quad (3.2)$$

siendo D_1 el coeficiente de difusión de una esfera y γ un exponente que controla la difusión. Dada la estructura fractal de los agregados, es posible demostrar que la aproximación $R_h = R_g$ se corresponde con el caso $\gamma \approx 0.55$ para agregaciones difusivas. Nótese que $\gamma = 0$ implica que todos los agregados tengan el mismo coeficiente de difusión. Por otra parte, si γ es positivo, los agregados mayores difundirán más rápidamente que los pequeños. Ambas situaciones son irreales, y es de esperar que aceleren la agregación. En el límite $\gamma \rightarrow -\infty$ la movilidad de los agregados grandes será nula, y la reacción se parará tan pronto como desaparezcan los monómeros.

En la figura 3.8 se presentan las evoluciones de monómeros, dímeros y trímeros para distintos valores del exponente γ . Podemos ver en esta figura que el efecto de γ se muestra

a tiempos grandes y es justamente el que se había discutido anteriormente. Para γ positivo encontramos una agregación muy rápida, donde las especies estudiadas casi han desaparecido al final de la simulación y el número total de agregados es sólo un 2.5% de la cantidad inicial de partículas. Por otra parte, el caso $\gamma = -2$ es también interesante. Vemos ahí que la cantidad de monómeros ha caído por debajo de la de dímeros o trímeros, ya que estos agregados tienen una difusividad muy pequeña, y por tanto su ritmo de desaparición es pequeño.

Figura 3.8: *Evolución temporal de monómeros, dímeros y trímeros y del número total de agregados frente al tiempo, para distintos valores del exponente hidrodinámico γ . Agregación difusiva.*

Así pues, vemos que es necesario tratar correctamente el comportamiento hidrodinámico de los agregados, pues una mala descripción puede causar efectos en la cinética de agregación. Sin embargo la resolución de la hidrodinámica exacta de un cuerpo de cualquier geometría no es trivial. El punto de partida es la ecuación de Navier-Stokes junto con la condición de flujo incompresible:

$$\begin{aligned} \rho_0 \frac{\partial \vec{u}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \rho_0 \vec{u}(\vec{r}, t) \cdot \vec{\nabla} \vec{u}(\vec{r}, t) &= \eta_0 \nabla^2 \vec{u}(\vec{r}, t) - \vec{\nabla} p(\vec{r}, t) + \vec{f}_{ext}(\vec{r}) \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) &= 0 \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde ρ_0 , η_0 y $\vec{u}(\vec{r}, t)$ son la densidad del fluido, su viscosidad y velocidad respectivamente. $p(\vec{r}, t)$ es la presión en el fluido y \vec{f}_{ext} es una fuerza externa que puede estar aplicándose. Si consideramos números de Reynolds pequeños (lo que implica pequeñas partículas) y la escala temporal difusiva, podemos simplificar la ecuación de Navier-Stokes [9]:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} p(\vec{r}, t) - \eta_0 \nabla^2 \vec{u}(\vec{r}, t) &= \vec{f}_{ext}(\vec{r}) \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) &= 0\end{aligned}\quad (3.4)$$

La resolución de esta ecuación se suele llevar a cabo mediante el método de las funciones de Green:

$$\begin{aligned}\vec{u}(\vec{r}) &= \int d\vec{r}' \overline{\overline{T}}(\vec{r} - \vec{r}') \vec{f}_{ext}(\vec{r}') \\ p(\vec{r}) &= \int d\vec{r}' \vec{g}(\vec{r} - \vec{r}') \vec{f}_{ext}(\vec{r}')\end{aligned}\quad (3.5)$$

siendo $\overline{\overline{T}}(\vec{r})$ y $\vec{g}(\vec{r})$ las funciones de Green, conocidas como *Tensor de Oseen* y *Vector presión* respectivamente. Con este método, las ecuaciones de Navier-Stokes simplificadas pasan a ser ecuaciones en $\overline{\overline{T}}$ y \vec{g} , que pueden resolverse [9]:

$$\overline{\overline{T}}(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi\eta_0} \frac{1}{r} \left(\hat{I}_3 + \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^2} \right) \quad \vec{g}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (3.6)$$

Ahora, si consideramos que el agregado se mueve en el fluido a velocidad constante, la fuerza externa será igual a la fricción hidrodinámica, y puede demostrarse que [9]:

$$F_{hid} = - \oint_{\partial V'} dS' \vec{f}_{ext}(\vec{r}') = -\overline{\overline{\gamma}} \vec{v} \quad \overline{\overline{\gamma}} = \oint_{\partial V'} dS' \left[\oint_{\partial V} dS \overline{\overline{T}}(\vec{r} - \vec{r}') \right]^{-1}$$

donde $\partial V'$ y ∂V son la superficie del cuerpo que estamos tratando y $\overline{\overline{\gamma}}$ es el tensor fricción. Para una esfera, este tensor puede calcularse analíticamente:

$$\overline{\overline{\gamma}} = 6\pi\eta_0 a \hat{I}_3$$

Para geometrías más complejas es difícil calcular el tensor de fricción. Bajo la condición de distancias muy grandes respecto al tamaño de partícula, un sistema de N esferas puede también resolverse, llegándose a:

$$\bar{\gamma} = 6\pi a\eta_0 \sum_{i=1}^N \left\{ \hat{I}_3 + \frac{3}{4} \sum_{j \neq i}^N \left(\left| \frac{\vec{R}_{ij}}{a} \right|^{-1} a + \left| \frac{\vec{R}_{ij}}{a} \right|^{-1} \hat{R}_{ij} \hat{R}_{ij} \right) \right\}^{-1} \quad (3.7)$$

siendo \vec{R}_{ij} el vector que va de la partícula i a la j . Por las hipótesis empleadas en su obtención, esta expresión subestima el coeficiente de fricción de agregados pequeños. Otras posibilidades de calcular este tensor de fricción sin estas aproximaciones han sido propuestas [81, 82]. En esos casos se ha utilizado el teorema de Faxén, que proporciona la velocidad que adquiere una partícula debido al flujo de velocidad en el fluido [9]. Es interesante destacar que el trabajo de Cichocki *et. al* [81] proporciona un método numérico para calcular el tensor de fricción con mucha exactitud, a la vez que de una forma relativamente sencilla.

El caso del dímero puede ser resuelto exactamente a partir de la ecuación de Navier-Stokes [83]. La resolución se realiza analíticamente en coordenadas biesféricas y se obtiene un tensor de fricción diagonal cuando uno de los ejes coincide con el eje del dímero:

$$\bar{\gamma} = 6\pi\eta_0 a \begin{pmatrix} \gamma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

con $\gamma_1 = 1.449$ el valor propio en la dirección perpendicular al eje del dímero, y $\gamma_2 = 1.290$ en la dirección del eje.

Aquí estudiaremos únicamente la descripción correcta del movimiento de los dímeros sobre la cinética de agregación. Como estudio preliminar, se ha decidido modificar sólo éstos, ya que son los agregados que se van a encontrar en mayor cantidad, salvo los monómeros. Además, su hidrodinámica no depende de la estructura, ya que el dímero siempre tiene la misma forma. El movimiento de un dímero debe realizarse en las tres direcciones dadas por sus vectores propios, que coinciden con los ejes perpendiculares y paralelos al eje principal. Puesto que todos los agregados deben describirse en los mismos ejes coordenados, cada movimiento de un dímero requiere tres movimientos aleatorios de acuerdo con tres densidades de probabilidad distintas, una en cada eje, y rotación para recuperar las coordenadas del resto del sistema. Trabajando de esta forma se ha realizado la simulación del sistema que se observa en la figura 3.9, donde se presenta también la aproximación de radio hidrodinámico igual a radio de giro.

Podemos ver en esta figura que estos efectos hidrodinámicos afectan a la cinética de forma importante, especialmente a los agregados de más de dos partículas. Como se

Figura 3.9: *Evolución temporal normalizada de monómeros, dímeros y trímeros y del número total de agregados frente al tiempo, con la hidrodinámica de los dímeros exacta y aproximada. Agregación difusiva.*

aprecia en la figura, el máximo de la concentración frente al tiempo de los diferentes agregados se ha desplazado en todos los casos hacia tiempos mayores, indicando una ralentización de la cinética. Sin embargo, esta ralentización sólo afecta a los agregados de dos o más partículas. Así, los monómeros presentan una evolución muy similar en ambas descripciones de la hidrodinámica de los dímeros. Puesto que el consumo de los monómeros se debe principalmente a la formación de dímeros en los instantes iniciales, es lógico que su evolución no se vea afectada. Las desviaciones comenzarán cuando el consumo de monómeros se realice por agregación con otras especies, que sí se vean afectadas por la descripción que se haga de la hidrodinámica.

Así pues, en la gráfica parece claro que si estudiamos la cinética de agregación a partir de la curva de evolución de los monómeros frente al tiempo, podemos despreocuparnos de describir la hidrodinámica de los agregados superiores exactamente. Sin embargo, sí es importante describirla aproximadamente, como vimos en la gráfica 3.8. Por lo tanto, las simulaciones se realizarán con la aproximación de radio hidrodinámico igual a radio de giro, dado el aumento en tiempo de computación que implica tratar correctamente la

hidrodinámica de los dímeros. Además, es necesario comentar que la inclusión de una descripción más correcta para los agregados superiores implicaría, además de cálculos similares a los que se explicaron para mover los dímeros, calcular para cada agregado su tensor de difusión, que como vimos, depende de su estructura.

Por último, debe recordarse que las correcciones hidrodinámicas que se han estudiado en esta sección sólo afectan al tensor de fricción de los agregados. Queda ausente la interacción hidrodinámica, que limitará la comparación de los valores de las constantes cinéticas obtenidas por simulación con las experimentales.

3.3.2 CINÉTICA DE AGREGACIÓN DIFUSIVA

Por lo visto en la sección anterior, los resultados de la simulación serán más exactos en el caso de los monómeros, mientras la evolución del resto de las especies será tan sólo aproximada. Así pues, trataremos de extraer toda la información cinética de ellos.

Para empezar estudiaremos qué modelo teórico describe la cinética difusiva simulada. Resultados experimentales [8, 39] indican que las agregaciones difusivas obedecen un modelo de núcleo constante. Como vimos en el primer capítulo, la evolución de los monómeros calculada con un núcleo constante es:

$$n_1(t) = n_0 \frac{1}{(1 + k_{11} n_0 t / 2)^2} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{n_1(t)}{n_0} \right)^{-1/2} = 1 + k_{11} n_0 t / 2 \quad (3.9)$$

donde k_{11} es el valor del núcleo (constante de formación de dímeros). En la expresión anterior vemos cómo linealizar la evolución de los monómeros, lo que nos puede permitir, mediante un ajuste lineal, calcular la constante cinética de formación de dímeros. En la gráfica 3.10 se representa $(n_1/n_0)^{-1/2}$ frente al tiempo. Podemos ver que existe una relación lineal, especialmente para tiempos bajos. A medida que el tiempo crece, la cantidad de monómeros en el sistema decrece, y eso hace que el ruido estadístico aumente en la gráfica para tiempos grandes. Es interesante observar que la desviación que se produce en los últimos instantes de la agregación obedece a un defecto de monómeros. En cualquier caso, hay un gran tramo lineal.

Se presentan además en la figura el ajuste lineal para tiempos inferiores a 2 s y los valores de los parámetros de ajuste. Como vemos en la expresión (3.9), el término independiente debe ser igual a la unidad mientras que de la pendiente podemos obtener la constante de formación de dímeros. En la figura se puede observar que el término independiente verifica la ec. (3.9) y se presenta también el valor del núcleo, $k_{11} = (12.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$.

Figura 3.10: *Evolución temporal de $(n_1/n_0)^{-1/2}$. Ajuste lineal y valor del núcleo mediante (3.9).*

Este valor puede ser comparado con el valor predicho por el modelo de núcleo constante sin consideración de interacción hidrodinámica, ec. (1.125), que para las condiciones de la simulación da un valor de $k_{11} = 12.32 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$.

La similitud entre ambos valores valida completamente el modelo de simulación, así como las aproximaciones empleadas en él, que recordemos son: ausencia de rotación, condiciones de escalón infinito en las paredes, fracción de volumen y aproximación del radio hidrodinámico por el radio de giro [89]. Sin embargo, es necesario comentar que este valor del núcleo no coincide con los valores experimentales de la constante cinética. Como ya sabemos, esta discrepancia se debe a no haber incluido la interacción hidrodinámica.

Dado que nosotros buscamos la cinética inicial de agregación, nos interesa ver cómo estudiarla. El caso de la difusión nos plantea una buena oportunidad. Una vez que hemos comprobado que al menos la evolución de los monómeros puede ser descrita mediante un modelo cinético de núcleo constante, conocemos la evolución inicial de los mismos, y podemos compararla con los resultados que obtengamos. Como vimos, la cinética inicial de desaparición de monómeros viene dada por:

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_{11}n_1^2 \quad n_1(t) = n_0 \frac{1}{1 + k_{11}n_0t} \quad (3.10)$$

En este caso la linealización se puede obtener representando $(n_1/n_0)^{-1}$ frente al tiempo. De nuevo la pendiente nos proporcionará el valor de k_{11} , aunque en este caso podemos decir que de *medida directa*, y no por medio de un modelo. En la gráfica 3.11 se presenta $(n_1/n_0)^{-1}$ frente al tiempo, y podemos observar que se obtiene linealidad en los instantes iniciales, desviándose para tiempos mayores.

Figura 3.11: *Evolución temporal de $(n_1/n_0)^{-1}$. Ajuste lineal y valor de la constante k_{11} obtenida de medida directa.*

El término independiente del ajuste del tramo inicial es aproximadamente igual a uno, como debe ser, y a partir de la pendiente podemos obtener la constante cinética de formación de dímeros, que se presenta en la figura, $k_{11} = (13.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-18}$. Como vemos, el valor de k_{11} obtenido de esta forma es muy similar al que se obtuvo ajustando la evolución de los monómeros con el modelo de núcleo constante. La ligera discrepancia entre los valores puede explicarse ya que la reacción de formación de dímeros no se encuentra aislada, si no que los monómeros también están desapareciendo para formar otros agregados (aunque en muy pequeña proporción) y esto se contabiliza con este método como for-

mación de dímeros. A pesar de todo, la similitud entre los valores justifica completamente la utilización de este método para determinar k_{11} en agregaciones difusivas.

La aplicabilidad del método llega a cualquier cinética que inicialmente obedezca la ecuación diferencial (3.10). Así pues, para procesos de homoagregación podemos utilizar este mismo modelo para el estudio de la cinética inicial, aunque no para los procesos de heteroagregación.

Para concluir esta sección, estudiaremos la cinética inicial de homoagregación de un sistema, a diferentes potenciales superficiales. En la figura 3.12 podemos observar la constante cinética de formación de dímeros frente a κa para diferentes potenciales superficiales. El potencial de interacción eléctrico utilizado en estas simulaciones es el LSA, ec. (1.99). Los errores del ajuste lineal son del orden del tamaño del punto en todos los casos, pero no se presentan en la gráfica para favorecer su estudio.

Figura 3.12: *Constante de formación de dímeros frente a κa para distintos potenciales superficiales. En todos los casos el potencial de interacción es LSA. $A=10^{-21}$ J.*

En esta figura podemos ver que los sistemas son estables a bajo κ , indicando que la interacción repulsiva está controlando el comportamiento del sistema. Conforme κ crece, los sistemas con potenciales superficiales menores, comienzan a agregar, hasta que a altos

valores de κ todos los sistemas agregan en condiciones de difusión. Estos comportamientos son completamente similares a los que se pueden observar experimentalmente, como pudimos ver en las gráficas 2.19 y 2.23 en los procesos de homoagregación.

3.4 EFECTO DE LA PROPORCIÓN DE PARTÍCULAS EN HETEROAGREGACIÓN

En las últimas secciones de este capítulo estudiaremos procesos de heteroagregación mediante las simulaciones BD. Comenzaremos aquí estudiando la velocidad inicial de agregación en función de la concentración relativa de partículas, y continuaremos en el capítulo siguiente prestando atención al efecto de κ .

Nuestro propósito es comparar los resultados que obtengamos mediante simulaciones con los experimentales que se presentaron en el capítulo anterior. Recordemos que existían problemas para determinar la constante de formación de dímeros a partir de las medidas de dispersión de luz, por lo que la comparación debe hacerse cuidadosamente.

El primer problema con el que nos encontramos para realizar los estudios de heteroagregación es la ausencia de una cinética que permita interpretar los resultados. Recordemos que la cinética de heteroagregación propuesta por Hogg *et al.* [2] que se expuso al comienzo del capítulo anterior, únicamente era válida para los instantes muy iniciales, no sólo por considerar formación de dímeros sino también por suponer que la fracción relativa de partículas permanece igual a la inicial durante el proceso. Expondremos aquí una cinética de heteroagregación que elimine esta aproximación y estudiaremos con ella la evolución temporal de los agregados en los procesos de heteroagregación.

Una vez establecido el método de análisis, estudiaremos mediante simulación el efecto de la fracción relativa de partículas sobre la velocidad inicial de agregación. Con la intención de reproducir los resultados experimentales mostrados en el capítulo anterior, se probarán los distintos potenciales de interacción entre partículas.

3.4.1 CINÉTICA INICIAL DE HETEROAGREGACIÓN

Como ya se ha mencionado, la cinética de agregación propuesta por Hogg *et al.* [2], conocida por las siglas HHF en honor a sus autores, tiene varias aproximaciones que a priori parecen muy fuertes para poder explicar los resultados experimentales. Recordemos que el punto de partida es considerar una cinética de agregación donde sólo se forman dímeros:

$$\begin{aligned}\frac{dn_A}{dt} &= -k_{AA}n_A^2 - k_{AB}n_An_B \\ \frac{dn_B}{dt} &= -k_{BB}n_B^2 - k_{AB}n_An_B\end{aligned}\quad (3.11)$$

donde la nomenclatura seguida es igual al resto del texto. La solución obtenida por Hogg *et al.* a este sistema es:

$$\begin{aligned}n_1(t) &= n_A(t) + n_B(t) = \frac{n_0}{1 + k_{11,Het}n_0t} \\ k_{11,Het} &= \frac{1}{n_1^2(t)} \left\{ k_{AA} (n_A(t))^2 + 2 k_{AB}n_A(t)n_B(t) + k_{BB} (n_B(t))^2 \right\}\end{aligned}\quad (3.12)$$

donde se ha supuesto que los cocientes n_A/n_1 y n_B/n_1 permanecen constantes. Comprémos la bondad de esta aproximación estudiando si la evolución de los monómeros obtenida mediante la simulación obedece esta cinética. En la figura 3.13 se muestra $(n_1/n_0)^{-1}$, que en la aproximación HHF es lineal, para una simulación de un proceso de heteroagregación. Además se compara esta aproximación con la solución numérica al sistema de ecuaciones (3.11) para diferentes proporciones de partículas. En la simulación ambos sistemas tienen igual potencial superficial en valor absoluto pero signos opuestos. κ es muy bajo para evitar la homoagregación de los sistemas, $\kappa = 10^{-7} m^{-1}$. Los cálculos teóricos se han llevado a cabo tomando $k_{AB} = 5 \cdot 10^{-17} m^3/s$ y $k_{AA} = k_{BB} = 0$. Por mantener el mismo criterio que en el capítulo anterior, la proporción de partículas se simboliza mediante n_- , cociente entre el número de partículas negativas y el total.

En esta figura, el primer hecho sorprendente que podemos observar es que la evolución temporal de los monómeros no es correctamente descrita por la teoría HHF, ni siquiera por la solución exacta. El problema parece detectarse en los instantes iniciales, donde se encuentra una agregación muy rápida, para luego desaparecer y que el sistema evolucione ya de acuerdo con el modelo descrito en las ec. (3.11). Además si comparamos la aproximación HHF con la solución numérica del sistema, ésta empeora a medida que la fracción de partículas se aleja de $n_- = 0.5$, donde ambas coinciden. Esto es lógico, ya que en un proceso de heteroagregación puro, como el que estamos considerando, no es la fracción de partículas lo que permanece constante, sino la diferencia entre positivas y negativas.

Así pues, a la vista de esta gráfica se nos plantean dos problemas. El primero, y más grave para nuestro propósito, es que la cinética simulada aparentemente no puede ser explicada con el modelo de agregación planteado en (3.11). Por otra parte, sería conveniente

Figura 3.13: $(n_1/n_0)^{-1}$ calculado mediante la aproximación HHF y mediante resolución numérica del sistema (3.11). Simulación BD con $\Psi_A = -\Psi_B = 15mV$.

desarrollar una cinética más exacta que la HHF, que permita una interpretación de los resultados más correcta.

Para resolver el primero de ellos debemos prestar atención a los instantes iniciales de la agregación, que es donde la desaparición de monómeros es anormalmente rápida. Recordemos las secciones anteriores, cuando se estudiaron sistemas compuestos por dos partículas, que para una interacción eléctrica atractiva suficientemente fuerte, era posible asegurar que las partículas agregarían si inicialmente se encontraban a una distancia menor que una dada. Esto nos permitió definir el régimen de agregación ALA como límite a interacciones muy atractivas. Aquí, dado que tenemos una interacción atractiva y por ser κ bajo (para que no se produzca homoagregación) tendremos este efecto también. Así pues, ese tramo inicial de rápida desaparición de monómeros se puede deber a partículas que se encuentran separadas por una distancia menor que la crítica. El tiempo necesario para formar el dímero vendrá dado por el tiempo necesario para que ambas partículas choquen, que evidentemente es menor que en difusión.

Por lo tanto, el tramo inicial de desaparición de monómeros podemos decir que se produce en régimen ALA. Una vez gastados los pares de partículas que han agregado de

esta forma, comienza la agregación de los pares separados por una distancia mayor que la crítica, y por tanto, donde la difusión entra en juego y ralentiza la reacción. Para comprobar si efectivamente ésta es la causa, vamos a realizar diferentes simulaciones variando las condiciones iniciales del sistema, de forma que la distancia entre los centros de cualesquiera dos partículas sea mayor que Δ . Además, estudiaremos el caso con $n_- = 0.5$, de forma que la aproximación HHF sea válida, y podamos ajustar $(n_1/n_0)^{-1}$ por una recta. En la figura 3.14 aparecen los resultados para diferentes valores de Δ .

Figura 3.14: $(n_1/n_0)^{-1}$ mediante simulación para distintos valores de Δ . $\Psi_A = -\Psi_B = 15mV$. $n_- = 0.5$.

La gráfica muestra claramente que las condiciones de partida del sistema afectan a la cinética de heteroagregación inicialmente, pero a tiempos mayores todas las curvas son paralelas salvo la que corresponde a menor Δ . Esto nos indica que pasado ese transitorio inicial, el sistema comienza a agregar sin depender de cuáles fueron las condiciones iniciales. Además, podemos observar que la tendencia mostrada por las curvas para diferentes Δ puede ser perfectamente explicada por el mismo efecto que antes pensábamos. Así, para Δ pequeños, la reacción sigue siendo muy rápida al principio para frenarse después. En cambio, por encima de $\Delta = 6a$ el comportamiento que obtenemos es el contrario, es decir, hemos separado las partículas tanto, que debemos esperar que difundan hasta que

comiencen a agregar. En cualquier caso, no hay que olvidar que tanto la difusión como la interacción atractiva están siempre presentes en el sistema, lo único que estamos haciendo es que inicialmente una u otra se noten más.

Por lo tanto, tenemos el problema entendido y podemos solucionarlo simplemente olvidando ese transitorio inicial. Sin embargo, es preferible utilizar un Δ grande y esperar a que la reacción comience, pues de esta forma vemos la reacción desde el principio. En cualquier caso, las simulaciones se realizarán con $\Delta = 6a$ y despreciaremos los instantes iniciales de la curva de evolución del número de monómeros.

Así pues, ya tenemos resuelto el primer problema que nos planteó la figura 3.13. Por otra parte, existía un segundo problema: un modelo cinético que nos explique la heteroagregación de forma satisfactoria. Esto implica la resolución del sistema de ecuaciones (3.11) de forma analítica. Sin embargo, ello no es posible, por lo que simplificaremos el sistema convenientemente. Dado que las heteroagregaciones que estamos tratando se realizan a bajo κ para evitar la homoagregación de los sistemas, podemos eliminar esas reacciones de la descripción teórica, con lo que el sistema de ecuaciones se simplifica, quedando ahora:

$$\begin{aligned}\frac{dn_A}{dt} &= -k_{AB} n_A n_B \\ \frac{dn_B}{dt} &= -k_{AB} n_A n_B\end{aligned}\tag{3.13}$$

La primera consecuencia que se extrae de este sistema es que la diferencia en número entre partículas de un tipo y partículas del otro, Δn , permanece constante, cosa que no ocurría en la aproximación HHF, donde era su cociente. Este nuevo sistema es resoluble analíticamente, y su solución es, siendo la especie B la que se encuentra en exceso:

$$\begin{aligned}n_A(t) &= \Delta n \left(\frac{n_{0B}}{n_{0A}} e^{k_{AB} \Delta n t} - 1 \right)^{-1} \\ n_B(t) &= \Delta n \left(1 - \frac{n_{0A}}{n_{0B}} e^{-k_{AB} \Delta n t} \right)^{-1}\end{aligned}\tag{3.14}$$

Estas expresiones son engorrosas y de difícil manejo para comparar con los resultados de la simulación, por lo que interesa obtener una relación lineal entre una expresión que dependa del número de monómeros y otra que dependa del tiempo. De esta forma, no sólo simplificamos el ajuste de los datos de simulación a los teóricos, sino que además podemos estimar la bondad del ajuste de forma muy intuitiva. Si calculamos el número total de monómeros, n_1 , podemos llegar a:

$$\ln \frac{n_1 + \Delta n}{n_1 - \Delta n} = k_{AB} \Delta n t + \ln \frac{n_{0B}}{n_{0A}} \quad (3.15)$$

Recordemos que se escogió la especie B como la dominante, por lo que el término independiente será siempre positivo. Cuando la reacción de formación de dímeros ha consumido todos los monómeros posibles, sobrarán aquellos que estaban en exceso, por lo que tendremos que $n_1 \rightarrow \Delta n$. En este caso el denominador se hará nulo y el logaritmo divergerá. Así pues, cuando queden pocos agregados, se detectará una desviación positiva muy brusca respecto a la linealidad. Comprobemos este efecto en la simulación.

En la figura 3.15 se presenta $\ln(n_1 + \Delta n)/(n_1 - \Delta n)$ frente al tiempo para una simulación de heteroagregación. Además se representan las curvas de evolución de los dímeros y de los agregados de más de dos partículas. De esta forma podemos ver si la pérdida de linealidad está relacionada con algún otro efecto en las otras curvas. Esta simulación se ha realizado para $\Psi_A = -\Psi_B = 15mV$ y $n_- = 0.25$. Podemos ver en la gráfica que la linealidad es muy buena, hasta que se comienzan a producir desviaciones positivas a tiempos grandes.

Figura 3.15: $\ln(n_1 + \Delta n)/(n_1 - \Delta n)$, n_2 y $\sum_{i>2} n_i$ para un proceso simulado de heteroagregación. $\Psi_A = -\Psi_B = 15mV$. $n_- = 0.25$.

En esta figura es posible ver un hecho que a priori nos debe preocupar. Se trata del hecho de que la linealidad se mantiene aunque los agregados mayores que dímeros suponen una cantidad importante del sistema. Estos agregados mayores se forman tanto gastando dímeros como monómeros, por lo que su crecimiento implica un gasto de monómeros que no está siendo tenido en cuenta en las ecuaciones (3.13). Incidiendo en el mismo punto, vemos en la gráfica como la cantidad de dímeros puede decrecer, indicando que se están formando muy pocos, y sin embargo la linealidad apenas se pierde. Así pues, es preocupante que el sistema de análisis que tenemos no nos advierta de su falta de aplicabilidad. Sin embargo, debemos notar que en los instantes iniciales sólo se están formando dímeros, y no se observa ningún comportamiento diferente en la curva, lo que nos puede indicar que podemos ajustar todo el tramo ya que el comportamiento de esta curva no difiere en los instantes iniciales. Recordemos que de una forma parecida justificamos utilizar el método de la pendiente inicial en la curva de dispersión de luz frente al tiempo en los experimentos.

Figura 3.16: $\ln(n_1 + \Delta n)/(n_1 - \Delta n)$, n_2 y $\sum_{i>2} n_i$ para un proceso simulado de heteroagregación. $\Psi_A = -\Psi_B = 15mV$. $n_- = 0.1$.

Sin embargo, aunque hemos validado el método para obtener constantes cinéticas, no hemos observado la brusca desviación positiva que se produce cuando se consumen todas

las partículas de un tipo. Para ello será necesario hacer más asimétrico el sistema en cuanto a la proporción relativa de partículas. En la figura 3.16 se presentan las mismas cantidades que en la anterior para un sistema con $n_- = 0.1$. Se puede apreciar en esta figura que la desviación de la linealidad se produce bruscamente, cuando la formación de dímeros prácticamente se para. Este hecho nos indica que los monómeros que se encuentran en minoría casi han desaparecido.

Por último, nos queda por tratar el caso de $n_- = 0.5$, que no puede ser estudiado directamente por las expresiones anteriores, ya que $\Delta n = 0$ en ese caso y por tanto la expresión (3.15) se reduce a una identidad. Sí podemos tomar el límite en la expresión de n_1 directamente:

$$\lim_{\Delta n \rightarrow 0} n_1(t) = \lim_{\Delta n \rightarrow 0} n_A(t) + n_B(t) = n_0 \frac{1}{1 + n_0 k_{AB} t / 2} \quad (3.16)$$

que coincide con el resultado proporcionado por la aproximación HHF, que ya sabíamos que era exacta en $n_- = 0.5$.

Figura 3.17: $(n_1/n_0)^{-1}$, n_2 y $\sum_{i>2} n_i$ para un proceso simulado de heteroagregación. $\Psi_A = -\Psi_B = 15mV$. $n_- = 0.5$.

En la gráfica 3.17 se muestra $(n_1/n_0)^{-1}$ y las evoluciones de los dímeros y agregados mayores para una heteroagregación con $n_- = 0.5$. Podemos ver en ella que la linealidad es clara y se pierde a tiempos mayores donde la formación de agregados con más de dos partículas comienza a jugar un papel importante.

Por lo tanto ya tenemos el método que nos permitirá obtener los valores de la constante cinética independiente de n_- de heteroagregación a partir de las simulaciones. El siguiente paso es comparar estos valores con los experimentales que se presentaron en el capítulo anterior. Recordemos que allí no fue posible obtener una constante cinética salvo cuando ambos sistemas se encontraban con igual potencial superficial. Estudiaremos en primer lugar este caso mediante las simulaciones. En la figura 3.18 se muestran los valores de la constante cinética de heteroagregación, k_{AB} , obtenidos para distintos n_- . Como podemos ver, todos los valores se agrupan en torno a un valor medio sin ninguna tendencia clara con n_- .

Figura 3.18: k_{AB} frente a n_- . $\Psi_A = -\Psi_B = 15mV$.

El valor medio de la constante es mayor que el difusivo, como cabe esperar, ya que este proceso está dominado por fuerzas atractivas. Sin embargo no es posible compararlo con los experimentales, no sólo por no estar la interacción hidrodinámica introducida en la simulación, sino porque además los potenciales superficiales no han sido ajustados, así

como la concentración de sal u otros aspectos que pueden modificar la agregación. Una vez comprobado que para igualdad de potenciales superficiales el método nos proporciona una constante cinética independiente de n_- , estudiaremos en la sección siguiente un sistema con potenciales superficiales distintos.

EFECTO DEL POTENCIAL SUPERFICIAL EN LA CINÉTICA DE AGREGACIÓN

El interés de esta sección es especial, puesto que experimentalmente no conseguimos explicar los resultados que se obtuvieron. Estudiaremos aquí la constante cinética en función de n_- mediante simulaciones, para ver si podemos encontrar algún efecto similar al que apareció en los experimentos. Las condiciones de trabajo ya están fijadas por los estudios anteriores y el método de análisis es el que se ha presentado en la sección anterior. El potencial de interacción considerado en esta sección ha sido el propuesto por la teoría HHF [2], que recordemos que se desarrolló considerando que el potencial superficial es constante. La elección del potencial no es crítica en este punto, pues tan sólo queremos ver el efecto del potencial superficial, y no comparar con los resultados experimentales.

Comenzaremos descargando el sistema negativo, manteniendo el positivo con el mismo potencial superficial ($\Psi_A = 15 \text{ mV}$). En la figura 3.19 se presentan las constantes cinéticas de formación de dímeros por heteroagregación frente a n_- para diferentes potenciales superficiales. En esta figura se han suprimido los errores de la constante cinética (que siempre son del orden del tamaño del punto) para facilitar su observación. El primer hecho destacable es que cuando uno de los potenciales superficiales disminuye, la constante cinética decrece también.

Sin embargo, esta tendencia no parece tan clara si comparamos los casos de $\Psi_B = -7.5 \text{ mV}$ y $\Psi_B = -5 \text{ mV}$. Este último muestra no ser constante frente a n_- , pareciendo presentar una tendencia creciente. Especialmente crítico es el punto $n_- = 0.9$, donde la velocidad de agregación es mayor que la que corresponde a los dos sistemas con igual potencial superficial. La explicación a este caso hay que buscarla en el bajo potencial superficial del sistema negativo, que causa su homoagregación.

Por lo tanto, no nos queda claro si la dependencia que se observa en el caso $\Psi_B = -5 \text{ mV}$ es debida a la homoagregación de este sistema, o se debe a otro efecto. Así, para estudiar el efecto de la diferencia de cargas sobre la agregación, es más conveniente cargar aún más uno de los sistemas que descargarlo. Cargaremos, por tanto, el sistema negativo mientras el positivo permanece constante, para reproducir las situaciones experimentales

Figura 3.19: k_{AB} frente a n_- . $\Psi_A = 15mV$.

que estudiamos el capítulo anterior. En la figura 3.20 se presentan los valores de las constantes k_{AB} en estas situaciones.

De nuevo podemos destacar en esta figura el hecho de que cuanto mayor sea uno de los potenciales superficiales, mayor es la constante cinética de heteroagregación. Esta dependencia ya se observó en la figura 3.19 y es completamente acorde con una mayor atracción debida a un potencial superficial mayor. Sin embargo, se observa claramente una tendencia no constante de k_{AB} con n_- , siendo ésta decreciente. Cuando ambos sistemas tienen potenciales muy diferentes, $\Psi_B = -150mV$, la dependencia aparece muy clara, como se puede ver en la figura. Así pues, nos encontramos en una situación donde la reacción se acelera cuando tenemos el sistema menos cargado en exceso. Estos resultados nos recuerdan los problemas que encontramos experimentalmente. Allí no fue posible corregir este efecto y obtener una constante cinética independiente de n_- .

Para intentar buscar la causa de esta dependencia analizaremos uno de los puntos que más claramente la muestran. Escojamos la simulación correspondiente a $n_- = 0.2$ en el sistema con $\Psi_A = 15mV$ y $\Psi_B = -150mV$. En la figura 3.21 se muestra $\ln(n_1 + \Delta n)/(n_1 - \Delta n)$, junto a la evolución de los dímeros y agregados superiores, frente al tiempo.

Figura 3.20: k_{AB} frente a n_- . $\Psi_A = 15mV$.

Recordemos que la linealidad de la primera cantidad nos aseguraba que no se hubieran consumido todos los monómeros, pero no presentaba desviaciones si estos monómeros se gastaban en otros agregados que no fueran dímeros.

En esta gráfica, la linealidad de $\ln(n_1 + \Delta n)/(n_1 - \Delta n)$ es evidente, lo que nos indica que aunque la fracción relativa de partículas sea tan extrema ($n_- = 0.2$) y la reacción tan rápida, los monómeros no presentan pistas de estar llegando al límite. Además, el comportamiento de los agregados mayores que dímeros no parece indicar un excesivo consumo de monómeros en formación de trímeros o agregados mayores. Para ver qué está fallando en la descripción teórica que hacemos de la agregación, debemos ir un paso más abajo, y estudiar directamente la evolución temporal de los distintos agregados y ver si nuestra descripción es correcta. Sólo en caso afirmativo deberemos empezar a preguntarnos qué puede causar una dependencia de la constante cinética k_{AB} con n_- .

En la figura 3.22 se muestran las evoluciones de los monómeros y dímeros y su comparación con la teoría desarrollada a partir del sistema (3.13). Podemos ver en esta figura que la descripción es bastante pobre. Así los monómeros positivos, que se encuentran en mayoría pero poco cargados respecto a los negativos, se consumen más rápidamente que lo

Figura 3.21: $\ln(n_1 + \Delta n)/(n_1 - \Delta n)$, n_2 y $\sum_{i>2} n_i$ para la simulación del sistema: $\Psi_A = 15 \text{ mV}$ $\Psi_B = -150 \text{ mV}$. $n_- = 0.2$.

predicho por la teoría. Por el contrario, los monómeros negativos, en desventaja pero más cargados se gastan más lentamente de lo que predice el modelo teórico. Estos dos hechos nos indican que se están consumiendo más monómeros menos cargados que monómeros de alta carga, lo que, evidentemente, no puede llevar a formación de dímeros. En efecto, si observamos la curva de evolución de los dímeros, la predicción teórica claramente sobrestima su número, lo que de nuevo vuelve a indicar que se están formando agregados de mayor tamaño. Sin embargo, esta formación de agregados superiores no está siendo tenida en cuenta en nuestro modelo teórico.

CINÉTICA INICIAL DE HETEROAGREGACIÓN EXTENDIDA

A la vista de los resultados del apartado anterior son posibles dos soluciones: *i*) estudiar momentos más iniciales, donde la formación de dímeros sea la única causa de desaparición de monómeros, o *ii*) ampliar el modelo teórico para incluir formación de trímeros en la descripción. La primera de las soluciones no es fácil de llevar a la práctica, puesto que no debemos olvidar que los instantes iniciales son completamente dependientes de las

Figura 3.22: Evolución de monómeros y dímeros en simulación y teóricas (ec. (3.13)) en el sistema: $\Psi_A = 15 \text{ mV}$, $\Psi_B = -150 \text{ mV}$. $n_- = 0.2$.

condiciones iniciales (figura 3.14 y discusión). Si optamos por ella, debemos ser muy cuidadosos en observar efectos de la formación de dímeros y no de la agregación inicial, que, como vimos, podía ocurrir en un régimen o en otro dependiendo de la distancia inicial a la que se encontraban las partículas. El tramo temporal en el que ello es posible es muy corto, como podemos ver al comparar la figura 3.14 con las 3.15, 3.16 ó 3.21.

Así pues, la solución que debemos plantearnos es la segunda de las propuestas, que implica considerar la formación de agregados superiores en la cinética. Empezaremos introduciendo los trímeros, con lo que el sistema (3.13) pasa a ser:

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= -k_{AB} n_A n_B - k_{A,AB} n_A n_2 \\ \frac{dn_B}{dt} &= -k_{AB} n_A n_B - k_{B,AB} n_B n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} &= k_{AB} n_A n_B - k_{A,AB} n_A n_2 - k_{B,AB} n_B n_2 \end{aligned} \quad (3.17)$$

donde se han introducido las constantes de formación de trímeros con dos partículas del tipo A , $k_{A,AB}$, y con dos partículas de tipo B , $k_{B,AB}$ y n_2 representa la cantidad de

dímeros. Nótese que el sistema de ecuaciones sigue sin incluir la homoagregación de los sistemas. Este nuevo sistema ya no es analíticamente resoluble, por lo que debemos recurrir a técnicas numéricas.

Así pues, el análisis de las evoluciones temporales del número de agregados obtenido por simulación debe realizarse ahora ajustando las curvas de los monómeros y dímeros a los valores dados por la solución numérica del sistema (3.17). Como parámetros de ajuste se utilizarán las tres constantes cinéticas presentes. Sin embargo, antes de comenzar la presentación de resultados, es necesario puntualizar que en el ajuste, estamos utilizando también la curva de evolución de dímeros. Ya vimos en la sección anterior, figura 3.9, que ésta se obtenía sólo aproximadamente, ya que su hidrodinámica juega un papel fundamental pero se describe de forma aproximada.

Si utilizamos este nuevo método de análisis en la agregación presentada en la figura 3.22 ($\Psi_A = 15 mV$, $\Psi_B = -150mV$, $n_- = 0.2$), obtenemos los siguientes valores para los parámetros de ajuste:

$$k_{AB} = 15.9 \cdot 10^{-17} m^3/s \quad k_{A,AB} = 13.5 \cdot 10^{-17} m^3/s \quad k_{B,AB} = 0.5 \cdot 10^{-17} m^3/s$$

y el ajuste se muestra en la figura 3.23. En ella podemos ver que la consideración de la formación de trímeros en la teoría provoca un buen ajuste de ésta con los datos de simulación. Si comparamos esta figura con la 3.22 vemos cómo ha mejorado la descripción teórica. Las curvas de los monómeros son ahora ajustadas mucho mejor, sin producirse las desviaciones que antes observamos y la evolución de los dímeros es estimada correctamente por la teoría.

Por otra parte, los valores de las constantes cinéticas obtenidas del ajuste muestran total concordancia con lo esperado. Así, la constante de formación de trímeros con dos partículas muy cargadas es prácticamente nula, ya que el dímero formado por una partícula negativa muy cargada y una positiva, será esencialmente negativo. Por otra parte, las constantes k_{AB} y $k_{A,AB}$ son muy parecidas, indicando que la adición al dímero de una partícula positiva es una reacción muy similar a la formación del dímero.

Si prestamos atención al valor de la constante k_{AB} y lo comparamos con los que se obtuvieron aplicando el método basado sólo en formación de dímeros, observamos que ambos son parecidos pero superiores a los que se obtuvieron para n_- inferiores. Por tanto, todavía no podemos concluir si la inclusión de la formación de trímeros puede corregir la dependencia de k_{AB} con n_- . Para ello empezaremos estudiando el sistema con los dos potenciales superficiales iguales. Los valores medios de las constantes cinéticas que

Figura 3.23: Evolución de monómeros y dímeros en simulación y teóricas (ec. (3.17)) del sistema: $\Psi_A = 15 \text{ mV}$, $\Psi_B = -150 \text{ mV}$. $n_- = 0.2$.

producen el mejor ajuste entre las evoluciones simuladas y teóricas para los distintos n_- son:

$$\overline{k_{AB}} = (6.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\overline{k_{A,AB}} = (3.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s} \quad \overline{k_{B,AB}} = (3.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$$

El primer hecho destacable de estos resultados es que la constante de formación de dímeros k_{AB} toma el mismo valor que cuando se aplicó la teoría sin considerar agregados mayores. Esto nos indica que aquella teoría era válida en este caso, cosa que pudimos comprobar al no mostrar dependencia con n_- . Las constantes de formación de trímeros son similares entre sí, dentro de los errores, ya que el sistema que estamos considerando es simétrico, e inferiores a k_{AB} . Sin embargo en este punto debemos recordar la discusión al final del primer capítulo, donde se planteó un modelo cinético para heteroagregación basado en dos tipos de reacción. El primero de ellos estaba compuesto por agregaciones dominadas por carga, con una constante k_{AB} . Por otra parte, a las reacciones entre agregados neutros (por ejemplo un dímero) y otro agregado cualquiera, se les asignó una

constante de agregación que debía ser parecida a la difusiva. Aquí vemos una reacción de este segundo tipo, entre un dímero neutro y una partícula, con una constante de agregación tres veces superior a la difusiva.

Volviendo al problema que nos ocupa, una vez estudiado el caso de dos sistemas con potenciales superficiales iguales en valor absoluto, trataremos el caso de potenciales superficiales diferentes en cada sistema. En la figura 3.24 se presentan las constantes k_{AB} obtenidas de las mismas simulaciones que las que se presentaron en la figura 3.19. De nuevo, las agregaciones con uno de los sistemas a bajo potencial superficial, $\Psi_B = -5mV$, parecen mostrar una dependencia de k_{AB} con n_- , aunque se vuelve a plantear que la causa sea la homoagregación de este sistema, que sigue sin estar comprendida en el modelo teórico.

Figura 3.24: k_{AB} frente a n_- . $\Psi_A = 15mV$.

Por lo tanto, volvemos a pensar que es de mayor interés estudiar la agregación del sistema con gran asimetría de potenciales superficiales cargando uno de los sistemas. En la figura 3.25 se presentan las constantes cinéticas de formación de dímeros por heteroagregación frente a n_- para diferentes potenciales superficiales. En este caso se observa que para todos los potenciales superficiales no se obtiene tendencia de la constante cinética k_{AB} frente a n_- . Además esta independencia permite estudiar el efecto del potencial superficial

sobre la constante cinética. De forma clara, a mayores potenciales superficiales, mayor es k_{AB} , como cabía esperar.

Figura 3.25: k_{AB} frente a n_- . $\Psi_A = 15mV$.

Resulta interesante comparar los valores de la constante cinética obtenidos considerando formación de trímeros (figuras 3.24 y 3.25) con el modelo que propusimos en un comienzo (figuras 3.19 y 3.20). Aunque el valor medio de la constante k_{AB} cuando ambos sistemas tienen igual potencial superficial es similar utilizando ambos modelos, cuando uno de ellos se encuentra más cargado que el otro se detectan algunas diferencias. Así, salvo en los casos en que los potenciales superficiales son más parecidos, $\Psi_B = -7.5 mV$ y $\Psi_B = -30 mV$, se aprecian mayores diferencias respecto al valor del sistema simétrico cuando se ajustan las curvas de monómeros y dímeros utilizando el modelo cinético que considera la formación de trímeros. Esta diferencia se aprecia mejor cuanto mayor es la relación entre los potenciales superficiales, indicando que la formación de trímeros es tanto más importante cuanto mayor es esta relación.

Una vez que tenemos establecido un modelo que nos permite analizar correctamente las curvas de evolución de agregados obtenidas mediante simulación vamos a estudiar el efecto del potencial superficial sobre la cinética. En la figura 3.26 se muestran las constantes cinéticas obtenidas de simulación frente al potencial superficial de las partículas

negativas mientras el de las positivas se mantiene constante. Se representan en la figura las constantes de formación de dímeros obtenidas mediante los dos modelos expuestos y las dos constantes de formación de trímeros, que se obtienen cuando se utiliza el modelo que los incluye. La proporción de partículas negativas se ha tomado $n_- = 0.5$, lo que hace que el modelo que sólo considera formación de dímeros se reduzca al HHF.

Figura 3.26: *Constantes cinéticas de formación de dímeros mediante los dos modelos desarrollados y de trímeros.* $\Psi_A = 15 \text{ mV}$, $n_- = 0.5$.

Podemos ver en esta figura que las constantes de formación de dímeros calculadas con ambos modelos coinciden únicamente cuando los potenciales superficiales de los dos sistemas son parecidos. En caso contrario, el modelo que considera formación de trímeros proporciona valores de k_{AB} mayores cuando $\Psi_B \gg \Psi_A$ y menores cuando $\Psi_B \ll \Psi_A$. En cualquier caso, la tendencia es correctamente predicha por ambos modelos. Además de las constantes de formación de dímeros, también se muestran en la figura las de trímeros, que sólo pueden calcularse para el modelo que los considera. El comportamiento de estas constantes frente al potencial superficial es interesante y merece un estudio detallado.

Cuando ambos sistemas tienen potenciales superficiales parecidos ya vimos que las dos constantes de formación de trímeros son iguales, dada la simetría del sistema. Sin embargo, cuando uno de los sistemas se encuentra más cargado que el otro, se rompe esta simetría

y por tanto la igualdad entre constantes de formación de trímeros. Así, para $\Psi_B \gg \Psi_A$ la constante $k_{B,AB}$ es prácticamente nula, ya que el dímero se encuentra negativamente cargado, y establece una interacción repulsiva con el monómero negativo. Por contra, la constante $k_{A,AB}$ es más parecida a la k_{AB} cuanto mayor es Ψ_B , indicando que la partícula positiva tiene poco efecto en la interacción entre el dímero y otras partículas. Este efecto ya se estudió cuando discutimos los valores obtenidos del ajuste presentado en la gráfica 3.23.

Por otra parte, cuando uno de los sistemas se descarga en exceso también encontramos una situación interesante. Aunque a priori puede parecer similar a la anterior, en este caso se añade una diferencia muy importante: el sistema menos cargado comienza a homoagregar. La constante $k_{B,AB}$, que nos da cuenta de la reacción entre una partícula negativa (poco cargada) con el dímero (principalmente positivo), es grande, en una situación simétrica a la anterior. Sin embargo, la constante $k_{A,AB}$ no es nula, como antes ocurría con la $k_{B,AB}$, sino que toma valores negativos. Este efecto tiene su causa en la homoagregación del sistema menos cargado, pues ya hemos visto que la relación en cargas hace que se anule. Ya que el modelo no incluye la posibilidad de homoagregación, el descenso en la cantidad de monómeros debida a ella se interpreta como formación de dímeros por heteroagregación. Sin embargo, esto causaría una desaparición de partículas más cargadas que no se observa. La solución que encuentra el modelo es generar estas partículas a partir de su reacción con los dímeros (véase sistema (3.17)). En cualquier caso, la causa de estas constantes negativas es la homoagregación del sistema menos cargado y su aparición nos advierte de la inaplicabilidad del modelo.

Una vez que tenemos una técnica de análisis de las evoluciones de los distintos agregados en un proceso de heteroagregación simulado, compararemos los resultados obtenidos aquí con los experimentales que se presentaron en el capítulo anterior.

3.4.2 COMPARACIÓN CON LOS EXPERIMENTOS: EFECTO DEL POTENCIAL DE INTERACCIÓN

Hemos visto en esta sección que es necesario incluir la formación de trímeros en el modelo cinético que utilizemos para estudiar los resultados de simulación. Recordemos que un problema similar encontramos a la hora de analizar los procesos experimentales. Sería deseable aplicar una técnica similar a la aquí utilizada para estudiar aquellos. Sin embargo, recordemos que existen diferencias importantes entre la información que nos proporcionan las simulaciones y los experimentos. Mientras que en el primer caso contamos con la evolución de cada uno de los agregados que se forman durante la agregación, en el segundo

disponemos únicamente de la intensidad de luz dispersada por todo el sistema. Esto implica no sólo la imposibilidad de diferenciar cada uno de los agregados, cuando menos su composición, sino además se hace necesario usar una teoría óptica que también arrastra ciertas aproximaciones en su desarrollo.

Por lo tanto, para comparar las simulaciones con los experimentos, la solución ideal, que es mejorar el análisis que se hace de los datos experimentales, no es posible. Así pues, la solución se plantea en términos de realizar el mismo análisis de las simulaciones que el que se llevó a cabo en los experimentos. Recordemos que allí utilizamos la teoría HHF como modelo cinético, y ajustábamos la pendiente inicial de la curva de luz dispersada frente al tiempo en un intervalo temporal donde habíamos comprobado que los agregados dominantes eran mayores que los dímeros. Para buscar una similitud en los tiempos de ajuste, busquemos una equivalencia somera entre los tiempos de agregación en la simulación y experimentales. Por un lado, las fracciones de volumen son unas 100 veces mayores en la simulación que en las agregaciones experimentales. Por otro, las constantes cinéticas son unas 6 ó 7 veces mayores en el primer caso. Podemos concluir que

$$1 \text{ seg. exp.} \approx 0.0015 \text{ seg. sim.}$$

Así pues, si el intervalo temporal que ajustábamos era del orden de los 100 seg. (véase figura 2.4), el intervalo a ajustar en las simulaciones es ≈ 0.15 seg. Por lo tanto el método de trabajo en las simulaciones es representar $(n_1/n_0)^{-1}$ y ajustar linealmente el tramo inicial de 0.15 seg. y calcular $k_{11,Het}$ haciendo uso de la expresión (3.12). Recordemos que esta constante es proporcional a la pendiente inicial de la curva de intensidad dispersada frente al tiempo, mediante una constante que depende de parámetros ópticos.

El primer paso es comprobar que un sistema con potenciales superficiales iguales produce una campana simétrica frente a n_- que puede ser ajustada mediante una parábola, como indica la expresión (3.12). Del ajuste podremos obtener la constante k_{AB} , y compararla con el valor que obtuvimos en la sección anterior. En la figura 3.27 se presentan los valores de $k_{11,Het}$ frente a n_- para un sistema con potenciales superficiales iguales. La simetría de la campana es evidente, aunque el ajuste parabólico no describe correctamente el comportamiento.

Dado que las homoagregaciones de los dos sistemas no se producen, la expresión (3.12) se reduce a $k_{11,Het} = 2k_{AB}n_-(1 - n_-)$. El ajuste de los puntos de simulación por esta expresión produce un resultado de $k_{AB} = (6.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-17} m^3/s$. Este valor de la constante de formación de dímeros es igual, dentro del error, a las que se obtuvieron utilizando los

Figura 3.27: Constantes cinéticas de formación de dímeros, $k_{11,Het}$, frente a n_- y ajuste parabólico. $\Psi_A = -\Psi_B = 15 \text{ mV}$.

dos modelos presentados en la sección anterior. Así pues, aunque la teoría está siendo aplicada fuera de sus límites, ya que sólo considera formación de dímeros, produce resultados razonablemente buenos.

Para comparar con los resultados experimentales, dado que necesitaremos cargar uno de los sistemas y descargar el otro sin producir homoagregación, vamos a tomar como nivel de referencia un sistema con potenciales superficiales $\Psi_A = -\Psi_B = 50 \text{ mV}$. Esto hace que el intervalo temporal de ajuste sea ahora menor. Además, en las simulaciones se descargará el sistema positivo a la vez que se aumente el potencial superficial en el negativo, en consonancia con la situación experimental.

Una vez establecidas las condiciones de la simulación, vamos a estudiar el efecto de los potenciales superficiales sobre la campana de agregación. Recordemos que el potencial de interacción utilizado hasta ahora ha sido el que considera que el potencial superficial es constante. En la figura 3.28 se muestran las campanas para distintos valores de los potenciales superficiales, sin sus errores para ayudar en el estudio de la figura. El caso del potencial superficial más bajo considerado es el de un sistema con $\Psi_A = 0.1 \text{ mV}$,

donde ya se produce homoagregación del sistema. En la gráfica se muestra también la curva correspondiente a $k_{AA}n_A^2$, que debe restarse de la constante $k_{11,Het}$ en este caso para utilizar el ajuste $k_{11,Het} = 2k_{AB}n_-(1 - n_-)$.

Figura 3.28: *Constantes cinéticas de formación de dímeros, $k_{11,Het}$, frente a n_- , para diferentes potenciales superficiales. Potencial de interacción a potencial superficial constante.*

Los resultados mostrados en la figura son concordantes con los experimentales en algunos puntos pero presentan algunas discrepancias. Podemos ver como a partir de una situación inicial de una campana simétrica, a medida que aumentamos el potencial superficial de un sistema y disminuimos el del otro, la campana se va volviendo más asimétrica. La situación final, donde uno de los sistemas se encuentra completamente descargado, presenta unas constantes cinéticas que claramente muestran la presencia de una interacción atractiva. Esta asimetría de las campanas cuando uno de los sistemas se descargaba se encontró experimentalmente (véase figura 2.16), y ha sido posible encontrarla al estudiar un intervalo temporal más grande.

Sin embargo, el otro hecho importante que se encontró experimentalmente, las reacciones paradas, no se reproduce aquí. Al contrario de lo que ocurría allí, las simulaciones predicen agregaciones siempre, incluso cuando uno de los sistemas se encuentre descargado. Recordemos que al observar este hecho experimental planteamos la posibilidad de

que el potencial de interacción entre las partículas fuera el que considera que la densidad superficial de carga permanece constante. Este potencial presentaba una barrera repulsiva para la interacción entre un sistema descargado y otro cargado, lo que podría explicar la ausencia de agregación a determinadas concentraciones relativas de partículas. Por lo tanto, es interesante realizar las mismas simulaciones que las que se han llevado a cabo en la figura 3.28 con el potencial de interacción que considera que la densidad superficial permanece constante. En la figura 3.29 se presenta la constante cinética $k_{11,Het}$ para distintos valores de los potenciales superficiales utilizando éste potencial de interacción, ec. (1.98).

Figura 3.29: *Constantes cinéticas de formación de dímeros, $k_{11,Het}$, frente a n_- , para diferentes potenciales superficiales. Potencial de interacción a densidad superficial de carga constante.*

El primer hecho destacable en esta figura es que las constantes cinéticas son inferiores a las que se presentaron en la figura 3.28, ya que este potencial es menos atractivo que el anterior. Además, observamos que si uno de los sistemas se descarga mucho el sistema puede permanecer prácticamente estable, aún cuando tenemos partículas positivas y negativas en él. Este efecto es similar al que encontramos experimentalmente, y que ya allí nos sorprendió. Sin embargo, aquí obtenemos todas las reacciones prácticamente

paradas, mientras que experimentalmente sólo se presentaron este tipo de casos cuando la fracción relativa de partículas negativas (muy cargadas) excedía un determinado valor, por debajo del cual, el sistema presentaba agregación (véase figura 2.17). Además la situación intermedia, $\Psi_A = -75 \text{ mV}$ y $\Psi_B = 25 \text{ mV}$, presenta una campana prácticamente simétrica, lo que no está de acuerdo con los resultados experimentales.

Cuando el sistema positivo se descarga completamente, observamos en la figura que la agregación total es más rápida que la que se obtenía cuando el sistema no estaba totalmente descargado. Sin embargo, la reacción que se está produciendo es la homoagregación de ese sistema, ya que la componente de heteroagregación, que se obtiene restando la de homoagregación a la total es nula. Este hecho tampoco se observó experimentalmente, donde la única agregación se producía cuando el sistema positivo estaba descargado en $n_- = 0$ (figura 2.17).

Así pues, cada potencial de interacción estudiado nos produce un efecto de los que se observaron experimentalmente. Como último intento, buscaremos una situación intermedia, la aproximación LSA, ec. (1.99). Recordemos que este potencial permanecía entre los dos potenciales expuestos anteriormente. Esperamos que al utilizarlo mantengamos la asimetría en las campanas obtenida con el potencial HHF a la vez que algunas reacciones sigan estando paradas, como ocurría con el que considera carga superficial constante. En la figura 3.30 se presentan los resultados de las simulaciones utilizando como potencial de interacción el LSA.

Podemos ver en esta figura que aunque la asimetría de las campanas sigue apareciendo, no ocurre así con las reacciones paradas. Cuando el sistema positivo se descarga completamente, la diferencia entre las constantes cinéticas $k_{11,Het}$ y la homoagregación del sistema positivo nos indica la existencia de heteroagregación, pero ésta se produce en régimen difusivo, ya que el potencial de interacción LSA predice interacción nula entre un sistema descargado y cualquier otro.

Así pues, hemos mostrado que las principales características de los resultados experimentales que tanto nos impresionaron en el capítulo anterior, pueden obtenerse mediante simulación, si reproducimos las situaciones experimentales, y utilizamos la misma teoría para su análisis. Por lo tanto hemos mostrado que el origen de los problemas de los resultados experimentales se encuentra en no estar observando la cinética inicial de agregación. Estos problemas son más graves cuanto mayor es la diferencia de cargas entre los sistemas. Además hemos estudiado el efecto que tiene el potencial de interacción, obteniendo diferentes características con cada uno de ellos. Recordemos que los tres potenciales que hemos usado aquí se derivaron mediante una serie de aproximaciones. Es posible que un potencial de interacción obtenido sin estas aproximaciones produzca resultados en las simulaciones similares a los experimentales.

Figura 3.30: Constantes cinéticas de formación de dímeros, $k_{11,Het}$, frente a n_- , para diferentes potenciales superficiales. Potencial de interacción LSA.

3.5 EFECTO DE κ SOBRE LA CINÉTICA DE AGREGACIÓN

En la última sección del capítulo prestaremos atención al efecto de κ sobre la cinética inicial de agregación mediante simulaciones BD. Dado que nuestro objetivo es comparar con experimentos, el análisis de los resultados que proporciona la simulación se llevará a cabo utilizando el modelo cinético propuesto por Hogg *et al.* (HHF). Además, existe otro motivo para usar este modelo, y es que los desarrollados en la sección anterior no consideran la homooagregación de los sistemas, por lo que sería necesario desarrollar un nuevo modelo. Sin embargo, éste no es analíticamente resoluble e implicaría el uso de técnicas numéricas de ajuste.

Otro punto controvertido a la vista de la sección anterior es el potencial de interacción a utilizar. Vimos que ninguno de los que se presentaron en el primer capítulo reproduce completamente los resultados experimentales. Por lo tanto, podemos utilizar cualquiera de ellos, siendo conscientes de qué efectos podemos describir y cuáles no. En este caso hemos optado por el potencial LSA, por ser una situación intermedia entre los otros dos.

3.5.1 SISTEMA CON POTENCIALES SUPERFICIALES SIMILARES

Una vez establecida la interacción entre partículas y el método de análisis de las curvas de evolución de los agregados que nos proporcionará la simulación, comencemos el estudio del efecto de κ sobre la cinética de agregación. El primer sistema a considerar es el compuesto por partículas con igual potencial superficial en valor absoluto pero de signos opuestos, esto es, un sistema simétrico.

En la gráfica 3.31 se presenta la constante cinética de agregación $k_{11,Het}$ frente a κa ¹ para este sistema con igual proporción de partículas positivas que negativas, así como la constante cinética de homoagregación. El comportamiento de esta última ya fue estudiado durante este capítulo, por lo que no merece nuestra atención. Sin embargo, la heteroagregación presenta algunas novedades de interés. A bajo κa la interacción atractiva es tan fuerte que las reacciones que se producen son más rápidas que la difusiva, pero esta atracción es apantallada muy pronto cuando aumentamos el valor de κ . La reducción de la fuerza atractiva es tan grande que la reacción llega a producirse más lentamente que la difusiva, describiendo un mínimo para alcanzar de nuevo la constante cinética el valor de difusivo a alto κa .

Esta gráfica debe ser comparada con la experimental 2.18, donde el sistema que se estudiaba estaba compuesto por dos especies de igual potencial superficial. Las semejanzas entre ambas figuras son claras, aunque existe alguna diferencia. Es destacable que ambas coincidan en los límites a alto y bajo κa , y en la presencia del mínimo. La discrepancia entre ambas figuras la encontramos en la diferente anchura del mínimo que describe la constante $k_{11,Het}$, lo que causará un efecto que aparecerá más adelante.

A partir de estos valores de $k_{11,hetero}$ y de las constantes cinéticas de homoagregación, es posible calcular la de heteroagregación, k_{AB} , haciendo uso de la expresión (3.12), de forma similar a como se actuó con los datos experimentales. Además de comparar las constantes cinéticas entre ellas, recordemos que también se ha calculado la probabilidad de encuentro entre dos partículas, figura 3.4. Por lo tanto, podemos comparar los resultados obtenidos en la simulación de un sistema con muchas partículas con los que se presentaron para un sistema con dos partículas. En la figura 3.32 se muestran los valores de la constante k_{AB} obtenidos como se indicó anteriormente, junto con las constantes de homoagregación.

Se puede ver en esta figura que a bajo κ la interacción atractiva controla completamente el comportamiento del sistema, haciendo que la agregación sea muy rápida. Cuando ésta

¹Los errores de las constantes cinéticas no serán mostradas en ninguna gráfica de esta sección para facilitar el estudio de las mismas. En todos los casos los errores son pequeños, del orden del tamaño del punto.

Figura 3.31: *Constantes cinéticas de formación de dímeros, $k_{11,Het}$ y $k_{AA} = k_{BB}$, frente a κa . $\Psi_A = -\Psi_B = 50 mV$.*

es apantallada, la agregación entre partículas de signos opuestos es difusiva, como cabía esperar. Esta figura la podemos comparar con las simulaciones de los sistemas compuestos por dos partículas. Recordemos que allí la cantidad estudiada es la probabilidad de encuentro y no la constante cinética, pero es posible comparar las tendencias de ambas, que deben coincidir. En la figura 3.4 vemos la probabilidad de encuentro para un sistema con igual potencial superficial en ambas partículas. La similitud entre ambas es evidente, lo que nos indica que aunque el método de análisis de los resultados implica una serie de errores, efectivamente estamos observando los estadios iniciales de la agregación.

Por otra parte, podemos comparar los resultados de simulación con los resultados experimentales, figura 2.19. De nuevo, las semejanzas entre los comportamientos en ambas gráficas es notoria. Nótese que aunque en ambos casos estamos representando constantes cinéticas, no podemos comparar los valores. La causa principal se encuentra en que la interacción hidrodinámica no ha sido incluida en las simulaciones, pero no es la única razón. Si recordamos el efecto de la interacción hidrodinámica en la constante de difusión, se discutió que someramente reduce su valor a la mitad. Sin embargo, los valores de la constante cinética a alto κa son menores aún que esta constante cinética difusiva, por lo

Figura 3.32: Constantes cinéticas de formación de dímeros por heteroagregación, k_{AB} , y homoagregación, $k_{AA} = k_{BB}$, frente a κa . $\Psi_A = -\Psi_B = 50 \text{ mV}$.

que debe existir algún otro efecto que ralentice la agregación y que no ha sido incluida en la simulación. A pesar de todo, la comparación cualitativa de las dos gráficas muestra un acuerdo casi total, salvo en las regiones intermedias de κa donde la caída de k_{AB} al valor difusivo se realiza más rápidamente en la simulación que en el experimento. Este hecho está relacionado con la diferente anchura en el mínimo que describía $k_{11,Het}$ en ambos casos. La causa de esta diferencia puede encontrarse en el potencial de interacción.

Una vez estudiado el caso $n_- = 0.5$ trabajaremos a otras fracciones relativas de partículas que permitan establecer el comportamiento de la campana de agregación estudiada en la sección anterior frente a κ . En la figura 3.33 se presenta la constante $k_{11,Het}$ frente a n_- para distintos valores de κa . El valor más bajo estudiado es mayor que el presentado en la figura 3.30 para $\Psi_A = -\Psi_B = 50 \text{ mV}$, haciendo que los valores de $k_{11,Het}$ que se obtienen aquí sean inferiores a aquellos.

Podemos ver en esta figura que la simetría inicial de la campana no se rompe aunque subamos el valor de κa , como esperaríamos dado que el sistema es simétrico en potenciales superficiales. A bajo κ , su único efecto es reducir la altura del máximo, antes de que llegue

Figura 3.33: Constante cinética de formación de dímeros $k_{11,Het}$ frente a n_- , para distintos valores de κa . $\Psi_A = -\Psi_B = 50 mV$.

a producirse la homoagregación de los sistemas. Este proceso de descenso del máximo hace que éste llegue a valores inferiores al difusivo. Una vez que κ es suficientemente alto como para que comience a producirse la homoagregación de los sistemas la campana se hace cada vez menos pronunciada. Finalmente, para κ alto la velocidad de agregación es independiente de n_- , y todas las agregaciones ocurren en régimen difusivo, ya que todas las partículas tienen sus cargas apantalladas.

Esta situación se asemeja bastante a la que se obtuvo experimentalmente, figura 2.21. Allí también la campana a bajo κ era simétrica y así se mantenía para todo el rango de concentraciones iónicas. La similitud entre ambas es total, aunque la comparación no pueda hacerse entre los valores, por las razones antes indicadas.

3.5.2 AGREGACIÓN CON POTENCIALES SUPERFICIALES DIFERENTES

Estudiaremos a continuación sistemas con partículas de potenciales superficiales diferentes. Con éstos, trataremos de reproducir los resultados que se obtuvieron experimen-

talmente cuando los dos sistemas tenían cargas muy diferentes, pH 7. Recordemos que este caso es especialmente complejo, ya que la campana de agregación es asimétrica y además presentaba algunas reacciones paradas para determinadas concentraciones relativas de partículas. Trataremos de reproducir aquellos resultados mediante un sistema en el que las partículas positivas tengan un potencial superficial muy bajo.

Figura 3.34: *Constantes cinéticas de formación de dímeros $k_{11,Het}$ y homooagregación frente a κa . $\Psi_A = 10 mV$ y $\Psi_B = -90 mV$.*

Comenzaremos estudiando las constantes cinéticas $k_{11,Het}$ en función de κ para igual proporción de partículas positivas y negativas en el sistema. En la figura 3.34 se muestra la constante total de formación de dímeros frente a κ así como las constantes de homooagregación de los dos tipos de partículas, $\Psi_A = 10 mV$ y $\Psi_B = -90 mV$.

En esta figura vemos como la agregación es más lenta en general, aunque se siguen presentando las mismas tendencias en el comportamiento de $k_{11,Het}$ que se obtuvieron cuando los dos sistemas tenían igual potencial superficial. Es destacable que la posición del mínimo se encuentre en el mismo valor de κa que anteriormente. Sin embargo, si comparamos esta figura con la experimental 2.22 se observan serias discrepancias. La más importante es que mientras que aquí la heteroagregación es muy rápida a bajo κ , allí esta agregación era muy lenta. Sin embargo, una vez que la constante $k_{11,Het}$ ha alcanzado el

valor de la homoagregación del sistema más descargado, ambos se mantienen iguales para valores superiores de κa . Como vimos, se pueden obtener reacciones muy lentas cuando uno de los sistemas se encuentra bastante descargado, si el potencial de interacción es el que considera que la densidad superficial de carga permanece constante. Pero esta interacción ya vimos que no reproduce de forma correcta los resultados experimentales (figura 3.29 y discusión) sino que hace que todas las reacciones se ralenticen, independientemente de n_- .

Figura 3.35: *Constantes cinéticas de formación de dímeros $k_{11,Het}$ y homoagregación frente a κa . $\Psi_A = 2 mV$ y $\Psi_B = -100 mV$.*

Puede resultar interesante descargar aún más el sistema positivo, para ver qué ocurre con el mínimo. En la figura 3.35 se presentan las constantes de agregación $k_{11,Het}$ y las de homoagregación para un sistema compuesto por partículas positivas de $\Psi_A = 2 mV$ y negativas de $\Psi_B = -100 mV$. Con estos potenciales superficiales, el sistema de carga positiva es inestable en todo el rango de κ estudiado, mientras que el negativo presenta una gran estabilidad.

El efecto del sistema positivo, con tan bajo potencial superficial es notorio, especialmente a bajo κa . La heteroagregación, que era muy rápida en los sistemas estudiados anteriormente es ahora mucho más lenta, aunque siempre con una velocidad mayor que la

agregación difusiva. Además, el mínimo se ha reducido bastante, aunque sigue existiendo y se presenta en el mismo valor de κa que en los dos casos anteriores.

Si comparamos esta gráfica de nuevo con la 2.22, vemos las mismas diferencias que se encontraron anteriormente. Es destacable que de nuevo la velocidad de heteroagregación es igual a la de homoagregación del sistema más descargado desde que ambos coinciden a bajo κ . Sin embargo, siguen sin observarse agregaciones anormalmente lentas para valores bajos de κa .

Figura 3.36: *Constantes cinéticas de formación de dímeros $k_{11,Het}$ frente a κa , para diferentes valores de los potenciales superficiales.*

Para establecer la evolución del mínimo conforme se va descargando el sistema positivo, en la gráfica 3.36 se han representado las constantes $k_{11,Het}$ para los tres sistemas estudiados frente a κa . Podemos ver en esta figura que el mínimo de $k_{11,Het}$ existe en todos los casos y se sitúa en el mismo valor de κa . Sin embargo su profundidad sí se ve afectada por los valores de los potenciales superficiales, siendo ésta menor cuanto más descargado se encuentra uno de los sistemas. Además, como ya habíamos comentado, a bajo κa , la heteroagregación es más lenta cuanto menor es el potencial superficial. Otro hecho interesante en esta figura es que el valor en el que la constante $k_{11,Het}$ es igual a la difusiva es similar en todos los casos.

Sin embargo, estos efectos pueden ser engañosos, pues la constante $k_{11,Het}$ es una constante de formación de todo tipo de dímeros. Hasta ahora, a bajo κa , nos hemos permitido tratarla como *constante de heteroagregación* ya que implícitamente se supone que a tan bajo κa no se produce homooagregación de los sistemas por separado. Sólo en ese caso, la constante $k_{11,Het}$ es proporcional a la constante de heteroagregación, k_{AB} . Sin embargo, en el caso que nos ocupa, el sistema con $\Psi_A = 2 mV$ es inestable en todo el rango de κa estudiado, por lo que deben realizarse los cálculos para obtener las constantes de heteroagregación en los tres casos.

Figura 3.37: *Constantes cinéticas de formación de dímeros por heteroagregación k_{AB} frente a κa , para diferentes potenciales superficiales.*

En la figura 3.37 se representan las constantes cinéticas de heteroagregación, k_{AB} , para los tres potenciales superficiales considerados. Estas constantes han sido obtenidas utilizando el modelo cinético propuesto en la teoría HHF y utilizando las constantes de homooagregación obtenidas por simulación. Podemos observar en esta gráfica que la constante cinética de heteroagregación es mayor que la difusiva para bajo κa en todos los casos. En este tramo, k_{AB} es menor cuanto más descargado se encuentra el sistema positivo, sin producirse cruces entre sus valores a medida que κa crece. Para altos valores de κ , la constante de heteroagregación alcanza el valor difusivo.

Por último, recordemos el efecto de cruce de las curvas que se producía en la figura 3.36, que ocurría para el mismo valor de κa en los tres casos y cuando $k_{11,Het}$ tomaba el valor difusivo. Este cruce ha desaparecido en la figura 3.37, lo que indica que su causa es la homoagregación de los sistemas, y no un efecto de la interacción atractiva.

Una vez estudiado el caso $n_- = 0.5$, consideremos la evolución de la campana de la velocidad de agregación para un sistema con potenciales superficiales muy distintos. Esta situación se estudió experimentalmente, siendo los resultados que se obtuvieron, y con los que hay que comparar, los que se presentan en las figuras 2.25 y 2.26.

Figura 3.38: *Constantes cinéticas de formación de dímeros, $k_{11,Het}$, frente a n_- , para diferentes valores de κ . $\Psi_A = 10 mV$ y $\Psi_B = -90 mV$.*

Comenzaremos estudiando el sistema con potenciales superficiales $\Psi_A = 10 mV$ y $\Psi_B = -90 mV$. La constante $k_{11,Het}$ frente a n_- se presenta en la figura 3.38 para diferentes valores de κ . Podemos ver en esta gráfica que la asimetría inicial de la campana, que ya conocíamos, se ve acrecentada por la diferente estabilidad de los dos sistemas. Cuando el sistema positivo se encuentra completamente apantallado, y agrega en condiciones de difusión, los sistemas con n_- cercano a cero agregan también en régimen difusivo, mientras que aquellos en los que la mayoría de las partículas son negativas, la agregación es más lenta. Como esperábamos, cuando κ es suficientemente alto, apantalla los dos sistemas y

la constante cinética de formación de dímeros es igual a la difusiva independientemente de n_- , al igual que en el caso del sistema con los dos potenciales superficiales iguales.

Si comparamos esta figura con la 2.25, encontramos bastantes similitudes, salvo en el caso de menor κ , donde ya sabíamos que existían discrepancias. Sin embargo, el mayor parecido con la situación experimental lo encontraremos cuando el sistema positivo se encuentre más descargado, dadas las grandes diferencias en estabilidad que encontramos experimentalmente. Estudiemos, por tanto, el sistema con potenciales superficiales $\Psi_A = 2\text{ mV}$ y $\Psi_B = -100\text{ mV}$, donde las estabilidades de los dos sistemas presentan grandes diferencias.

Figura 3.39: Constantes cinéticas de formación de dímeros, $k_{11,Het}$ frente a n_- , para diferentes valores de κ . $\Psi_A = 2\text{ mV}$ y $\Psi_B = -100\text{ mV}$.

En la figura 3.39 se presenta la constante $k_{11,Het}$ frente a la proporción relativa de partículas negativas para distintos valores de κa . La asimetría es en este caso mucho más clara que en el sistema anterior, lo que hace que la comparación con los resultados experimentales produzca muchas similitudes. Es interesante observar como a $\kappa a = 5$, donde el sistema positivo ya agrega en régimen difusivo, mientras el negativo permanece estable, la agregación del sistema con $n_- \approx 0.2$ se produce a una velocidad superior a la difusiva. Esto nos indica la existencia de una interacción residual similar a la que se estudió

en los resultados experimentales. Cuando κ crece, esta interacción remanente desaparece, y el sistema agrega en condiciones difusivas para n_- cercano a cero. Como es lógico, a alto κa , la agregación del sistema es siempre difusiva, independientemente de la fracción de partículas que contenga.

Por último, para terminar esta sección, prestemos atención a la interacción residual o remanente que se detecta en la gráfica 3.39. Esta interacción ya pudo ser observada cuando estudiamos los sistemas con igual proporción de partículas positivas y negativas, figura 3.35. Sin embargo, en el caso de $n_- = 0.25$, este efecto aparece más claramente, dada la asimetría que presenta la campana de agregación, cuyo máximo aparece en torno a $n_- \approx 0.2$. En la figura 3.40 se presentan las constantes $k_{11,Het}$ para $n_- = 0.5$ y $n_- = 0.25$ así como las de homoagregación frente a κ .

Figura 3.40: *Constantes cinéticas de formación de dímeros, $k_{11,Het}$ frente a κa , para diferentes valores de n_- . $\Psi_A = 2 mV$ y $\Psi_B = -100 mV$.*

Dado que los resultados de la simulación predicen una campana de agregación no muy asimétrica a bajo κ , inicialmente la interacción residual se nota mejor en el caso de $n_- = 0.5$ que en el de $n_- = 0.25$. Sin embargo, a medida que κa crece, la constante $k_{11,Het}$ en el sistema con igual proporción de partículas describe un mínimo dado que el

otro sistema es mucho más estable. Por contra, el sistema con $n_- = 0.25$ no presenta este problema y la interacción residual se observa hasta κa mayores.

Si comparamos la figura 3.40 con la 2.29 encontramos bastantes similitudes entre ambas, salvo en el punto a más bajo κa en la simulación. La interacción residual se encuentra más en el sistema con $n_- = 0.25$ que con $n_- = 0.5$ en ambos casos. Pero también existen algunas diferencias importantes, siendo la principal que allí la agregación en el sistema con igual proporción de partículas se producía a una velocidad inferior a la difusiva, mientras que en las simulaciones este sistema agrega prácticamente siempre en condiciones difusivas.

Por último, para concluir el capítulo, puede resultar interesante recopilar los principales resultados presentados aquí. Recordemos que nos hemos decidido por un modelo de simulación conocido como de dinámica Browniana, en el que la interacción entre las partículas se considera de una forma realista, así como el tiempo. En primer lugar estudiamos la cinética inicial de agregación en un sistema compuesto sólo por dos partículas. De esta forma logramos reproducir los resultados experimentales respecto al alcance del potencial.

A continuación, estudiamos un sistema compuesto por muchas partículas. En primer lugar consideramos que no existía interacción entre ellas, con lo que las agregaciones tratadas eran difusivas. Pudimos ver que el modelo Smoluchowski con un núcleo constante reproduce la evolución de los monómeros. Para agregados superiores, vimos que la hidrodinámica juega un papel fundamental, y que las aproximaciones empleadas en su descripción causan errores. En cualquier caso, la agregación obedece razonablemente bien una cinética de núcleo constante.

En el estudio de heteroagregaciones, el primer paso fue desarrollar un modelo cinético, que nos permitiera analizar los momentos iniciales. Se mostró que es necesario incluir la formación de trímeros en un modelo de cinética inicial, especialmente cuando la diferencia entre los potenciales superficiales de las partículas es grande. La comparación con los experimentos ha mostrado que algunos efectos cuya causa nos era desconocida en el capítulo anterior. El resultado de la comparación es muy bueno, especialmente en el caso de los estudios frente al alcance del potencial.

Capítulo 4

Régimen de Agregación Controlada por Atracción Electrostática: ALCA

4.1. Conocimientos Previos.

4.1.1. Consideraciones Experimentales.

Medida de Tamaño Mediante Dispersión de Luz.

Determinación de la Estructura de los Agregados.

4.1.2. Regímenes Universales de Agregación: DLCA y RLCA.

4.2. Morfología de los Heteroagregados.

4.2.1. Determinación Experimental de la Estructura de los Agregados.

4.2.2. Simulaciones de Dinámica Browniana.

4.3. Cinética de Agregación Controlada por Atracción.

4.3.1. Estudio de los Exponentes de Escalado.

Resultados Experimentales.

Simulaciones de Dinámica Browniana.

4.3.2. Cinética de Heteroagregación.

Estudio de la Polidispersidad en la Agregación.

4.4. Régimen de Agregación Controlada por Atracción: ALCA.

El desarrollo de la geometría fractal [90] supuso un gran avance en diversos campos de la Física. En cuanto a la agregación en sistemas mesoscópicos, permitió la descripción de la estructura de los agregados, y con ello la definición de dos regímenes extremos de agregación en un sistema monocomponente. Mientras en uno de ellos la agregación ocurre en ausencia de interacción, guiada únicamente por la difusión, en el otro, la reacción está controlada por una interacción repulsiva. Así pues, las agregaciones en un sistema monocomponente ocurren en un régimen intermedio entre ellos. Además, se comprobó que estos regímenes no sólo se detectan en la estructura de los agregados, sino también en la cinética de agregación.

En este capítulo mostraremos que es posible obtener otro régimen de agregación cuando la agregación está controlada por una interacción atractiva suficientemente intensa. De nuevo, el régimen de agregación se definirá como el límite en que la interacción atractiva controla en exclusiva la agregación, y no es, por tanto, alcanzable. La interacción atractiva utilizada aquí es eléctrica, que se produce entre partículas con cargas de signos opuestos. Esta existencia de dos tipos de partículas implica una diferencia de este nuevo régimen respecto de los establecidos con anterioridad.

Mientras que este régimen describe agregaciones en un sistema bicomponente, aquellos se aplicaban en monocomponentes. Aunque esta diferencia puede parecer crucial, si los dos sistemas que heteroagregan no presentan diferencias en tamaño o composición, la única diferencia aparece en la interacción entre las partículas. Por lo tanto, podemos establecer una simetría de los regímenes de agregación con interacciones atractiva y repulsiva, encontrándose la agregación difusiva como un régimen intermedio.

A lo largo de este capítulo se presentarán tanto medidas experimentales como resultados de simulaciones BD para estudiar el comportamiento cinético de las agregaciones bajo interacciones atractivas. Mostraremos que en ambos casos el comportamiento que se obtiene es opuesto al encontrado en el régimen de interacciones repulsivas. Por otra parte, se estudiará la estructura de los agregados, de nuevo mediante experimentos y simulaciones, y encontraremos que los resultados nos indican un régimen simétrico al de interacciones repulsivas respecto al difusivo.

4.1 CONOCIMIENTOS PREVIOS

Los primeros indicios de universalidad en agregación coloidal aparecen en los años 80 [91, 92], y son establecidos cuando se comprueba que sus características aparecen independientemente de la naturaleza de las partículas que están agregando [93, 94]. Además de

esta independencia, es posible obtener las características propias de cada régimen mediante simulaciones [95, 96], reafirmando su universalidad.

Los regímenes encontrados se interpretan físicamente como los comportamientos límite en los que la agregación está causada únicamente por la difusión Browniana y cuando ésta está controlada por una interacción repulsiva entre las partículas infinitamente fuerte. En la primera de ellas, el tiempo medio de aproximamiento de dos agregados depende solamente de sus coeficientes de difusión y se conoce por las siglas DLCA. Sin embargo, el otro límite, representado por RLCA, presenta problemas conceptuales.

Como vimos en capítulos anteriores, cuando la interacción repulsiva entre partículas crece, la agregación se ralentiza, pudiendo llegar a pararla. Por tanto, el régimen RLCA es inalcanzable, ya que la agregación no se producirá en tales condiciones. Así pues, este régimen es un límite y se estudia mediante agregaciones muy lentas ¹ [97]. Sin embargo, en la mayoría de los casos, las agregaciones coloidales se producen en situaciones intermedias, y es posible detectar un paso continuo de un régimen al otro [98, 99].

Las características principales de cada régimen de agregación se observan tanto en la cinética de agregación como en la estructura de los agregados. Para la primera de ellas, el modelo cinético que se emplea es el de un núcleo homogéneo, que se presentó en el primer capítulo, ec. 1.153. El estudio de la estructura de los agregados, que fue el primer paso en el reconocimiento de los regímenes de agregación, se basa en la geometría fractal, y las diferencias se establecen en términos de la dimensión fractal.

En la primera parte de esta sección veremos los fundamentos teóricos necesarios para realizar las experiencias que permiten diferenciar los regímenes de agregación. La técnica experimental que usaremos es dispersión de luz con el dispositivo multiángulo que se utilizó para las medidas de cinética inicial de agregación. Mediante técnicas de dispersión de luz, la agregación se sigue de forma global, como ya vimos en el segundo capítulo. Compararemos, por tanto, propiedades medias del sistema, como el número medio de partículas por agregado. Para ello será necesario medir el tamaño medio de la muestra mediante dispersión de luz en modo dinámico.

Por otra parte, se verá como obtener a partir de experimentos de dispersión de luz la estructura de un sistema mesoscópico. A diferencia de la medida de tamaños, se utilizará dispersión de luz en modo estático. Será necesario, además, introducir conceptos de geometría fractal, que permitirán interpretar los resultados que se obtendrán.

¹M.L. Broide propone en su Tesis Doctoral una velocidad de agregación 500 veces más lenta que la difusiva.0

En la segunda parte de esta sección se hará una recopilación de los principales resultados en la literatura que caracterizan los dos regímenes de agregación. Se presentarán tanto resultados cinéticos como de estructura de agregados, que identifican claramente cada régimen. En secciones posteriores compararemos los resultados obtenidos en agregaciones controladas por interacciones atractivas con éstos, lo que nos permitirá identificar un nuevo régimen de agregación.

4.1.1 CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES

En este apartado mostraremos los fundamentos teóricos tanto para la medida de tamaños como para la de estructuras mediante dispersión de luz. Como ya se ha dicho, esta técnica no permite separar la información sobre cada agregado, por lo que tendremos propiedades medias, pero presenta la ventaja de ser poco intrusiva.

La teoría de dispersión de luz que se utilizará aquí se basa en lo ya expuesto en el capítulo segundo, por lo que recogemos todas las aproximaciones que allí se emplearon hasta llegar a obtener la expresión (2.21) del campo eléctrico en la onda electromagnética dispersada. Recordemos que la más importante era la condición de dispersión simple, por lo que nos restringimos en este estudio a sistemas diluidos.

MEDIDA DE TAMAÑOS MEDIANTE DISPERSIÓN DE LUZ

En el segundo capítulo ya se expusieron los fundamentos de dispersión de luz, aunque se prestó especial atención a la dispersión estática. Para medir un tamaño, por contra, debemos recurrir al modo de trabajo dinámico. En él la cantidad estudiada es la intensidad dispersada instantánea, y no su promedio sobre configuraciones del sistema. Estudiando las fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada, es posible *seguir* el movimiento Browniano de las partículas, que como vimos en el primer capítulo depende de su coeficiente de difusión. Por lo tanto, se necesita un cambio en la escala temporal en la que medir; mientras en estática los tiempos de medida son del orden de segundos, en dinámica debemos situarnos en la escala difusiva (microsegundos).

Es interesante recordar de nuevo que el estudio de las fluctuaciones de la intensidad de luz dispersada nos proporcionará información del coeficiente de difusión de las partículas, pero no del tamaño de las mismas. Para obtener su tamaño, será necesario recurrir a alguna teoría que nos permita relacionar ambas cantidades. En el primer capítulo vimos que la relación de Einstein-Stokes nos permite, en el caso de una partícula esférica, calcular su radio. Esto nos restringe a sistemas aún más diluidos, donde podamos despreciar

las interacciones hidrodinámicas entre las partículas. Sin embargo, si este método se emplea con cuerpos no esféricos, como pueden ser agregados de partículas, estaremos determinando su radio hidrodinámico, que ya encontramos en el capítulo anterior.

Por lo tanto, nos interesa estudiar las fluctuaciones de la intensidad de luz dispersada. El modo más sencillo de estudiar las fluctuaciones de una función entre t_0 y t es mediante su función de autocorrelación, que se define como:

$$g_I(\vec{k}, t) \equiv \langle i(\vec{k}, t_0) i(\vec{k}, t) \rangle \quad (4.1)$$

donde la notación es la misma que se utilizó en el segundo capítulo. Puesto que la intensidad detectada es el producto del campo eléctrico detectado por su conjugado:

$$g_I(\vec{k}, t) = \frac{1}{4} \frac{\epsilon_f}{\mu_0} \langle (\vec{E}(0) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}^*(0) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}(t) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \quad (4.2)$$

Este promedio sobre las cuatro cantidades puede escribirse como:

$$\begin{aligned} g_I(\vec{k}, t) &= \frac{1}{4} \frac{\epsilon_f}{\mu_0} \langle (\vec{E}(0) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}^*(0) \cdot \hat{n}_s) \rangle \langle (\vec{E}(t) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle + \\ &+ \langle (\vec{E}(0) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \langle (\vec{E}^*(0) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle + \\ &+ \langle (\vec{E}(0) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \langle (\vec{E}^*(0) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde se ha hecho uso del teorema de Wick [9] y de que las partículas tienen interacciones de corto alcance. El primer término del segundo miembro es la intensidad al cuadrado. Por otra parte, el segundo es nulo [9], como puede verse si recurrimos a la expresión del campo eléctrico (2.21):

$$\langle (\vec{E}(0) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \propto \sum_{i,j}^N \langle \exp \{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i(0) + \vec{r}_j(t)) \} \rangle \quad (4.4)$$

Para realizar este promedio, debemos recurrir a las densidades de probabilidad, teniendo en cuenta que la densidad de probabilidad de $\vec{r}_j(t)$ está condicionada a que en $t = 0$, \vec{r}_i estaba fijado. Por tanto, el promedio anterior queda como:

$$\langle \exp \{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i(0) + \vec{r}_j(t)) \} \rangle =$$

$$= \int_{V_d} d\vec{r}_i^0 \int_{V_d} d\vec{r}_j P(\vec{r}_i) P(\vec{r}_i^0 - \vec{r}_j) \exp \left\{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i^0 + \vec{r}_j(t)) \right\} \quad (4.5)$$

donde se ha empleado el superíndice ⁰ para indicar que el promedio sobre \vec{r}_i se realiza a tiempo cero y recordemos que V_d representa el volumen del que se recibe luz. Para resolver esta integral es interesante realizar un cambio de variable:

$$(\vec{r}_i^0, \vec{r}_j) \rightarrow (\vec{r}_i^0 + \vec{r}_j, \vec{r}_i^0 - \vec{r}_j)$$

cuyo jacobiano es igual a 8. Con esto, la integral anterior puede escribirse como:

$$\frac{1}{8V_d} \left[\int_{V_d} d(\vec{r}_i^0 + \vec{r}_j) \exp \left\{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i^0 + \vec{r}_j(t)) \right\} \right] \int d(\vec{r}_i^0 - \vec{r}_j) P(\vec{r}_i^0 - \vec{r}_j) \quad (4.6)$$

La integral entre corchetes es una delta de Dirac para $\vec{k} = 0$, y es por tanto nula para todos los demás valores de \vec{k} . Queda probado por tanto, que el segundo término de la expresión (4.3) es nulo. El tercer término puede desarrollarse análogamente al segundo, con la diferencia de que aquí el argumento de la exponencial es la diferencia de las posiciones y no la suma:

$$g_E(\vec{k}, t) \equiv \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \langle (\vec{E}(0) \cdot \hat{n}_s) (\vec{E}^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \propto \sum_{i,j}^N \langle \exp \left\{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)) \right\} \rangle \quad (4.7)$$

Este término, por su definición, se conoce como función de autocorrelación del campo, $g_E(\vec{k}, t)$. Si seguimos el desarrollo, llegaremos a una expresión similar a la (4.5) pero con la densidad de probabilidad y la exponencial con el mismo argumento. Por tanto, este término es proporcional a la transformada de Fourier de la densidad de probabilidad. Si consideramos un sistema diluido, ésta vendrá dada por la de una partícula sólo, ec. (1.34), y por tanto:

$$g_E(\vec{k}, t) \propto \exp \left\{ -D_0 k^2 t \right\} \quad (4.8)$$

Finalmente, la expresión (4.3), normalizada con la intensidad media, queda:

$$\hat{g}_I(\vec{k}, t) = 1 + | \hat{g}_E(\vec{k}, t) |^2 = 1 + \frac{1}{[S(k)]^2} \exp \left\{ -D_0 k^2 t \right\} \quad (4.9)$$

donde $\hat{g}_I(\vec{k}, t)$ y $\hat{g}_E(\vec{k}, t)$ son las funciones de autocorrelación de la intensidad y el campo respectivamente, normalizadas a la intensidad media. Esta relación se conoce como relación de Siegert. Sin embargo, existe un problema experimental que hace que esta relación no sea válida nunca. El problema se debe a que el volumen de medida es finito, y por tanto no estamos recibiendo luz dispersada a un único ángulo, sino que la luz recibida tiene un ángulo de dispersión distinto para cada porción infinitesimal del volumen iluminado. Si el volumen estudiado es suficientemente pequeño, la relación de Siegert puede modificarse para que siga siendo válida introduciendo la constante de Siegert, C_{Sg} [9, 100]:

$$\hat{g}_I(\vec{k}, t) = 1 + C_{Sg} |\hat{g}_E(\vec{k}, t)|^2 \quad (4.10)$$

Por tanto, ya tenemos un método para determinar tamaños de partículas mediante dispersión de luz. Una vez determinada la función de autocorrelación de la intensidad, calculamos la del campo, y en una representación semilogarítmica frente al tiempo podemos ajustar una recta, que nos proporcionará el coeficiente de difusión a partir de la pendiente. Utilizando la relación de Einstein-Stokes podemos calcular el radio hidrodinámico a partir de este coeficiente de difusión.

Por último, antes de concluir este apartado experimental es interesante comentar que generalmente no tendremos una muestra con un único tamaño de partícula, por lo que el tamaño hidrodinámico calculado de esta forma será un tamaño medio. Además, el ajuste lineal antes indicado, que se basa en la expresión (4.8), no será posible, ya que existirán varios coeficientes de difusión. La solución se plantea ajustando un polinomio de segundo grado al logaritmo de la función de autocorrelación del campo (ajuste por cumulantes). El coeficiente de orden cero debe ser igual a la unidad, mientras el de primer orden, K_1 , proporciona el tamaño medio. El coeficiente del tiempo al cuadrado, K_2 , nos da información de la polidispersidad de la muestra, Q [100]:

$$Q = \frac{K_2}{K_1^2} = \frac{\langle (D_0 - \langle D_0 \rangle)^2 \rangle}{\langle D_0 \rangle^2} \quad (4.11)$$

siendo $\langle \dots \rangle$ el promedio sobre la distribución de tamaños.

Así pues, ya tenemos una técnica experimental que nos permite calcular la evolución del tamaño medio durante un proceso de agregación. Sin embargo, los modelos que vimos en el primer capítulo no nos proporcionaban esta información, sino la evolución del número medio de partículas por agregado. Evidentemente ambas están relacionadas, pero para pasar de una a otra, es necesario hacer uso de relaciones geométricas entre el tamaño de un agregado y el número de partículas que lo componen, que se verán en el siguiente apartado.

DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA EN AGREGADOS

La estructura de cualquier tipo de sistema se puede estudiar mediante la densidad de probabilidad de todas las partículas que forman el sistema. Si éste es completamente homogéneo, las partículas estarán uniformemente distribuidas, sin ninguna correlación, y la densidad de probabilidad total se puede escribir como producto de las densidades de probabilidad de cada partícula. En el caso de que el sistema esté estructurado, tendremos además una función de correlación del sistema completo, como vimos en el primer capítulo para el caso de dos partículas. Esta correlación se debe a interacciones entre las partículas o a efectos de exclusión de volumen, y por tanto, la función de correlación tenderá a la unidad cuando las partículas se alejen más allá del alcance del potencial de interacción.

Puesto que es más probable que dos partículas se acerquen suficientemente como para interactuar, que lo hagan tres, en la función de correlación total del sistema tendrán mayor importancia las correlaciones de pares que las de tres cuerpos. Igualmente ocurre con las correlaciones de más partículas. Si el sistema es diluido, la contribución de las funciones de correlación a tres o más cuerpos pueden despreciarse, y la estructura del sistema se puede estudiar únicamente mediante la función de correlación de pares, $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$.

A partir de su definición, podemos calcular la función de correlación de pares de un sistema si conocemos las posiciones de todas las partículas del sistema:

$$g(r) d\vec{r} = \frac{\text{Número de pares separados entre } \vec{r} \text{ y } \vec{r} + d\vec{r}}{\text{Número total de pares}} \quad (4.12)$$

Sin embargo, en una situación experimental usual no conoceremos las posiciones, por lo que debemos buscar un método para medir $g(r)$. Ya vimos en el segundo capítulo que el factor de estructura $S(k)$ es esencialmente la transformada de Fourier de la función de correlación de pares, véase ec. (2.28). Por tanto, es posible tener acceso experimental a $g(r)$ y con ella a la estructura del sistema, mediante una transformada inversa de Fourier del factor de estructura.

Además, resultará también interesante estudiar la función de correlación de pares integrada, $c(r)$:

$$c(r) = \frac{\text{Número de pares separados menos que } r}{\text{Número total de pares}} \quad (4.13)$$

Mientras que $g(r) \rightarrow 1$ para $r \rightarrow \infty$, ésta diverge con un comportamiento r^3 . Sin embargo, la ventaja que presenta la integrada es que es más intuitiva, además de presentar menos ruido estadístico que la anterior, por ser su integral. En este punto, resulta interesante detenerse para incorporar a este estudio el concepto de dimensión fractal.

Consideremos una hiperesfera en un espacio de d dimensiones, tendremos por tanto una relación entre el volumen y el radio de la esfera, R :

$$V \sim R^d$$

Por tanto, si tenemos un sistema en d dimensiones, que llena el espacio, su función de correlación integrada, presentará un comportamiento similar,

$$c(r) \sim r^d$$

Sin embargo, es posible que el sistema no llene el espacio completamente, sino que deje algunos huecos. Este problema fue tratado por algunos matemáticos a principios de siglo y condujo al desarrollo de una nueva teoría de la medida [101]. El resultado de mayor interés para nosotros es que es posible medir un conjunto con una dimensión no entera, que se conoce como dimensión Hausdorff o fractal, d_f . En ese caso las funciones de correlación $g(r)$ y $c(r)$ se comportan como:

$$c(r) \sim r^{d_f} \quad \Rightarrow \quad g(r) \sim r^{d_f-d} \quad (4.14)$$

Para un acercamiento más profundo a la teoría de medida, y la definición matemática de dimensión fractal ver [101]. Esta nueva teoría de medida debe interpretarse como una ampliación de la teoría clásica de la medida de Lebesgue, pues proporciona los mismos resultados que aquella en el caso de dimensiones enteras [101]. Así pues, para ver la estructura de los agregados formados en un proceso de agregación utilizaremos esta teoría, con $d = 3$. Nótese que, según el comportamiento de $c(r)$, una dimensión fractal cercana a 3 indica una estructura bastante compacta, mientras que una estructura con muchos huecos, se representa mediante una dimensión más pequeña. Existe un límite inferior lógico para d_f , dado por la necesidad de que el agregado sea continuo, $d_f \geq 1$.

Puesto que pretendemos estudiar la estructura interna de los agregados, si ésta es uniforme, la función de correlación de pares dentro del agregado vendrá dada por:

$$g(r) \sim r^{d_f-3} f(r/R) \quad (4.15)$$

donde $f(r/R)$ es una función que vale 1 dentro del agregado y cae a cero cuando nos acercamos a su frontera, $r = R$. Fuera del agregado, la función de correlación debe caer a la unidad a largas distancias. Chen y Teixeira [102] proponen utilizar una función $f(x)$ exponencial, con lo que el factor de forma, dado en la ecuación (2.28), queda:

$$\begin{aligned} S(k) &\sim \int_0^\infty dr r^2 r^{d_f-3} f(r/R) \frac{\sin kr}{kr} \sim \\ &\sim \frac{1}{k} \int_0^\infty dr r^{d_f-2} \exp\{-r/R\} \sin kr \end{aligned} \quad (4.16)$$

Esta integral puede ser resuelta analíticamente, llegándose a:

$$S(k) \sim \Gamma(d_f - 1) \frac{\sin [(d_f - 1) \arctan kR]}{kR \{1 + (kR)^2\}^{\frac{d_f-1}{2}}} \quad (4.17)$$

Para obtener la dimensión fractal fácilmente, interesa estudiar el régimen $kR \gg 1$, con lo que la expresión anterior se simplifica:

$$S(k) \sim \frac{\sin [(d_f - 1)\pi/2]}{(d_f - 1)R^{d_f}} k^{-d_f} \quad (4.18)$$

El comportamiento $S(k) \sim k^{-d_f}$ puede obtenerse independientemente de la forma de la función $f(x)$, para $kR \gg 1$ [60]. Por otra parte, debemos tener en cuenta que además de esta condición sobre kR , la función de correlación impone una restricción más, pues sólo está definida para distancias superiores al tamaño de una partícula, es decir, valores de k que cumplan $ka < 1$.

Es interesante estudiar a qué intervalo angular corresponde el rango de k que tenemos impuesto, fijadas la longitud de onda y el tamaño de partícula. Si utilizamos luz visible ($\lambda \sim 600 \text{ nm}$), y los sistemas coloidales de los que disponemos, $a \approx 100 \text{ nm}$, la condición $k = a^{-1}$ se cumple para un ángulo de dispersión de 60° . Por lo tanto debemos estudiar los ángulos menores a este. Respecto al límite inferior, dado que depende del tamaño de los agregados, podemos estudiar la estructura en los estadios más avanzados de la agregación con lo que evitamos preocuparnos por él. Por ejemplo, para un tamaño de agregado de una micra, el ángulo mínimo es de tres grados, muy por debajo del límite inferior que nos impone el dispositivo.

Todavía nos queda un problema por resolver antes de encontrar un método experimental que permita medir dimensiones fractales. El problema se encuentra en que experimentalmente no tenemos acceso a $S(k)$, sino a la intensidad dispersada. Como vemos en

la expresión (2.30), la dependencia de la intensidad en k no se debe únicamente a $S(k)$, sino también al factor de forma $P(k)$. Sin embargo, la condición $ka < 1$ hace que $P(k)$ sea prácticamente constante respecto a k en este régimen. Por tanto, ahora sí podemos concluir que la dependencia de la intensidad dispersada en k se debe únicamente al factor de estructura.

Finalmente, el método para determinar la dimensión fractal de los agregados es estudiar la intensidad dispersada en función de k (ángulo de dispersión) y representar $I(k)$ frente a k en una representación logarítmica para ajustar una línea recta. De la pendiente obtendremos directamente d_f . Recapitulando:

$$I(k) \sim S(k) \sim k^{-d_f} \qquad 1/R \ll k < 1/a$$

Por último, recordemos que al finalizar el apartado anterior se dejó planteado el problema de cómo relacionar el número de partículas en un agregado con su tamaño, al que sí se tiene acceso experimental. Como hemos visto, la relación entre el volumen y el tamaño en una estructura fractal es $V \sim R^{d_f}$, siendo R una medida del agregado. El volumen que ocupa se puede calcular como la suma de los volúmenes de las n partículas. Por otra parte, como medida del agregado podemos tomar su radio de giro, que como se discutió es igual al radio hidrodinámico, medido mediante dispersión de luz. Por tanto tendremos:

$$V = nV_0 \sim R_g^{d_f} \qquad R_g \sim n^{1/d_f} \qquad (4.19)$$

Así pues, ya tenemos una forma de relacionar el número de partículas en el agregado con su tamaño.

4.1.2 REGÍMENES UNIVERSALES DE AGREGACIÓN: DLCA Y RLCA

En este último apartado de la sección se mostrarán los principales resultados encontrados en la literatura, y con los que debemos comparar los que se obtengan en las agregaciones controladas por la interacción atractiva. Se verán las principales características de cada régimen de agregación, prestando atención tanto al comportamiento cinético como a la estructura de los agregados.

El estudio de la cinética de agregación a tiempos grandes se realiza con el modelo que considera un núcleo homogéneo en el sistema de ecuaciones de agregación (1.128).

Recordemos que este núcleo tenía el parámetro de homogeneidad, λ , como parámetro libre. Este modelo nos proporciona la evolución temporal del tamaño medio de los agregados en función del parámetro de homogeneidad, ec. (1.162). Como es previsible, las diferencias entre los regímenes de agregación se establecerán en los valores de λ que mejor reproduzcan las cinéticas.

Es necesario comentar aquí, que para caracterizar la cinética de agregación más en profundidad, se desarrolló un modelo de núcleo homogéneo que además incorporaba características de k_{ij} cuando $i \ll j$:

$$k_{ai,aj} = a^\lambda k_{i,j} = a^\lambda k_{j,i}$$

$$k_{ij} \propto i^\mu j^\nu \quad (i \ll j, \lambda = \mu + \nu) \quad (4.20)$$

Este modelo fue propuesto por van Dongen y Ernst [42, 103] y los resultados que se obtienen son similares a los presentados en el primer capítulo, aunque con algunas diferencias. La principal se debe a la introducción de la segunda condición, que permite el cálculo de la función de escalado en la expresión (1.157). Recordemos que en el primer capítulo se obtuvo que la función de escalado era $f_\lambda(x)$, pero el comportamiento de esta función es válido para valores del argumento no muy pequeños. Con las nuevas condiciones del núcleo, es posible calcular la función de escalado para todo x , dependiendo de los valores de μ .

Mediante técnicas que permitan seguir la evolución de los agregados, es posible calcular la función de escalado, que es diferente para cada régimen de agregación [104, 105]. Con una técnica de detección global como son las de dispersión de luz que empleamos en este trabajo, no se tiene acceso a estas funciones, por lo que sólo buscaremos el comportamiento en función del parámetro λ que podemos estudiar mediante la evolución del número medio de partículas por agregado.

Estudemos las principales características de los regímenes de agregación:

- Régimen DLCA:

El régimen DLCA ocurre, como su nombre indica, cuando la agregación está controlada por la difusión browniana de las partículas. Este régimen fue el primero en ser estudiado y comparado con las simulaciones. El trabajo pionero en la estructura de estos agregados corresponde a Forrest y Witten [106], con una dispersión metálica en aire. Construyendo las funciones de correlación a partir de fotografías de microscopía de transmisión de los

agregados encontraron que éstas obedecían una ley de potencias². Esta ley de potencias indica una estructura uniforme en el interior del agregado, que puede ser identificada mediante una dimensión fractal.

La dimensión fractal de los agregados fue determinada por primera vez por Weitz y Oliveira [91] empleando la misma técnica. Se determinó que $d_f = 1.75$, resultado que coincidía plenamente con los obtenidos mediante simulaciones CCA [59]. Este resultado ha sido posteriormente comprobado por muchos otros autores, encontrándose valores en el rango $d_f \approx 1.7 - 1.8$ independientemente de la naturaleza del sistema utilizado [60].

Respecto a la cinética de agregación, varios autores presentaron resultados indicando que la evolución temporal del tamaño medio cumple una relación de potencias [92, 107], lo que indicaba que su estudio se podía realizar mediante un modelo de núcleo homogéneo. El valor del parámetro de homogeneidad fue encontrado $\lambda = 0$ [105, 108], que coincide con el modelo teórico desarrollado por Kolb para agregaciones difusivas [109].

- Régimen RLCA:

Como ya se dijo en la introducción, el régimen RLCA se define como un límite, pues en el caso en que la agregación esté controlada por las interacciones repulsivas, ésta no se producirá. Además, la intensidad de la repulsión puede variar de unos sistemas a otros. Por estas razones, el régimen RLCA ha sido más controvertido en sus inicios. Weitz *et al.* [92] encontraron que en este caso la morfología de los agregados es más compacta que en las agregaciones DLCA. De nuevo se obtuvieron agregados con estructura interna uniforme, pero en este caso la dimensión fractal era mayor que en el caso anterior. Los resultados experimentales mostraron que $d_f \approx 2.0 - 2.1$.

Por otra parte los trabajos experimentales indicaban que la cinética de agregación era exponencial, indicando que $\lambda = 1$ [108]. Además el modelo teórico desarrollado por Ball *et al.* para agregaciones RLCA predecía un valor similar para λ . Sin embargo, también se encuentran resultados experimentales en la literatura que indican que λ es menor que la unidad [105]. Estas discrepancias se deben a los problemas en alcanzar el límite RLCA, y el valor $\lambda = 1$ se toma como el verdadero valor en la RLCA.

Como se describió en el capítulo anterior, las simulaciones de RLCA debían introducir una probabilidad de agregación menor que la unidad para reproducir estos resultados. Los valores de esta probabilidad utilizados en la literatura son del orden de $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ [110].

²La proyección de una figura de tres dimensiones en dos, es una técnica que puede ser empleada sólo cuando la dimensión fractal de la figura es menor de dos. En caso contrario, se introducen cambios en la estructura en la proyección [60].

4.2 MORFOLOGÍA DE LOS HETEROAGREGADOS

Como vimos en la sección anterior, para el estudio cinético de las agregaciones es necesario conocer la estructura de los agregados, lo que permite relacionar su tamaño con el número de partículas que lo forman. Por tanto, es necesario estudiar en primer lugar la estructura de los agregados, lo que por sí sólo presenta un gran interés.

Una vez que conocemos las características de los regímenes DLCA y RLCA, veremos si las agregaciones controladas por interacciones atractivas corresponden a alguno de ellos. Al igual que hicimos en el capítulo segundo, la interacción atractiva la incluiremos en el sistema introduciendo partículas de signos opuestos. Esto provoca no sólo interacciones atractivas sino también repulsivas, entre partículas de igual signo. Volveremos sobre este punto en la última sección de este capítulo.

El estudio de las agregaciones se llevará a cabo tanto experimentalmente como por medio de simulaciones BD. Se tomarán las condiciones en las que los dos sistemas tienen igual potencial superficial y se encuentran en igual proporción. De esta forma, la interpretación de los resultados es más sencilla y no se ve complicada por efectos de aglutinación de partículas de un signo en torno a las de otro. Además, con igual proporción de partículas de ambos signos la velocidad de agregación es mayor y es de esperar que los efectos tanto en la estructura como en la cinética se noten más claramente.

4.2.1 MEDIDA EXPERIMENTAL DE LA ESTRUCTURA DE LOS AGREGADOS

El dispositivo experimental que utilizaremos para estos estudios es el mismo que ya se describió en el segundo capítulo (Malvern modelo 4700c), con la diferencia de que se han eliminado las modificaciones que se describieron en aquel. La fuente de luz es un láser He-Ne, que proporciona luz de longitud de onda de 632 nm, y un goniómetro permite estudiar la luz dispersada entre 10° y 150° . Sin embargo, en la sección anterior hemos visto que la restricción en k se traslada al ángulo de dispersión a estudiar, que para las características del sistema experimental es $< 60^\circ$.

El primer punto a estudiar es cómo se observa la formación de la estructura de los agregados. En la figura 4.1 se presenta la intensidad dispersada por un sistema en agregación en régimen DLCA para distintos tiempos. La concentración de partículas inicial es de $n_0 = 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, y las condiciones de difusión se han obtenido añadiendo sal. Podemos ver como la intensidad dispersada, se incrementa para ángulos bajos y decrece para ángulos altos respecto del valor correspondiente al sistema estable.

Figura 4.1: *Intensidad dispersada por un sistema en agregación difusiva frente a k . Se presentan diferentes estadios de agregación.*

Si continuamos estudiando la intensidad a tiempos superiores, ésta ya no presenta variaciones. En este estado estacionario, se observa linealidad en la gráfica, indicando la existencia de una relación de potencias entre la intensidad y k , y por tanto, una estructura interna uniforme en el interior de los agregados. Si ajustamos una recta en el rango $ka < 1$, tendremos el valor de la dimensión fractal. En la figura aparece el ajuste y el exponente, indicando $d_f = 1.70 \pm 0.04$, valor típico del régimen DLCA.

Además, en la figura 4.1 se detecta otro hecho importante. Cuando la intensidad alcanza el valor estable, el sistema se encuentra en un estado de agregación avanzado, por lo que el número de agregados en el sistema ya es pequeño. Así, vemos como la intensidad presenta más ruido cuanto más avanzado es el estado de agregación. Por tanto interesaría incrementar el número inicial de partículas, con lo que el número de agregados cuando éstos llegan a presentar estructura fractal interna será superior y disminuirán las fluctuaciones en la intensidad. Además de esta ventaja, al crecer el número de partículas, la agregación será más rápida, con lo que tendremos que esperar menos tiempo para que los agregados alcancen estructuras internas uniformes.

En la figura 4.2 se presentan las medidas de dimensión fractal para distintas con-

Figura 4.2: *Dimensión fractal frente a la concentración inicial de partículas. Régimen DLCA en todos los casos.*

centraciones iniciales de partículas. Las medidas están realizadas todas en condiciones difusivas y en el mismo estado de agregación. Podemos ver en esta figura que para bajas concentraciones de partículas el valor de la dimensión fractal es independiente de n_0 . Por contra, cuando la concentración inicial aumenta, se detecta un decrecimiento en la dimensión fractal, indicando que existen problemas en las medidas. La causa de estos problemas hay que buscarla en razones ópticas, principalmente en la dispersión múltiple que ya vimos en el segundo capítulo que aparecía a altas concentraciones de partículas. A la vista de esta figura, la concentración de partículas que utilizaremos en los experimentos es de $n_0 = 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

Una vez que ha sido puesto a punto el método experimental, comenzaremos el estudio de las agregaciones dominadas por la interacción electrostática atractiva. En primer lugar debemos preocuparnos de si la estructura de los agregados es uniforme, y por tanto, puede ser descrita mediante una dimensión fractal. Como sabemos, este efecto se muestra en la linealidad en la representación logarítmica de $I(k)$ frente a k . En la figura 4.3 se presentan las intensidades dispersadas por agregados formados mediante heteroagregación. Además, aparecen también en la gráfica dos curvas de intensidad dispersada por agregados de

homoagregación, una de ellas en régimen DLCA y la otra en situación intermedia entre DLCA y RLCA. La heteroagregación se ha realizado en las condiciones en que ésta es más rápida, que como puede verse en la gráfica 2.19, corresponde la concentración iónica más baja posible. La homoagregación lenta corresponde al sistema negativo, a pH 4.5 y $[NaCl] = 50 \text{ mM}$, lo que produce una agregación tres veces más lenta que la difusiva.

Figura 4.3: *Intensidad dispersada frente a k para un sistema en agregación controlada por interacciones atractivas, difusiva, y dominada por interacciones repulsivas.*

En la figura 4.3 podemos observar que la agregación controlada por fuerzas atractivas produce agregados fractales, como se deriva de la linealidad de $\ln I$ frente a $\ln k$. Este hecho es bastante importante, pues nos indica que a pesar de que las interacciones atractivas introducen una gran complejidad en la agregación, la estructura de los agregados es uniforme. Sin embargo, se observa otro hecho importante en la curva de intensidad frente a k , y es que el tramo lineal desaparece en $ka = 1$, cosa que no ocurre tan drásticamente en los otros casos. En cualquier caso, en el tramo de interés, $k < a^{-1}$, no se observa falta de linealidad, lo que nos garantiza que tenemos una estructura uniforme.

Podemos calcular la dimensión fractal de esta estructura a partir de la pendiente, y compararla con la que se obtiene en otros regímenes. En la figura aparecen también los valores de las dimensiones fractales de los tres casos estudiados. Como ya habíamos visto,

el valor de la agregación difusiva es típico del régimen DLCA. Por otra parte, para la agregación lenta, el valor de la dimensión fractal es mayor que el difusivo, sin llegar a ser RLCA, pues la agregación no es suficientemente lenta. De especial interés para nosotros es el valor que se obtiene en la agregación controlada por interacciones atractivas. Éste es mucho más bajo que el difusivo, como ya se podía prever en la figura, donde esta curva presenta una pendiente menor que la difusiva. Este efecto fue observado por primera vez por A. Fernández Barbero y B. Vincent [7]. No obstante, en esta Tesis hacemos un estudio más sistemático del efecto, confirmándolo mediante simulación y relacionándolo además con cambios en la cinética de agregación.

Una vez que hemos reconocido una estructura nueva en estos agregados, es interesante estudiar cómo es el tránsito de ésta a la estructura DLCA, que previsiblemente se alcanzará a alta concentración iónica, como ya ocurría con la constante de agregación (figura 2.19). En la figura 4.4 se presenta la dimensión fractal de estas estructuras frente a κ , lo que equivale a decir en función del alcance del potencial de interacción. Además se presenta en la figura la dimensión fractal medida en homoagregaciones que se encuentran entre los regímenes DLCA y RLCA.

Figura 4.4: *Dimensión fractal de los agregados formados en agregación dominada por interacciones atractivas en función de κ .*

En esta figura podemos apreciar que efectivamente la dimensión fractal de los agregados tiende al valor difusivo a altas concentraciones iónicas, como cabía esperar ya que el potencial se encuentra completamente apantallado. De la comparación entre los comportamientos de homo y heteroagregación vemos que la interacción atractiva es apantallada a más baja concentración de sal que la interacción repulsiva. Este mismo efecto se encontró ya cuando estudiamos las constantes cinéticas de formación de dímeros (figura 2.19), donde se vio que ésta alcanzaba el valor difusivo a más bajo κ en heteroagregación que en homo.

Así como las homoagregaciones se encuentran en situaciones intermedias entre la RLCA y DLCA, podemos decir que las agregaciones controladas por interacción atractiva se encuentran entre la DLCA y otro régimen que se puede definir como el límite de interacciones fuertes. Esta misma idea se empleó cuando discutimos el régimen ALA en las simulaciones partícula partícula. Podemos designar este nuevo régimen mediante las siglas ALCA (Attraction Limited Cluster Aggregation), conservando la nomenclatura establecida para los otros dos. Según esta idea, las heteroagregaciones que hemos estudiados son situaciones intermedias entre la DLCA y ALCA.

Sobre este nuevo régimen sólo sabemos por ahora que sus agregaciones son más rápidas que las difusivas (al menos inicialmente) y que la estructura de los agregados es también fractal, pero más abierta que los formados por DLCA. Sin embargo, lo único que podemos decir sobre el valor de la dimensión fractal es que debe ser menor o igual ~ 1.4 , pues éste es el menor que nosotros hemos obtenido. Resulta interesante ver si también existen diferencias entre el régimen ALCA y el DLCA a nivel cinético. Pero antes es necesario corroborar los resultados sobre la estructura con simulaciones.

4.2.2 SIMULACIONES DE DINÁMICA BROWNIANA

Puesto que el efecto en la estructura de los agregados está causado por la interacción atractiva, el modelo de simulación que empleemos debe introducir la interacción entre partículas de forma realista, y no mediante probabilidades de agregación. Por lo tanto, emplearemos de nuevo una simulación de dinámica Browniana. Sin embargo, esto plantea un problema que antes no apareció. Para estudiar la estructura necesitamos estar en un estado de agregación avanzado, para tener agregados grandes. Así pues, es necesario comenzar la simulación con un gran número de partículas. Las simulaciones en un espacio discretizado (*lattice simulations*) pueden contener del orden de 10^5 ó 10^6 partículas. Sin embargo, en las simulaciones BD este orden es muy inferior, 10^3 ó 10^4 . Por tanto, debemos llegar hasta estados muy avanzados para que los agregados sean lo más grandes posible.

Las condiciones de simulación que se han tomado aquí son similares a las que se expusieron en el capítulo anterior. Recordemos que no incluimos la interacción hidrodinámica, y que la descripción del movimiento de los agregados se realiza suponiendo que su radio de giro es igual al radio hidrodinámico. Además, en las paredes se consideran condiciones de escalón infinito, y no se permite la rotación de los agregados. Este último punto puede ser controvertido, ya que allí se justificó alegando que el sistema es homogéneo y por tanto una rotación del agregado no introduciría diferencias en la agregación. Sin embargo, estamos planteando la necesidad de llegar a los últimos instantes de la agregación, y ahí el sistema será altamente heterogéneo, ya que quedan pocos agregados. A pesar de todo, la rotación no es incluida en la mayoría de los trabajos de simulación, por lo que nosotros tampoco lo incluiremos.

Para estudiar la estructura de los agregados, la simulación nos ofrece ventajas respecto a los experimentos ya que tenemos acceso a la posición de las partículas. Tenemos ahora dos posibilidades para estudiar la estructura de los agregados, como vimos en la primera sección. La primera de ellas es a partir de la relación entre el volumen del agregado y su radio de giro, que nos proporciona la expresión (4.19). La segunda posibilidad se basa en estudiar directamente la función de correlación de pares del sistema, y ajustarla por una expresión del tipo r^{d_f-3} .

Comencemos estudiando la primera de ellas. En la figura 4.5 se muestra el radio de giro en función del número de partículas en el agregado formado en agregación difusiva. En esta gráfica se presentan todos los agregados que se formaron en un sistema de 10.000 partículas, hasta que el número final de agregados fue de 100. La simulación se realizó mediante 5 sistemas independientes de 2000 partículas cada uno. Las barras de error corresponden al error estadístico al realizar la media de los radios de giro de los agregados con igual número de partículas.

Como se puede ver en esta figura, existe una relación potencial entre el radio de giro de un agregado y el número de partículas que lo forman, como se indica en la expresión (4.19). A partir de la pendiente del ajuste lineal de $\ln R_g$ frente a $\ln n$ podemos obtener la dimensión fractal de la estructura. En la gráfica aparece el ajuste lineal, para agregados de más de 10 partículas, así como el valor de d_f . La dimensión fractal que se obtiene es típica de un proceso DLCA, como cabía esperar.

Por otra parte, según vimos en la sección anterior, podemos estudiar la estructura de los agregados mediante la función de correlación de pares, ec. (4.14). En la figura 4.6 se presenta la función de correlación de pares para distintos tiempos de agregación en régimen DLCA. Ésta se ha construido directamente a partir de su definición, tomando como dr la cuarta parte del radio de la partícula. Además, para evitar problemas derivados del

Figura 4.5: *Radio de giro de los agregados frente al número de partículas que los componen en agregación difusiva.*

tamaño finito de la caja, se ha considerado una caja de lado igual al triple de la original, compuesta por 27 réplicas de ésta. De esta forma ha sido posible estudiar la correlación a distancias del orden del lado de la caja. Este método hace que exista una correlación artificial entre las partículas y sus réplicas a una distancia igual al lado de la caja, causando la aparición del pico a $r \approx 2 \cdot 10^{-5}m$.

Se puede observar como a medida que crece el tiempo, la función de correlación toma valores más altos, indicando que cada vez hay más pares de partículas separadas por una distancia menor, como corresponde a la formación de agregados. Además, también vemos en la gráfica que el tramo lineal va creciendo, lo que nos muestra que la estructura se va formando. En el último estado estudiado, correspondiente a un tamaño medio de 400 partículas por agregado, el tramo lineal que se observa es bastante extenso y permite el cálculo de dimensión fractal. En la gráfica se presenta el ajuste lineal de $\ln g(r)$ frente a $\ln r$ y la dimensión fractal que se obtiene a partir de la pendiente. De nuevo el valor que se obtiene es típico del régimen difusivo en el que se realizó la simulación.

A pesar de que el valor de la dimensión fractal sea correcto, en la figura 4.6 podemos observar que la función de correlación de pares presenta mucho ruido. Como ya se discutió

Figura 4.6: *Función de correlación de pares frente a la distancia de separación para distintos estados de agregación. Agregación difusiva.*

en la sección anterior, este ruido se puede reducir si estudiamos su integral, $c(r)$. En la figura 4.7 aparece la integral de $g(r)$ en los mismos estados de agregación que anteriormente. Como esperábamos, esta función presenta mucho menos ruido estadístico que la anterior. De nuevo observamos que a distancias pequeñas, conforme aumenta el tiempo crece el número de pares, como causa del proceso de agregación. Además, el tramo lineal también crece con el tiempo, indicándonos que la estructura dentro de los agregados es uniforme y que puede caracterizarse mediante una dimensión fractal. A largas distancias todas las curvas muestran un comportamiento r^3 , que es el esperado para la función de correlación integrada.

En esta figura podemos calcular de nuevo la dimensión fractal a partir de la pendiente del ajuste de $\ln c(r)$ frente a $\ln r$ (línea discontinua). En la gráfica se muestra su valor, $d_f = 1.77 \pm 0.02$, que de nuevo está dentro del rango de dimensiones fractales obtenidas en procesos DLCA. Nótese que la determinación de d_f mediante $c(r)$ implica menos errores que mediante $g(r)$, por lo que este método es preferible respecto a aquel.

Por lo tanto hemos visto dos métodos para determinar la estructura de los agregados. Mientras que en el primero de ellos se considera una propiedad global del agregado, como es

Figura 4.7: *Función de correlación de pares integrada frente a la distancia de separación para distintos estados de agregación. Agregación difusiva.*

el radio de giro, en la segunda posibilidad estudiamos una propiedad local. Además de esta diferencia, es importante notar que el cálculo de la dimensión fractal por medio del radio de giro necesita mucha más estadística que por medio de la función de correlación. Por estas razones las dimensiones fractales se determinarán en el resto de la sección haciendo uso de las funciones de correlación de pares integradas.

Establecido el método de análisis, empezaremos estudiando las estructuras de los agregados formados en los distintos regímenes de agregación. La heteroagregación se simulará con dos sistemas con potenciales superficiales iguales en valor absoluto y de signos opuestos en igual proporción, para reproducir las condiciones experimentales. En la figura 4.8 se presentan las funciones de correlación integradas para una agregación difusiva, y agregaciones controladas por interacciones atractivas y repulsivas. La homoagregación se ha realizado con $\kappa a = 10$, mientras que en la heteroagregación se consideró $\kappa a = 1$ ($|\Psi_A| = |\Psi_B| = 50 \text{ mV}$ en ambos casos). En todos los casos la función de correlación se ha obtenido cuando el número medio de partículas por agregado era $\langle n \rangle = 400$.

En esta gráfica podemos observar que tanto las agregaciones controladas por interacciones repulsivas como atractivas producen agregados con una estructura interna uniforme,

Figura 4.8: *Función de correlación de pares integrada frente a la distancia de separación para agregación controlada por atracción, difusiva y dominada por interacciones repulsivas.*

como se deduce del tramo lineal de $\ln c(r)$ frente a $\ln r$. Además, las funciones de correlación se han ordenado de abajo hacia arriba para distancias no muy grandes, tomando los valores más altos la correspondiente a agregación con interacciones repulsivas mientras que los más bajos se obtienen para fuerzas atractivas. Las tres funciones de correlación integradas toman valores similares, y todas muestran el comportamiento límite r^3 para distancias muy superiores al tamaño de los agregados.

A partir de esta ordenación de las funciones $c(r)$ podemos deducir que a estas distancias la estructura de los agregados formados bajo interacciones repulsivas es la más compacta, ya que tienen más pares de partículas separados por distancias pequeñas. Por su parte, la agregación con interacciones atractivas produce agregados con una estructura más abierta, como se deduce de tener menos pares de partículas a poca distancia. Los agregados formados en agregación difusiva presentan una estructura intermedia, al igual que ocurría en la situación experimental. Esta descripción de la estructura de los agregados puede hacerse de forma cuantitativa si estudiamos los valores de las dimensiones fractales obtenidas para las tres funciones de correlación. Como vemos en la gráfica, la dimensión fractal de los agregados formados en presencia de interacciones repulsivas es

la mayor, $d_f = 2.14 \pm 0.02$ obteniéndose un valor típico de RLCA. Por otra parte, la agregación con fuerzas atractivas produce agregados con una dimensión fractal menor que la difusiva, $d_f = 1.66 \pm 0.02$.

Esta situación es muy similar a la que se obtuvo experimentalmente y corroboran la existencia de una estructura más abierta en los agregados formados por fuerzas atractivas. Podemos hablar por tanto del régimen ALCA, que, a falta de las medidas cinéticas, ha sido observado mediante simulaciones y experimentos. Sin embargo, las diferencias entre las dimensiones fractales de las agregaciones controladas por interacciones atractivas y por difusión son mayores en los experimentos que en las simulaciones. Para disminuir aún más el valor de la dimensión fractal debemos hacer que la interacción atractiva tenga más alcance, es decir, reducir κ . Además, en simulación podríamos tomar un κ tan bajo como quisiéramos con lo que el límite ALCA podría alcanzarse y así estudiar sus características. Sin embargo, esto presenta una dificultad, ya que hacer que el alcance del potencial sea mayor tenemos una restricción dada por el propio sistema: que es finito. Para trabajar con potenciales de largo alcance, debemos considerar un sistema más grande, o bien utilizar el método de la sumatoria de Eward [66]. Puesto que tan sólo queremos identificar el régimen de agregación ALCA, no recurriremos a estas soluciones, y únicamente disminuirémos κ hasta que veamos que aparecen los efectos del borde de la caja ³.

En la figura 4.9 se presentan los resultados de la dimensión fractal respecto a κa para agregaciones con interacciones atractivas y repulsivas. Todas las simulaciones han partido de 2000 partículas individuales, y las dimensiones fractales han sido determinadas mediante la función de correlación. El potencial de interacción es el LSA tanto en homo como en heteroagregación.

En la comparación de esta figura con la experimental, figura 4.4, se observan muchas similitudes. Al igual que allí ocurría, la dimensiones fractales en las homoagregaciones son mayores que en DLCA, mientras que para los agregados formados bajo la acción de interacciones atractivas son menores que ésta. Como se puede ver, la transición de ALCA a DLCA se realiza a un valor de κ inferior que la de RLCA a DLCA. Si reducimos κ aún más, comenzamos a observar los efectos de finitud de la caja. Así, para $\kappa a = 0.01$ se obtiene una dimensión fractal de 1.74 ± 0.01 , valor que no se ha presentado en la gráfica.

³Para $\kappa a = 1$ el alcance del potencial es del orden del radio partícula, muy por debajo del tamaño de la caja.

Figura 4.9: *Dimensión fractal en agregaciones controladas por interacciones atractivas y repulsivas frente a κa .*

4.3 CINÉTICA DE AGREGACIÓN CONTROLADA POR ATRACCIÓN

En la sección anterior vimos como las agregaciones controladas por una interacción atractiva producen una estructura diferente a las que se observan tanto en DLCA como en RLCA. Eso nos permitió definir un régimen de agregación nuevo, el ALCA. Veremos ahora si las diferencias que se encontraron entonces, se presentan también a nivel de cinética de agregación. Como allí se hizo, estudiaremos las cinéticas de agregación experimentalmente y por medio de simulaciones BD.

Recordemos que el análisis de las agregaciones se hace en base al modelo cinético de núcleo homogéneo. El valor del parámetro de homogeneidad del núcleo, λ , nos permite identificar los regímenes de agregación, $\lambda = 0$ en DLCA y $\lambda = 1$ en RLCA. La transición de un régimen a otro se realiza de forma continua, con λ variando entre 0 y 1.

Para finalizar esta sección estudiaremos la evolución de la polidispersidad del sistema en agregación controlada por interacciones atractivas y la compararemos con la difusiva.

Además será necesario buscar una forma de comparar la polidispersidad calculada mediante la expresión (1.147), con la medida a través de la función de correlación de la intensidad, ec. (4.11). Con las simulaciones tendremos acceso a la distribución de agregados, con lo que será posible calcular la polidispersidad de la primera forma. Por contra, la polidispersidad obtenida experimentalmente es la calculada usando el segundo método.

4.3.1 ESTUDIO DE LOS EXPONENTES DE ESCALADO

Comenzaremos mostrando los resultados experimentales sobre la cinética de agregación. El dispositivo experimental que se ha utilizado en esta parte del trabajo es el mismo que ya se mostró en el segundo capítulo y que también se utilizó en la sección anterior, aunque en ambos casos se utilizó en modo estático. Como hemos visto, para la medida de los tamaños de los agregados, necesitamos trabajar en modo dinámico. En éste, pretendemos seguir las fluctuaciones de la intensidad en la escala temporal difusiva, por lo que es necesario utilizar un detector de respuesta rápida. Además, tenemos que construir la función de correlación de la intensidad, también en un tiempo corto. Nuestro dispositivo viene equipado con un fotomultiplicador y un correlador integrado en una tarjeta conectada a un PC. De esta forma el dispositivo nos proporciona la función de correlación de la intensidad en el tiempo requerido. El análisis de esta función de correlación se ha llevado a cabo por programas realizados a tal efecto en este trabajo de Tesis en lenguaje FORTRAN.

Las condiciones experimentales se han tomado iguales a las de la sección anterior, es decir, ambos sistemas tienen igual potencial superficial en valor absoluto y signos contrarios y se encuentran en proporciones iguales. Las simulaciones se llevarán a cabo en esas mismas condiciones para comparar las evoluciones del número medio de partículas por agregado obtenidas con los resultados experimentales.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como se mostró en la primera sección de este capítulo, la medida del tamaño de una partícula se realiza por medio del primer cumulante de la función de correlación de la intensidad dispersada. Empezaremos estudiando la evolución del tamaño en distintas agregaciones, donde variaremos la interacción entre partículas. En la figura 4.10 se muestran tres evoluciones correspondientes a agregaciones controladas por atracción, difusión y repulsión.

La agregación en condiciones difusivas se ha obtenido con una concentración iónica suficiente para apantallar la interacción entre las partículas. Por su parte, en la agregación

controlada por atracción la concentración de sal en el medio fue la menor posible, mientras que el tercer caso corresponde a homoagregación del sistema aniónico a pH 4.5 y $[NaCl] = 50 \text{ mM}$. Todas las agregaciones se han realizado con una concentración inicial de partículas de $n_0 = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, donde se comprobó que el tamaño se determina correctamente y la curva de evolución de tamaño no presenta excesivo ruido.

Figura 4.10: *Evolución temporal del tamaño en tres agregaciones: controlada por atracción, difusión y repulsión.*

En la figura podemos ver que existen importantes diferencias entre las tres agregaciones. En total concordancia con lo que se mostró en el segundo capítulo, la heteroagregación es la más rápida de las tres, mientras que la agregación con interacciones repulsivas es la más lenta. La agregación difusiva se sitúa en una posición intermedia, como cabía esperar. Además se observa un cambio claro en la forma de la curva. Mientras que tanto las curvas de la agregación controlada por atracción como la difusiva son claramente cóncavas, la agregación lenta produce una evolución prácticamente lineal. Recordemos que el régimen RLCA predice un crecimiento del número medio de partículas por agregado exponencial, lo que nos llevaría a un crecimiento del tamaño convexo. Por tanto, la homoagregación que hemos estudiado es una situación intermedia entre la DLCA y la RLCA.

Sin embargo, en la evolución del radio hidrodinámico influyen tanto la cinética de agregación como la estructura del mismo. Por tanto, para un estudio cuantitativo de las diferencias debemos estudiar el número medio de partículas por agregado, $\langle n \rangle$, donde sólo hay información cinética. Para su cálculo es necesario hacer uso de la estructura fractal de los agregados, que vimos en la sección anterior, como se muestra en la expresión (4.19). En la figura 4.11 se presentan las evoluciones de $\langle n \rangle$ para agregaciones controladas por atracción, difusión y repulsión entre partículas.

Figura 4.11: *Evolución temporal experimental del número medio de partículas por agregado en tres agregaciones: controlada por atracción, difusión y repulsión.*

En esta figura se aprecian varios hechos de interés. En primer lugar, destaquemos que en todos los casos se alcanza un comportamiento asintótico a tiempos grandes, indicando que $\langle n \rangle$ puede ser ajustado por una expresión de tipo potencial frente al tiempo en esta región. Este tramo lineal se alcanza antes en las agregaciones controladas por fuerzas atractivas y difusivas, mientras que en la homoagregación lenta el transitorio inicial es bastante largo. Además la pendiente del tramo lineal es mayor cuanto más lenta es la reacción, lo que de nuevo sitúa a la agregación difusiva entre las otras dos situaciones. Podemos utilizar el modelo de núcleo homogéneo, y obtener el parámetro de homogeneidad del núcleo, λ , a partir del exponente la pendiente del ajuste lineal. Sin embargo, ésto es

válido únicamente en los casos de la agregación difusiva y la lenta, puesto que ambas son homoagregaciones y este núcleo puede reproducir su cinética de agregación.

Para la reacción de heteroagregación, la utilización del modelo de núcleo homogéneo no se encuentra justificada. En el primer capítulo vimos que la cinética de heteroagregación general viene dada por el sistema de ecuaciones (1.165). En él, podemos ver que ni siquiera hay un único núcleo (el ejemplo que allí se presentó, de agregaciones dominadas por carga, constaba de dos núcleos constantes). Podemos estudiar el exponente de escalado que ajusta las evoluciones temporales de $\langle n \rangle$, y obtener λ sólo en los casos de homoagregación, pero se calculará también en el caso de la heteroagregación aunque sabemos que ahí carece de sentido físico. Los ajustes lineales de $\ln \langle n \rangle$ frente a $\ln t$ se presentan en la gráfica, así como los valores de λ obtenidos a partir de ellos.

Comprobamos que, como ya habíamos advertido con anterioridad, la agregación difusiva presenta un valor de λ intermedio. Además, este valor es similar al obtenido en la literatura para el régimen DLCA. Para la reacción de agregación controlada por interacciones repulsivas, el parámetro de homogeneidad vale 0.34 ± 0.05 lo que nos indica que esta agregación transcurre en una situación intermedia entre DLCA y RLCA. El valor que más nos interesa es el que se obtiene en la heteroagregación, que aunque carece de sentido físico, sí nos ayuda a comprobar una vez más que las agregaciones controladas por carga no pueden ser descritas mediante los regímenes DLCA o RLCA. Al igual que ocurría en los estudios de estructura, la cinética nos ha mostrado un nuevo régimen de agregación, el ALCA, que se encuentra opuesto al RLCA, dejando al DLCA en una situación intermedia.

Como ya se discutió en la sección anterior, la heteroagregación que se presentó en la figura 4.11 probablemente corresponderá a una situación intermedia entre el régimen de agregación difusiva y el ALCA. Para estudiar mejor esta transición, variaremos la concentración iónica, con lo que estaremos modificando el alcance del potencial. En la figura 4.12, se presenta un estudio del parámetro de homogeneidad frente a κ , para hetero y homoagregaciones. Como esperábamos, a alta concentración iónica, todas las cargas han sido apantalladas y tanto la hetero como la homoagregación reproducen el valor difusivo de λ .

La mayor diferencia entre ambos comportamientos aparece a bajo κ , donde la cinética de homoagregación se reproduce con valores de λ más altos cuanto menor es κ , mientras que la heteroagregación muestra el comportamiento opuesto. El primero de ellos es la tendencia esperada, puesto que cuanto menor sea κ la cinética de homoagregación vendrá mejor descrita por el régimen RLCA, en el que $\lambda = 1$. Sin embargo, el comportamiento de λ en la heteroagregación es justo el contrario, aunque de nuevo no sabemos donde se encuentra el límite de λ para $\kappa \rightarrow 0$.

Figura 4.12: *Parámetro de homogeneidad experimental frente a κ para agregaciones controladas por atracción y repulsión.*

Podemos especular sobre cuál es este límite inferior de λ , aunque siempre teniendo en mente que la cinética de heteroagregación no puede ser descrita mediante el modelo de núcleo homogéneo. En cuanto al límite superior, existe la restricción $\lambda < 2$ que ya se presentó en el primer capítulo, aunque ese límite no se alcanza en las agregaciones más lentas. Por su parte, el límite inferior no tiene ninguna restricción física para λ , por lo que éste podría llegar a tender $-\infty$. En tal caso, el exponente de la evolución temporal del número medio de partículas por agregado sería cero, lo que nos mostraría una reacción parada. En la misma línea, recordemos que la función $f_\lambda(x)$, que nos daba la distribución de agregados, tenía como límite la función delta de Dirac en $x = 1$ cuando $\lambda \rightarrow -\infty$. Esto nos indicaba que todos los agregados tenían igual tamaño. Por otra parte, si tomamos el límite $\lambda \rightarrow -\infty$ en la expresión que nos proporcionaba la evolución temporal del número de agregados, vemos que este es igual al número de partículas. Por tanto, este límite de λ nos llevaría a una reacción en la que no se ha formado ningún agregado.

Evidentemente, éste no puede ser el límite correcto para λ , pero tampoco el modelo cinético es el correcto, por lo que no podemos desecharlo. Sin embargo, sí es posible concluir que un valor de λ negativo y grande en valor absoluto reproduciría una agregación

muy lenta o incluso parada. Podemos pensar que este efecto está causado por la presencia de interacciones repulsivas en el sistema entre partículas de igual signo, y que también son de alcance infinito en el régimen ALCA.

SIMULACIONES DE DINÁMICA BROWNIANA

Los resultados mostrados en el apartado anterior son muy interesantes, pues nos enseñan que el régimen ALCA es opuesto al RLCA tanto en la morfología de los agregados como en la cinética de su formación. Es importante corroborarlos mediante simulaciones, lo que ampliará el ámbito de su aplicabilidad. Como ya se ha dicho, las simulaciones se realizarán en las mismas condiciones en las que se han hecho los experimentos, estas son, igualdad de potenciales superficiales y de proporción de partículas. El potencial de interacción será en todos los casos el LSA, al igual que en el estudio de las estructuras.

La simulación nos puede proporcionar directamente el número medio de partículas por agregado, por lo que no será necesario recurrir a los datos de estructura como ocurrió en los experimentos. En la figura 4.13 se muestran la evolución de $\langle n \rangle$ para agregaciones controladas por atracción, difusión y repulsión. La simulación del primer caso se ha realizado con $\kappa a = 0.1$ y un sistema compuesto por 8000 partículas, al igual que la agregación difusiva. En la agregación con interacción repulsiva $\kappa a = 10$ y el número de partículas fue de sólo 2000.

Esta gráfica es similar a la que se presentó en la sección experimental, figura 4.11, y debemos compararla con ella. En esta figura observamos de nuevo que hay un tramo lineal a tiempos grandes en la representación logarítmica. Este tramo aparece antes en la agregación controlada por fuerzas atractivas y más tarde en la controlada por repulsión. Además, el tramo lineal presenta una pendiente menor en el caso de interacciones atractivas, siendo la mayor en las repulsivas. El ajuste de este tramo de la curva permite el cálculo de los parámetros de homogeneidad, que también se presentan en la figura 4.13.

Vemos que la agregación difusiva produce un valor de λ prácticamente nulo, de acuerdo con el resultado esperado para el régimen DLCA. La agregación con interacciones repulsivas obedece a una cinética con $\lambda = 0.643 \pm 0.006$, un valor intermedio entre los regímenes DLCA y RLCA. El valor más interesante para nosotros es de nuevo el que se obtiene en la agregación con interacción atractiva. Volvemos a obtener aquí un valor negativo, al igual que se obtuvo experimentalmente. Esto nos confirma una vez más que las agregaciones en sistemas con interacciones atractivas se sitúan entre el régimen difusivo y el ALCA. Como ya discutimos en la sección anterior el límite de interacciones de alcance infinito no puede

Figura 4.13: *Evolución temporal mediante simulación del número medio de partículas por agregado en tres agregaciones: controlada por atracción, difusión y repulsión.*

estudiarse mediante simulaciones, ya que el tamaño de la caja donde estamos simulando el sistema es finito.

Siguiendo los pasos que dimos en el estudio experimental, veremos el efecto de κ sobre λ mediante simulaciones. En la figura 4.14 se presenta este estudio. Todas las simulaciones en esta gráfica se han llevado a cabo con 2000 partículas, salvo las que se mostraron en figura anterior. Los resultados que se obtienen son completamente concordantes con los experimentales que se mostraron en la gráfica 4.12. Tenemos por tanto, una confirmación más de que lo que estamos encontrando es un verdadero régimen de agregación, independiente de la naturaleza de las partículas que agregan.

4.3.2 CINÉTICA DE HETEROAGREGACIÓN

Además de estudiar el comportamiento de la cinética de agregación a tiempos largos mediante el exponente de escalado, podemos prestar atención a la evolución de los agregados directamente, aunque en este caso no podremos comparar con resultados experimentales, ya que no tenemos acceso experimental a ella.

Figura 4.14: *Parámetro de homogeneidad mediante simulación frente a κa para agregaciones controladas por atracción y repulsión.*

En la figura 4.15 se presenta la evolución de los agregados de menos de seis partículas y del número total de agregados. La simulación se ha realizado con 4000 partículas y $\kappa a = 0.1$, que corresponde con la evolución del número medio de partículas por agregado presentada en la figura 4.13.

Es interesante observar en esta figura como los agregados cargados (con un número impar de partículas) se encuentran en exceso respecto a los neutros (con un número par de partículas). Este tipo de cinéticas no puede ser reproducido por un modelo cinético de homoagregación con núcleo homogéneo, lo que una vez más nos confirma que los resultados que hemos obtenido de λ para heteroagregación carecen de sentido físico. La cinética de agregación que puede explicar estos resultados debe obedecer el sistema de ecuaciones (1.165), donde sí se considera que hay varias especies agregando. Recordemos que en el primer capítulo se expuso una cinética de heteroagregación controlada por carga con la que se obtuvieron resultados similares a los que aquí se han obtenido.

En aquel modelo, la agregación era descrita por dos constantes cinéticas, dando cuenta una de ellas de la agregación dirigida por carga, mientras que la otra representaba las agregaciones en las que uno de los agregados era neutro. Variando la relación entre estas dos

Figura 4.15: *Evolución temporal de los agregados de menos de seis partículas y el número total de agregados.*

constantes, se obtuvieron cinéticas de agregación en las que sobrevivían a tiempos largos los agregados cargados o los neutros, (figuras 1.19 y 1.20). A partir de las simulaciones podemos calcular una constante cinética correspondiente a una reacción dirigida por carga, así como otra en la que la reacción implique a un agregado neutro. Para la primera de ellas podemos estudiar la reacción de formación de dímeros, mientras que un ejemplo de la segunda es la formación de trímeros.

Haciendo uso de la cinética de agregación inicial extendida que se expuso en el capítulo anterior, sistema de ecuaciones (3.17), es posible calcular estas constantes cinéticas. Con los valores obtenidos para ellas se ha obtenido la evolución de los distintos agregados de acuerdo con el sistema de ecuaciones (1.166) y su comparación con los resultados de simulación se presenta en la figura 4.16.

En la figura podemos ver que la concordancia entre la previsión teórica y los resultados de simulación se reduce a los instantes iniciales. Esto nos indica que el modelo teórico no es válido para describir la evolución de los agregados en heteroagregación o que la simulación falla en este punto. Sin embargo, hay varios aspectos que nos pueden servir de ayuda.

Figura 4.16: *Evolución temporal de los agregados de menos de seis partículas mediante simulación y comparación con el modelo teórico.*

Uno es el hecho de que sean las especies cargadas las que sobrevivan a tiempos grandes. Esto nos indica que los agregados neutros no interaccionan de forma difusiva con el resto, pues en tal caso serían ellos los que se encontrarían en exceso. Además, la agregación teórica es más rápida que la simulada, aunque inicialmente el modelo es correcto, pues el sistema de ecuaciones (1.165) se reduce al (3.17) para tiempos pequeños. Por tanto, el núcleo empleado para cada reacción no puede ser constante, sino que debe decrecer conforme aumenta el tiempo, esto es, el tamaño de los agregados.

Este último resultado se encuentra en consonancia con un parámetro de homogeneidad negativo, aunque recordemos que ese modelo no es aplicable en este caso. Si los dos núcleos considerados en el modelo de heteroagregación fueran homogéneos y tuvieran un parámetro de homogeneidad negativo, la reacción sería más lenta que la predicha por el modelo teórico estudiado con anterioridad.

ESTUDIO DE LA POLIDISPERSIDAD EN LA AGREGACIÓN

Como se ha dicho, estos resultados no pueden ser comparados con la cinética de agregación experimental, ya que no tenemos acceso a ella. Sin embargo, sí podemos estudiar la polidispersidad mediante dispersión de luz, y comparar los valores de ésta en agregaciones controladas por atracción con las difusivas. Además existe otra motivación para este estudio, y es un comportamiento inesperado encontrado por A. Fernández Barbero y B. Vincent [7] en heteroagregaciones que indicaban la formación de un gel a tiempos grandes. Este comportamiento se detectó mediante dispersión de luz y se confirmó mediante microscopía óptica de contraste de fase.

La comparación de las polidispersidades experimental y teórica es un problema que debemos resolver antes de comenzar el estudio. Recordemos que la primera de ellas, Q , se obtiene analizando la función de correlación de intensidad en las experiencias de dispersión dinámica de luz. Por otra parte, la polidispersidad, definida para un sistema en agregación, V , se presentó en el primer capítulo como función de los momentos de la agregación, ec. (1.147). La comparación entre ellas no es directa y merece su estudio. Sorensen y Taylor [111] presentaron un trabajo en el que se relacionaba la polidispersidad experimental con los momentos en un proceso de agregación:

$$Q = \frac{M_{p-2/d_f} M_p}{M_{p-1/d_f}^2} - 1 \quad (4.21)$$

donde d_f es la dimensión fractal de los agregados y p es un parámetro utilizado para aproximar la intensidad dispersada por un cuerpo de volumen V como $I \sim V^p$. El exponente p depende del ángulo de dispersión, variando entre 2 y 1, cuando el ángulo varía en 0 y π respectivamente. Esta aproximación es válida para tamaños no muy grandes, comparados con la longitud de onda de la radiación incidente.

Para comprobar su bondad, debemos recurrir a una teoría que nos proporcione la intensidad dispersada por un cuerpo de forma exacta. La teoría de dispersión de luz que vimos en el segundo capítulo era también una aproximación para tamaños pequeños, por lo que no la podemos emplear como teoría exacta con la que comparar. La teoría que nos proporciona la intensidad dispersada de forma exacta fue desarrollada por G. Mie, en 1908 [45]. En ella la intensidad dispersada por una partícula esférica se obtiene como una serie en funciones asociadas de Legendre, que no puede sumarse analíticamente.

En la figura 4.17 se presenta la intensidad dispersada por una partícula esférica frente a su radio, calculada según la teoría de Mie y la aproximación $I \sim V^p$. El ángulo de

Figura 4.17: *Intensidad dispersada por una partícula esférica frente al radio calculadas mediante la teoría de Mie y la aproximación $I \sim V^p$. Ángulo de dispersión: 90° .*

dispersión se ha tomado igual a $\pi/2$ y la longitud de onda $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. Podemos ver que la aproximación es bastante pobre, siendo válida únicamente a tamaños pequeños.

En un proceso de agregación, es de esperar que el tamaño de los agregados llegue a ser grande, pero es en este rango donde la aproximación es peor. Por último, antes de desecharla es necesario decir que mejora para ángulos pequeños, aunque mucho menores de los que nos son accesibles con nuestro dispositivo experimental [39].

A pesar de esta aproximación en el desarrollo de la expresión (4.21), podemos utilizarla para los instantes iniciales de la agregación, cuando el tamaño de los agregados no sea muy grande. Para ello veamos a qué ángulo debemos medir para que la expresión (4.21) iguale a la (1.147). Si intentamos hacer que ambos coeficientes de polidispersidad sean similares, debemos hacer no sólo $p = 2$ sino que además necesitamos que $d_f = 1$. Esta última condición no se dará nunca, por lo que nunca coincidirán las polidispersidades medida y calculada.

Así pues, para comparar los resultados de simulación con los experimentales, debemos calcular la polidispersidad en la simulación a través de la expresión (4.21). Sin embargo,

este índice no es una verdadera polidispersidad (pues depende del ángulo de dispersión), y además presenta problemas para tamaños grandes. Por tanto, este método resulta muy arriesgado y no lo emplearemos. En lugar de ello, obtendremos la polidispersidad experimental a partir de la función de correlación de intensidad y la compararemos con la calculada utilizando los momentos en la simulación. La comparación se podrá realizar sólo cualitativamente.

Para la medida experimental de la polidispersidad, debemos decidir el ángulo al que medir. Si éste es muy bajo, la intensidad dispersada depende fuertemente del tamaño del agregado, por lo que la luz dispersada por los agregados más pequeños será despreciable frente a la que dispersan los más grandes. Por tanto, el índice de polidispersidad determinado de esta forma no considerará los agregados más pequeños, y no será correcto. Por contra, si estudiamos la luz dispersada a ángulos más grandes, la intensidad dispersada por los agregados no depende tanto de su tamaño, con lo que los más pequeños comienzan a ser *visibles*. Puesto que queremos medir la evolución de la polidispersidad en una agregación, nos interesa que el coeficiente de polidispersidad esté determinado lo más sensiblemente posible. Por tanto, el ángulo de dispersión debe ser grande.

En la figura 4.18 se presenta la evolución de la polidispersidad en una agregación difusiva y una controlada por atracción, a un ángulo de dispersión de 150° , el más grande que nos permite el dispositivo experimental. Las agregaciones se han realizado a la misma concentración de partículas que la que se tomó en los estudios de cinética, $n_0 = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. La concentración iónica en el caso de la heteroagregación se ha tomado lo más baja posible, para potenciar el efecto de la atracción sobre la polidispersidad en la agregación.

En la figura podemos ver que las dos polidispersidades atraviesan un transitorio inicial, pasado el cual alcanzan un valor constante. Además este valor es mayor para la agregación controlada por atracción que para la difusiva. Se ha repetido esta misma experiencia para otros ángulos de observación, y como se esperaba, la diferencia ha disminuido conforme decrecía el ángulo de dispersión.

Es interesante comparar estos resultados con los que se obtienen de simulación. Como se dijo, el índice de polidispersidad estudiado aquí se ha calculado de acuerdo con la expresión (1.147). En la figura 4.19 se presentan los resultados de simulación, de nuevo para una agregación difusiva y una controlada por fuerzas atractivas. Ambas simulaciones se han llevado a cabo en un sistema compuesto por 2000 partículas, siendo $\kappa a = 0.1$ en el caso de la heteroagregación. Es destacable el hecho de que la polidispersidad en la agregación difusiva se mantiene un poco por debajo de la unidad, con un valor alrededor de 0.8. Recordemos que el modelo de agregación de núcleo constante, que era válido en los instantes iniciales ($t \leq 2s$) presentaba un valor de la polidispersidad igual a la unidad.

Figura 4.18: *Evolución temporal de la polidispersidad experimental para una agregación difusiva y una controlada por atracción. Ángulo de dispersión: 150°.*

Si comparamos esta figura con la experimental 4.18 observamos muchas similitudes entre ambas. En ambos casos se observa un transitorio inicial, pasado el cual, las dos agregaciones alcanzan valores aproximadamente constantes. Además, el valor de la polidispersidad es mayor en la agregación controlada por atracción que en la controlada por difusión, indicando al menos que la cinética obtenida mediante simulaciones no presenta incongruencias con la experimental.

Así pues, tanto las medidas como los resultados de simulación son concordantes en predecir una polidispersidad mayor en la heteroagregación que en la agregación difusiva. Esto nos confirma una vez más que el método de simulación empleado es muy realista y reproduce muchas características de las agregaciones experimentales. Finalmente, es necesario comentar que ni los experimentos ni las simulaciones predicen una polidispersidad anormalmente alta, que pueda indicar la formación de un gel.

Figura 4.19: *Evolución temporal de la polidispersidad para una agregación difusiva y una controlada por atracción mediante simulación.*

4.4 RÉGIMEN DE AGREGACIÓN CONTROLADA POR ATRACCIÓN: ALCA

En las secciones anteriores hemos visto como el comportamiento cinético, tanto a tiempos cortos como grandes, y la estructura de los agregados formados por heteroagregación de partículas de signo de carga opuesta no puede explicarse mediante los regímenes DLCA o RLCA o una situación intermedia. Se ha mostrado que en el límite de interacciones de alcance infinito entre partículas, el régimen de agregación que se encuentra es completamente nuevo. Las características de éste, son opuestas al RLCA, dejando en una situación intermedia el DLCA. Al nuevo régimen lo hemos llamado ALCA, conservando la nomenclatura existente en la literatura.

Sin embargo, desde el punto de vista de las interacciones en el sistema, las situaciones que nos conducen a los regímenes RLCA y ALCA no son opuestas. En el primero de ellos, las interacciones son repulsivas entre todas las partículas que conforman el sistema, mientras que en el segundo, hay interacciones tanto atractivas como repulsivas. Esto nos

impide trasladarnos de forma continua del régimen RLCA al ALCA, pasando por DLCA, cosa que sí puede hacerse si estudiamos únicamente sus características. Por lo tanto, la pregunta que se nos plantea es: ¿Es necesaria la existencia de interacciones repulsivas en el sistema para obtener las características del régimen ALCA?

Para responder esta pregunta, buscaremos un sistema con sólo interacciones atractivas de largo alcance en el sistema, y veremos si las características de su agregación son las mismas que las de ALCA. Este propósito no puede llevarse a cabo experimentalmente con los sistemas con que disponemos. Por tanto, debemos recurrir a las simulaciones y confiar en que los resultados que obtengamos de ellas sin comparar con experimentos. Además, la simulación nos permite utilizar cualquier potencial de interacción.

Estudiaremos un sistema compuesto por partículas que se atraen con un potencial exponencial, similar al LSA pero siempre atractivo. De esta forma, la interacción entre partículas de signos opuestos no ha sido modificada, pero la de partículas de igual signo ha sido convertida en atractiva. El resto de características de la simulación permanecen igual que en las anteriores.

Dado que ahora existen más interacciones atractivas que en las simulaciones de heteroagregación, los efectos de finitud de la caja que encierra el sistema aparecerán a alcances menores, es decir κ mayores. Por lo tanto, compararemos los resultados de agregación que obtengamos en el sistema con sólo interacciones atractivas con las heteroagregaciones a un potencial superficial de $50 mV$ y un valor de κ no muy bajo, $\kappa a = 1$ y en ambos casos ⁴. Por similitud con el desarrollo del capítulo, comenzaremos estudiando la morfología de los agregados formados en ambas agregaciones. En la figura 4.20 se presentan las funciones de correlación de pares integradas para las dos agregaciones, además de una obtenida en régimen DLCA. En ambos casos, el sistema considerado constaba de 2000 partículas, y la función de correlación se determinó cuando quedaban cinco agregados en el sistema.

La figura nos muestra claramente que el efecto de las interacciones repulsivas es muy pequeño en la estructura final de los agregados. En todos los casos se observa que la función de correlación obedece una expresión potencial para distancias menores del tamaño del agregado, indicando que la estructura es uniforme en todos los casos. La pendiente del ajuste de $\ln c(r)$ frente a $\ln r$, proporciona el valor de la dimensión fractal, que se presenta también en la figura. Como esperábamos, las dimensiones fractales obtenidas son muy similares en la heteroagregación y en la agregación con interacciones únicamente atractivas, aunque ambas son inferiores al valor difusivo.

Por lo tanto, hemos comprobado que la causa de que se obtengan dimensiones fractales menores que las difusivas en heteroagregación es la presencia de interacciones atractivas,

⁴Se comprobó que en $\kappa a = 0.1$ los efectos de finitud de la caja ya se presentaban.

Figura 4.20: *Función de correlación de pares integrada del sistema en una agregación con sólo interacciones atractivas, heteroagregación y agregación difusiva.*

y no la mezcla de interacciones atractivas y repulsivas. Así pues, tenemos resultados similares en ambos sistemas, pero no sabemos si el límite de interacciones con alcance infinito será el mismo en ambos casos.

Una vez estudiada la estructura de los agregados, pasaremos a la cinética de agregación, donde sí esperamos encontrar diferencias. En la figura 4.21 se muestran las evoluciones del número medio de partículas por agregado para heteroagregaciones y agregaciones con interacciones únicamente atractivas. Podemos ver que ésta última es más rápida que la anterior, especialmente en los instantes iniciales, ya que sus valores del número medio de partículas son mayores desde el comienzo del tiempo estudiado.

Un hecho importante en la figura es que de nuevo, la evolución temporal del número medio de partículas por agregado puede ser descrita mediante un crecimiento potencial. En este caso, la hipótesis de núcleo homogéneo sí puede ser válida, pues estamos tratando una homoagregación, y el sistema de ecuaciones que lo describe es el (1.128). De la pendiente, podemos obtener el parámetro de homogeneidad λ , y compararlo con el valor que se obtuvo en heteroagregación en estas mismas condiciones (donde carece de sentido

Figura 4.21: *Evolución temporal del número medio de partículas por agregado para heteroagregación y agregación con interacciones únicamente atractivas.*

físico). Los valores se presentan en la misma gráfica, observándose que λ es negativo en ambos casos, pero es menor en la agregación con sólo interacciones atractivas.

Por lo tanto, aunque la reacción es más rápida con interacciones atractivas que en heteroagregación, hemos comprobado que el valor negativo de λ es causado por la presencia de interacciones atractivas. Este hecho es muy importante, pues un núcleo homogéneo con parámetro de homogeneidad negativo, indica una agregación que se va ralentizando con el tiempo. A esta misma conclusión llegamos en la discusión de la figura 4.16 donde comparamos la cinética de agregación simulada con el modelo teórico de heteroagregación dado por el sistema de ecuaciones (1.166). Sin embargo, allí podía plantearse que el mecanismo que causa este frenado en la velocidad de agregación es que los agregados se vuelven más neutros en carga conforme avanza el tiempo. Aquí este efecto no existe y obtenemos de nuevo $\lambda < 0$, indicándonos que esta característica es propia de la interacción atractiva.

En cualquier caso, debe quedar claro que el comportamiento de las agregaciones con interacciones atractivas es similar existan interacciones repulsivas o no en el sistema. Sin

embargo, no encontramos nada que nos de indicios de si el límite de interacciones de alcance infinito es el mismo en ambos casos o no, al igual que ocurría en los estudios de estructura.

Así pues, las dos agregaciones controladas por interacciones atractivas aquí estudiadas presentan similares características, aunque existen diferencias importantes en el sistema. Podemos decir que la interacción atractiva es la única responsable de los comportamientos observados, aunque no sabemos si la repulsión puede hacer que los regímenes que se alcanzarán en ambas situaciones son diferentes. En cualquier caso, podemos hablar de un régimen de agregación controlado por interacciones atractivas, ALCA, cuya transición a DLCA puede estudiarse mediante heteroagregaciones.

Para concluir el capítulo, es conveniente recopilar los resultados más interesantes que se han expuesto. La primera sección fue tan sólo un repaso de los fundamentos teóricos sobre dispersión de luz y regímenes de agregación que han sido utilizados a lo largo del capítulo. En la segunda sección comenzamos mostrando resultados experimentales sobre la estructura de los agregados. Tras comparar con los obtenidos por simulación, podemos concluir que se está observando un régimen de agregación completamente nuevo que se caracteriza por producir agregados de estructura más abierta que la agregación difusiva. Bautizamos este nuevo régimen como ALCA.

Para definir mejor este régimen, realizamos también estudios de su cinética de agregación. En consonancia con los resultados de capítulos anteriores, la agregación controlada por interacciones atractivas resultó la más rápida. De nuevo, los resultados mostraron que la agregación se produce de acuerdo con un régimen de agregación distinto del DLCA y RLCA. Estos resultados fueron corroborados completamente por las simulaciones, dando carácter general a los mismos.

Por último, se ha estudiado la agregación en un sistema donde las interacciones entre pares de partículas es siempre atractiva. De esta forma hemos comprobado que el efecto de las interacciones repulsivas en la heteroagregación no son responsables de las características del régimen ALCA. Tan sólo queda la duda de si las repulsiones las modificarán haciendo que el comportamiento límite en $\kappa \rightarrow 0$ sea diferente en ambos sistemas.

Conclusiones

Del trabajo expuesto en esta Tesis Doctoral, resulta interesante extraer las siguientes conclusiones:

1. La cinética inicial de la agregación controlada por interacción atractiva muestra una fuerte dependencia en los potenciales superficiales de las partículas, siendo ésta más rápida cuando las partículas menos cargadas se encuentran en exceso. Cuando la especie más cargada está en mayoría, la reacción se ralentiza, pudiendo llegar a detenerse en la formación de unos pocos dímeros.
2. En el caso de que los sistemas tengan potenciales superficiales diferentes, la teoría HHF no puede explicar los resultados de la cinética inicial de heteroagregación.
3. La cinética inicial de heteroagregación es mucho más rápida que las agregaciones difusivas a baja concentración iónica cuando los sistemas tienen igual potencial superficial en valor absoluto. A alta concentración de sal, la constante cinética de formación de dímeros es igual a la difusiva.
4. Cuando los sistemas tienen potenciales superficiales muy diferentes, se ha comprobado la existencia de una interacción eléctrica residual o remanente.
5. Las experiencias a distinta concentración inicial de partículas han mostrado una posible dependencia de la cinética inicial de agregación en sistemas con potenciales superficiales muy diferentes, cosa que no se detecta cuando éstos son similares.
6. Las simulaciones de dinámica Browniana de agregación en condiciones difusivas producen una evolución de los monómeros compatible con un modelo de núcleo constante. El resto de agregados requieren de una descripción correcta de la hidrodinámica para ajustarse a este modelo.
7. Las simulaciones de agregaciones controladas por carga nos indican que la falta de aplicabilidad de la teoría HHF se debe a la formación de trímeros, que no se tiene en cuenta en el modelo.

8. Los diferentes potenciales de interacción producen algunos efectos en la campana de la constante cinética de formación de dímeros frente a la proporción de partículas encontrados experimentalmente. Sin embargo, ninguno de ellos es capaz de reproducir todos los efectos.
9. El estudio del efecto de κ sobre la cinética inicial de heteragregación mediante simulaciones ha mostrado un buen acuerdo en el caso de sistemas con potenciales superficiales iguales, así como cuando estos son distintos, salvo para valores bajos de κ .
10. Los resultados sobre la morfología de los agregados, tanto experimentales como de simulación, nos indican una estructura mucha más abierta en los heteroagregados. Esta situación no puede explicarse por los regímenes de agregación DLCA ó RLCA.
11. La cinética de agregación también ha mostrado características diferentes de la DLCA como de la RLCA. Estos resultados se han obtenido por simulación y experimentalmente.
12. Los dos resultados anteriores confirman la existencia de un nuevo régimen de agregación, controlado por interacciones atractivas de largo alcance. Este régimen ha sido "bautizado" como ALCA (Attraction Limited Cluster Aggregation).

Bibliografía

- [1] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [2] R. Hogg, T.W. Healy, D.W. Fuersteanu, *Trans. Faraday Soc.* , **62** 1638 (1966).
- [3] J.A. Maroto, Tesis Doctoral, Univ. Granada, 1996.
- [4] J.A. Maroto, F.J. de las Nieves, *Colloids Surf. A* **96** 121 (1995).
- [5] N. Ryde, E. Matijević, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **90** 167 (1994).
- [6] A.M. Islam, B.Z. Chowdhry, M.J. Snowden, *Adv. Colloid Interface Sci.* **62** 109 (1995).
- [7] A. Fernández Barbero, B. Vincent, Enviado para su publicación (1999).
- [8] *Kinetics of Aggregation and Gelation*, Ed. F. Family y D.P. Landau. North Holland, Amsterdam, 1984.
- [9] J.K.G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [10] M.P. Langevin, *C.R. Acad. Sci. Paris* , **146** 530 (1908).
- [11] S. Chandraseckhar, *Rev. Mod. Phys.*, **15** 1 (1943).
- [12] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons, Nueva York, 1991.
- [13] A.M. Vasilyev *An Introduction to Statistical Physics*, URSS, Moscú 1994 (Trad. G. Leib).
- [14] B.V. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim. (USSR)* , **14** 633 (1941).
- [15] Véanse las revisiones en *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, p.e. V.A. Parseguin, E.A. Evans , **1** 53 (1996).

- [16] J.E. Sader, S.L. Carnie, D.Y.C. Chan, *J. Colloid Interface Sci.*, **171** 46 (1995).
- [17] Y. Qian, R. Bowen, *J. Colloid Interface Sci.*, **201** 7 (1998).
- [18] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Academic Press, Londres, 1991.
- [19] B.V. Derjaguin, *Discuss. Faraday Soc.*, **18** 85 (1954).
- [20] H. Kihira, E. Matijević, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **42**, 1 (1992).
- [21] J.Th.G. Overbeek, *Colloid Surfaces*, **51** 61 (1990).
- [22] E. Barouch, E. Matijević, V.A. Parsegian, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, **82** 2801 (1986).
- [23] H. Oshima, D.Y.C. Chan, T.W. Healy, L.R. White, *J. Colloid Interface Sci.*, **92** 232 (1983).
- [24] E. Barouch, E. Matijević, T.A. Ring, J.M. Finlan, *J. Colloid Interface Sci.*, **67** 1 (1978).
- [25] J. Gregory, *J. Chem. Soc., Faraday Trans II*, **69** 1723 (1973).
- [26] J. Gregory, *J. Colloid Interface Sci.*, **51** 44 (1975).
- [27] F. London, *Z. Phys.*, **63** 245 (1930).
- [28] R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Vol. I. Oxford University Press, Oxford, 1983.
- [29] E.M. Lifshitz, *Sov. Phys. JETP.*, **2** 73 (1956).
- [30] D.C. Prieve, W.B. Russel, *J. Colloid Interface Sci.*, **115** 463 (1988).
- [31] H. Sontag, K. Streng, *Coagulation Kinetics and Structure Formation*, Plenum Press, Nueva York, 1987.
- [32] M. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, **92** 129 (1917).
- [33] N.A. Fuchs, *Z. Phys.*, **89** 736 (1934).
- [34] L.A. Spielman, *J. Colloid Interface Sci.*, **33** 562 (1970).
- [35] M. Stimson, G.B. Jeffery, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **111** 110 (1926).
- [36] E.P. Honig, G.J. Roeberson P.H. Wiersema, *J. Colloid Interface Sci.*, **36** 97 (1971).

- [37] R.M. Ziff, en *Kinetics of Aggregation and Gelation*, Ed. F. Family y D.P. Landau. North Holland, Amsterdam, 1984.
- [38] A. Fernández Barbero, Tesis Doctoral, Univ. Granada, 1994.
- [39] A. Fernández Barbero, A. Schmitt, M. Cabrerizo Vílchez, R. Martínez García, *Physica A*, **230** 53 (1996).
- [40] R.M. Ziff, M.H. Ernst, E.M. Hendriks, *J. Phys. A*, **16** 2298 (1983).
- [41] Véase también: R. Botet, R. Jullien, *J. Phys. A*, **17** 2517 (1984).
- [42] P.G.J. van Dongen, M.H. Ernst, *Phys. Rev. Lett.*, **54** 1396 (1985).
- [43] J.L. Spouge, *Macromolecules*, **16** 121 (1983).
- [44] J.K.G. Dhont, *Physica A*, **120** 238 (1983).
- [45] M. Kerker, *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, Nueva York, 1969.
- [46] M.D. Carbajal-Tinoco, F. Castro-Román, J.L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. E*, **53** 3745 (1996).
- [47] A.E. Larsen, D.G. Grier, *Nature*, **385** 230 (1997).
- [48] H. Benoit, R. Ullman, A.J. de Vries, C. Wippler, *J. Chim. Phys.*, **59** 889 (1962).
- [49] A. Lips, C. Smart, E. Willis, *Trans. Faraday Soc.*, **67** 2979 (1971).
- [50] A.M. Puertas, F.J. de las Nieves, *J. Phys. C*, **9** 3313 (1997).
- [51] A.M. Puertas, J.A. Maroto, F.J. de las Nieves, *Colloids Surf. A*, **140** 23 (1998).
- [52] D. Giles, A. Lips, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **74** 733 (1977).
- [53] D. Bastos, J.L. Ortega, F.J. de las Nieves, R. Hidalgo-Álvarez, *J. Colloid Interface Sci.*, **176** 232 (1996).
- [54] R. Hidalgo-Álvarez, F.J. de las Nieves, A.J. van der Linde, B.H. Bijsterbosch, *Colloid Surf.*, **21** 259 (1986).
- [55] A.M. Puertas, F.J. de las Nieves, Aceptado para su publicación en *J. Colloid Interface Sci.*
- [56] H.S. Harned, B.B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, New York, 1958.

- [57] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, New York, 1992.
- [58] T.A. Witten, L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47** 1400 (1981).
- [59] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.*, **51** 1119 (1983).
- [60] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific, Singapore, 1989.
- [61] F. Family, P. Meakin, T. Vicsek, *J. Chem. Phys.*, **83** 4144 (1985).
- [62] S. Stoll, E. Pefferkorn, *J. Colloid Interface Sci.*, **160** 149 (1993).
- [63] S. Stoll, E. Pefferkorn, *J. Colloid Interface Sci.*, **177** 192 (1996).
- [64] M. Lach-hab, A.E. González, E. Blastein-Barojas, *Phys. Rev. E*, **54** 5456 (1996).
- [65] H.F. van Gardener, W.H. Dokter, T.P.M. Beelen, R.A. van Santen, E. Pantos, M.A.J. Michels, P.A.J. Hilbers, *J. Chem. Phys.*, **102** 480 (1995).
- [66] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. Williams, *Particle Deposition and Aggregation*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1995.
- [67] D.L. Ermak, *J. Chem. Phys.*, **62** 4189 (1975).
- [68] C. Kanaoka, H. Emi, W. Tanthapanichakoon, *AIChE Journal*, **29** 895 (1983).
- [69] Y.I. Chang, J.J. Whang, *Colloids Surf. A*, **125** 137 (1997).
- [70] D.M. Heyes, P.J. Mitchell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90** 1931 (1994).
- [71] M. Whittle, E. Dickinson, *J. Chem. Phys.*, **107** 10191 (1997).
- [72] M. Whittle, E. Dickinson, *Mol. Phys.*, **90** 739 (1997).
- [73] G.C. Ansell, E. Dickinson, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **83** 167 (1987).
- [74] M.T.A. Bos, J.H.J. van Opheusden, *Phys. Rev. E*, **53** 5044 (1996).
- [75] M.T.A. Bos, Tesis Doctoral. Universidad de Wageningen (Holanda). (1997).
- [76] W. Härtl, H. Versmold, U. Witting, P. Linse, *J. Chem. Phys.*, **97** 7797 (1992).
- [77] N. Agmon, A.L. Edelstein, *J. Chem. Phys.*, **100** 4181 (1994).
- [78] B.J.T. Morgan, *Elements of Simulation and MonteCarlo Method* Chapman and Hall, Londres, 1984.

- [79] A.M. Puertas, J.A. Maroto, A. Fernández Barbero, F.J. de las Nieves, *Phys Rev. E*, **59** 1943 (1999).
- [80] A.M. Puertas, J.A. Maroto, A. Fernández Barbero, F.J. de las Nieves, *Colloid Surf. A*, **151** 473 (1999).
- [81] B. Cichocki, B.U. Felderhof, K. Hinsen, E. Wajnryb, J. Blawdziewicz, *J. Chem. Phys.*, **100** 3780 (1994).
- [82] J.G. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16** 565 (1948).
- [83] M.D.A. Cooley, M.E. O'Neill, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **66** 407 (1969).
- [84] S.L. Goren, *J. Colloid Interface Sci.*, **36** 94 (1971).
- [85] P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1985.
- [86] P. Wiltzius, *Phys. Rev. Lett.*, **58** 710 (1987).
- [87] G.K. Batchelor, *J. Fluid Mech.*, **74** 1 (1976).
- [88] J.H.J. van Opheusden. Comunicación personal.
- [89] A.M. Puertas, A. Fernández Barbero, F.J. de las Nieves, Aceptado para su publicación en *Comput. Phys. Commun.*
- [90] B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, 1982.
- [91] D.A. Weitz, M. Oliveira, *Phys. Rev. Lett.*, **52** 1433 (1984).
- [92] D.A. Weitz, J.S. Huang, M.Y. Lin, J. Sung, *Phys. Rev. Lett.*, **54** 1416 (1985).
- [93] M.Y. Lin, H.M. Lindsay, D.A. Weitz, R. Klein, R.C. Ball, P. Meakin, *J. Phys. C*, **2** 3093 (1990).
- [94] M.Y. Lin, H.M. Lindsay, D.A. Weitz, R.C. Ball, R. Klein, P. Meakin, *Phys. Rev. A*, **41** 2005 (1990).
- [95] P. Meakin, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **28** 249 (1988).
- [96] A.E. Gonzalez, *Phys. Rev. Lett.*, **71** 2248 (1993).
- [97] M.L. Broide, Tesis Doctoral, M.I.T. (1988).
- [98] Z. Zhou, B. Chu, *Physica A*, **177** 93 (1991).

- [99] D. Asnaghi, M. Carpinetti, M. Giglio, M. Sozzi, *Phys. Rev. A*, **45** 1018 (1992).
- [100] R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press, Londres, 1985.
- [101] M. de Guzmán, M.A. Martín, M. Morán, M. Reyes, *Estructuras Fractales y sus Aplicaciones* Ed. Labor, Barcelona (1993).
- [102] S.H. Chen, J. Teixeira, *Phys. Rev. Lett.*, **57** 2583 (1986).
- [103] P.G.J. van Dongen, M.H. Ernst, *J. Statist. Phys.*, **50** 295 (1988).
- [104] A. Fernández Barbero, M. Cabrerizo Vílchez, R. Martínez García, R. Hidalgo Álvarez, *Phys. Rev. E*, **53** 4981 (1996).
- [105] M.L. Broide, R.J. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **64** 2026 (1990).
- [106] R. Forrest, T.A. Witten, *J. Phys. A*, **12** L109 (1979).
- [107] D.A. Weitz, J.S. Huang, en *Kinetics of Aggregation and Gelation*, Ed. F. Family y D.P. Landau. North Holland, Amsterdam, 1984.
- [108] G. Bolle, C. Cametti, P. Codastefano, P. Tartaglia, *Phys. Rev. A*, **35** 837 (1987).
- [109] M. Kolb, *Phys. Rev. Lett.*, **53** 1653 (1984).
- [110] A.E. González, *Phys. Lett. A*, **171** 293 (1992).
- [111] C.M. Sorensen, T.W. Taylor, *Phys. Rev. A*, **33** 1411 (1986).