

T 10/85

F. Prov. 24/127

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha ... 9/10/01 ...
ENTRADA NUM. ... 3363 ...

Estudio Cinético, Topológico y Estructural de la Agregación Coloidal en 2D

por

Arturo Moncho Jordá



DIRECTORES DE LA TESIS

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 61338/1891
N.º Copia 1638/117

Dr. D. Roque Hidalgo Álvarez
Catedrático de Física Aplicada
Dpto. Física Aplicada
Universidad de Granada

Dr. D. Francisco Martínez López
Profesor Asociado de Física Aplicada
Dpto. Física Aplicada
Universidad de Granada

Memoria presentada para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

Arturo Moncho Jordá
Granada, noviembre de 2001

**Estudio Cinético, Topológico y
Estructural de la Agregación
Coloidal en 2D**

Arturo Moncho Jordá

Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides

*Departamento de Física Aplicada
Universidad de Granada*

Tesis Doctoral

Granada, 2001

Índice general

Introducción	1
1. Aspectos cinéticos y estructurales de la agregación en 2D	7
1.1. Introducción	7
1.2. Estructura fractal de los agregados	9
1.2.1. Concepto de dimensión fractal	9
1.2.2. Dimensión fractal de un agregado	15
1.3. Cinética del proceso de agregación	18
1.3.1. Ecuación de Smoluchowski	18
1.3.2. Escalado de la distribución de tamaños	20
1.3.3. Regímenes de agregación	22
1.4. Movimiento Browniano y difusión.	26
1.4.1. La ecuación de Langevin	27
1.4.2. La ecuación de Fokker-Planck	31
1.4.3. Agregación controlada por difusión Browniana en 2D (DLCA)	33
1.4.4. Agregación controlada por reacción (RLCA)	34
1.4.5. Diferencias entre DLCA y RLCA	38

2. Aspectos topológicos de la agregación en 2D	39
2.1. Introducción	40
2.2. Diagramas de Voronoi	42
2.2.1. Definición y propiedades básicas	42
2.2.2. Triangulaciones de Delaunay	45
2.2.3. Recubrimientos convexos	46
2.3. Estadística de celdas	48
2.3.1. Relación con el principio de máxima entropía	53
2.4. Descripción topológica de la agregación en 2 dimensiones	58
2.4.1. Construcción de los diagramas de Voronoi	58
2.4.2. Dependencia temporal de las magnitudes topológicas	59
2.5. Correlaciones topológicas de largo alcance	62
2.5.1. Caracterización de las correlaciones de largo alcance	63
2.5.2. Propiedades estadísticas	68
3. Descripción de las simulaciones	75
3.1. Introducción	75
3.2. Simulaciones moleculares	77
3.2.1. Dinámica molecular	80
3.2.2. Métodos Monte Carlo	82
3.2.3. Métodos de dinámica Browniana	85
3.3. Descripción de las simulaciones	86
3.3.1. Mecanismo de movimiento	88
3.3.2. Colisiones entre agregados: coagulación	95
3.4. Simulaciones con un potencial de interacción	100
3.4.1. Simulaciones en sistemas de partículas con interacciones monopolares eléctricas	108

Índice general	III
3.5. Construcción de los diagramas de Voronoi	111
3.6. Resolución estocástica de la ecuación de Smoluchowski	115
3.6.1. La ecuación macroscópica	115
3.6.2. Fundamentos físicos del método estocástico para sistemas reaccionantes	118
3.6.3. La ecuación maestra	121
4. Resultados de las simulaciones de la agregación en 2D.	127
4.1. Introducción	128
4.2. Los límites DLCA y RLCA	129
4.2.1. Estructura fractal de los agregados	131
4.2.2. Cinética de la agregación	131
4.3. Propiedades topológicas de los regímenes DLCA y RLCA	139
4.3.1. Distribución de probabilidad del número de lados	139
4.3.2. Correlaciones topológicas entre celdas adyacentes	142
4.3.3. Área de las celdas	145
4.3.4. Conexión de la topología con la cinética	147
4.3.5. Correlaciones topológicas de largo alcance en DLCA	152
4.4. Efecto de la concentración de partículas	164
4.4.1. Efecto sobre la dimensión fractal	165
4.4.2. Efecto sobre los exponentes cinéticos	167
4.4.3. Efecto sobre la función de escalado	172
4.5. Modelo probabilístico para la transición DLCA-RLCA	174
4.5.1. Deducción del kernel de la transición	176
4.5.2. Comparación con las simulaciones	185
4.5.3. <i>Crossover</i> hacia el régimen Browniano	193
4.5.4. Fluctuaciones espaciales de la densidad	199

5. Experimentos de agregación coloidal en 2D	205
5.1. Introducción	205
5.2. Materiales y métodos	208
5.2.1. Características de los sistemas coloidales	208
5.2.2. Dispositivos experimentales	217
5.2.3. Procedimientos	219
5.3. Agregación coloidal en la interfase aire-disolución acuosa	226
5.3.1. Dimensión fractal	227
5.3.2. Exponentente z	229
5.3.3. Dependencia con σ_0	232
5.4. Comparación de los experimentos con los modelos teóricos	236
5.4.1. Existencia de fuerzas de largo alcance	237
5.4.2. Corrección del kernel de la transición	238
5.4.3. Relación entre la probabilidad de agregación y el potencial de interacción	241
5.5. Interacción entre partículas en la interfase	244
5.5.1. Potencial total	248
5.5.2. Efecto de las interacciones sobre la agregación	253
5.6. Comparación de los experimentos con las simulaciones	257
5.6.1. Ajuste de los experimentos a alta fuerza iónica	259
5.6.2. Ajuste de los experimentos en función de la fuerza iónica	261
6. Estructura de sistemas coloidales estables en 2D	265
6.1. Introducción	266
6.2. Algunos conceptos sobre estabilidad coloidal	267
6.2.1. La función de distribución a pares	268
6.2.2. La ecuación de Ornstein-Zernike	270

Índice general	V
6.2.3. El método inverso	271
6.3. Implementación del método inverso en 2D	274
6.3.1. Determinación de la función de distribución	274
6.3.2. Determinación de la función de correlación directa	276
6.3.3. Simulaciones Monte Carlo	278
6.4. Resultados de estabilidad coloidal en la interfase aire-agua	279
6.4.1. Estructura de la dispersión coloidal	282
6.4.2. Deducción del potencial de interacción mediante el método inverso	283
6.4.3. Interpretación física del potencial obtenido	291
Conclusiones	301
Bibliografía	311

Introducción

Los procesos en los que partículas coagulan entre sí para formar estructuras de mayor tamaño, denominadas agregados, son importantes en muchas áreas de la ciencia y la tecnología. Debido a su importancia práctica, estos procesos han sido de gran interés en la última centuria. Recientemente este interés ha sido estimulado debido al papel que juega la agregación en procesos tales como polución en aire y agua, formación de materiales cerámicos con propiedades especiales, etc.

La característica más importante de las dispersiones coloidales es que las partículas están sometidas al movimiento Browniano. Las partículas coloidales poseen un tamaño que se encuentra aproximadamente dentro de un intervalo que va de 5 nm hasta 5 μm : partículas más pequeñas que 5 nm se consideran de tamaño molecular y las que superan los 5 μm son tan grandes que no exhiben un movimiento Browniano lo suficientemente intenso como para permanecer suspendidas.

El campo de la agregación coloidal es un antiguo tema de investigación principalmente motivado por los estudios de Von Smoluchowski [1] en 1917. En 1945, Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek desarrollaron la teoría DLVO [2, 3], la cual es fundamental para explicar la estabilidad de los sistemas coloidales. Sin embargo, pese a la gran cantidad de trabajos dedicados a comprender las interacciones entre las partículas coloidales, las condiciones de agregación y los principios que rigen la cinética de la agregación, no fue posible describir la estructura de los agregados coloidales hasta que en 1975 Mandelbrot introdujo el concepto de *fractal* [4].

El estudio que se ha realizado en esta tesis doctoral está centrado en la agregación y estabilidad coloidal en dos dimensiones. Las monocapas de partículas sobre superficies líquidas han sido ampliamente estudiadas por la capacidad que tienen las partículas de modificar la estabilidad de emulsiones, espumas y ciertas propiedades interfaciales [5, 6, 7, 8]. En concreto, en este trabajo pretendemos estudiar la estabilidad de las partículas y los procesos de agregación que tienen lugar en la **interfase aire-disolución acuosa** tanto *experimentalmente* como por *modelos teóricos* y técnicas de *simulación por ordenador*.

Las simulaciones y estudios experimentales distinguen dos regímenes de agregación [9, 10]. El *régimen de agregación controlada por difusión* (DLCA) corresponde al caso en el que las partículas y agregados difunden mediante un movimiento Browniano sin interactuar entre ellos, excepto por la existencia de un mínimo profundo de potencial a muy corta distancia. En este régimen, cualquier colisión entre partículas o agregados conduce a una agregación irreversible en el mínimo primario. El *régimen de agregación controlada por reacción* (RLCA) puede considerarse el caso opuesto al anterior. En este régimen el potencial de interacción, además de poseer el mínimo primario cerca de la superficie de la partícula, presenta una barrera lo suficientemente alta como para que sólo una pequeña fracción de las colisiones entre partículas sea efectiva.

Recientemente, los trabajos se han concentrado en el estudio de sistemas coloidales concentrados. Bajo estas condiciones aparecen aspectos colectivos que originan ordenaciones espaciales de los agregados [11, 12, 13]. Esta organización espacial aparece como una modulación de la densidad que se manifiesta en un máximo de la función de estructura del sistema, lo cual indica la existencia de una separación característica entre los agregados. Esta estructuración depende del régimen en el que tiene lugar el proceso de coagulación y viene acompañada además porque varias propiedades del sistema alcanzan un estado estacionario.

Paralelamente a la descripción de la cinética y de la estructura fractal interna de los agregados, se ha desarrollado un procedimiento que proporciona una **caracterización topológica** de la agregación, tanto en el régimen DLCA como en el RLCA. Mediante la técnica de los diagramas de Voronoi es posible descomponer el sistema de agregados del plano en un conjunto de celdas cuya forma, tamaño y correlaciones informan del estado topológico del proceso y de la estructura

externa entre agregados [14]. Así, pretendemos dar respuesta a las preguntas: *¿cómo influye el proceso de agregación en las propiedades topológicas? ¿Aparece alguna estructuración u ordenación en el sistema de celdas similar a la obtenida experimentalmente a partir de la función de estructura? ¿Cuál es el alcance y magnitud de esta estructuración? ¿Alcanzan las magnitudes topológicas algún estado estacionario inducido por la agregación? ¿Qué diferencias cinéticas, estructurales y topológicas existen entre los dos regímenes DLCA y RLCA?* Con el fin de responder a estas preguntas es necesario en primer lugar exponer los modelos teóricos referentes a la cinética y estructura fractal de los agregados, y sobre todo aclarar en qué consiste la descripción topológica de la agregación.

Generalmente, el estudio de los procesos de agregación se ha limitado al caso de baja densidad de partículas ya que sólo en este caso es posible despreciar el efecto de los choques que involucran a más de dos partículas (requisito básico para la validez de la ecuación de Smoluchowski). Sin embargo, la densidad de partículas posee una fuerte influencia sobre los exponentes cinéticos, la forma de distribución de tamaños y la estructura de los agregados en los procesos de coagulación [15]. En esta tesis doctoral también buscamos cuantificar estos efectos para el caso de la agregación en dos dimensiones y manteniéndonos siempre por debajo del umbral de percolación.

Aunque los aspectos cinéticos del régimen controlado por difusión (DLCA) están perfectamente descritos teóricamente por el denominado *kernel Browniano*, no ocurre lo mismo con el régimen RLCA. Así, no existe ningún modelo teórico que explique correctamente la evolución temporal de la distribución de tamaños de los agregados en el régimen RLCA para tiempos largos, donde los efectos de las fluctuaciones espaciales en la densidad de los agregados empiezan a ser importantes. Además, tampoco existe ningún modelo que describa los estadios intermedios a los límites DLCA y RLCA. En este trabajo pretendemos llenar este vacío teórico presentando un modelo cinético para la agregación coloidal capaz de resolver estas dos cuestiones.

Desde el punto de vista experimental, se pueden conseguir sistemas dispersos bidimensionales depositando las partículas coloidales en una interfase aire-disolución [16, 17, 18], las cuales quedan atrapadas por tensión superficial y fuerzas electrostáticas [19, 20]. El análisis de la evolución temporal de estos

sistemas y de su estructura permite obtener información acerca de las fuerzas existentes entre las partículas cuando éstas se encuentran en la superficie de la disolución. Teóricamente, las interacciones que sienten las partículas en la interfase son de gran complejidad ya que dependen del grado de inmersión en el medio y además incluyen términos que no existen cuando las partículas están sumergidas en un medio, como pueden ser las fuerzas de capilaridad originadas por la curvatura de la interfase [21, 22], y las interacciones repulsivas eléctricas de carácter dipolar y monopolar entre las porciones externas de las partículas y que confieren, en general, una mayor estabilidad a las monocapas coloidales.

Los experimentos de agregación coloidal realizados en este trabajo revelan la existencia de fuerzas repulsivas de largo alcance que controlan tanto la velocidad de coagulación de las partículas como la estructura de los agregados. La comparación de estos experimentos con simulaciones de Dinámica Browniana realizadas con potenciales de interacción teóricos apunta a que estas interacciones repulsivas no tienen nada que ver con el solapamiento entre dobles capas eléctricas, sino que tienen su origen en las interacciones monopolares/dipolares entre los grupos superficiales disociados en la fase aérea.

Finalmente, la caracterización de la estructura de las partículas en monocapas coloidales estabilizadas constituye una valiosa fuente de información ya que, a partir de ella, se deduce la forma del potencial de interacción entre partículas empleando para ello modelos mecánico-estadísticos y teoría de líquidos simples. Los experimentos realizados en este sentido confirman la existencia de intensas fuerzas repulsivas de largo alcance entre partículas.

Esta tesis doctoral ha sido organizada en los siguientes capítulos:

- En el *primer capítulo* se empieza por describir el concepto de dimensión fractal y su aplicación a la estructura de los agregados y se expone la teoría de escalado, que es la herramienta fundamental para estudiar la cinética de la agregación en dos dimensiones. Posteriormente se estudia la difusión Browniana de las partículas y se deduce una expresión para la ecuación de Smoluchowski en ausencia de interacción entre partículas (DLCA). Finalmente se introduce un modelo sencillo para incluir las interacciones entre partículas (RLCA).

- El *segundo capítulo* trata sobre la descripción topológica del proceso de agregación. Tras definir los diagramas de Voronoi, se analiza la estadística de celdas que constituyen los diagramas, así como las correlaciones entre celdas y su conexión con el principio de máxima entropía. También se analizan las correlaciones de largo alcance entre las celdas de un diagrama de Voronoi, lo cual es una medida de la estructuración inducida por el mismo proceso de coagulación.
- En el *capítulo tercero* se exponen los principales métodos de simulación y los algoritmos utilizados para estudiar la agregación coloidal en la superficie, tanto para el caso de interacciones de corto alcance como de largo alcance. También se presenta un método estocástico de resolución de la ecuación de Smoluchowski.
- El *capítulo cuarto* está dedicado a la simulación de los procesos de agregación en dos dimensiones. Aquí se comparan los datos cinéticos, estructurales y topológicos correspondientes a los regímenes DLCA y RLCA, se estudia el efecto que la concentración de partículas tiene sobre el proceso de agregación y, finalmente, se propone un modelo cinético capaz de reproducir los resultados de simulación tanto en los límites DLCA y RLCA como en los estadios intermedios. La interpretación física de este modelo y su relación con las fluctuaciones espaciales de la densidad a tiempos largos se presenta para concluir el capítulo.
- En el *capítulo quinto* se presentan los experimentos de agregación coloidal en dos dimensiones y se interpretan los resultados en términos de potenciales de interacción teóricos y con la ayuda de simulaciones de Dinámica Browniana.
- En el *capítulo sexto* se describen los experimentos realizados en monocapas coloidales estables así como los métodos y teorías necesarios para caracterizar la estructura de las partículas y deducir el potencial de interacción a pares.
- Finalmente, en el último capítulo se resumen los resultados más significativos y las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 1

Aspectos cinéticos y estructurales de la agregación en 2D

En este capítulo se describe el proceso de agregación coloidal en 2 dimensiones desde los puntos de vista cinético y estructural. Por una parte, la cinética de la agregación estudia la evolución temporal y las propiedades de escalado de la distribución de tamaños $n_i(t)$. Por otra parte, la estructura de los agregados viene caracterizada principalmente por la dimensión fractal, la cual está relacionada con el mecanismo cinético de agregación. Tanto la cinética como la estructura dependen del régimen en el que tiene lugar la coagulación.

1.1. Introducción

A diferencia de los procesos cercanos al equilibrio, para los cuales es posible construir una función de partición, los procesos de agregación están lejos del equilibrio y por tanto no son aplicables los enunciados básicos de la mecánica estadística. Sin embargo, el éxito de los métodos desarrollados para el tratamien-

to de las transiciones entre fases ha estimulado la aplicación de estas ideas al campo de los procesos de no-equilibrio. Como resultado, se han estudiado las *propiedades de escalado* de la distribución de tamaños en varios modelos fuera del equilibrio, en concreto, para la agregación coloidal en 2 y 3 dimensiones [23, 24].

Los primeros trabajos acerca de los procesos de agregación se centraron en la estructura interna de los agregados. Esta estructura es autosimilar en un sentido estadístico y puede caracterizarse mediante la dimensión fractal d_f [25, 26, 27, 28]. Sin embargo, la dimensión fractal no ofrece una información detallada de la morfología de los agregados a lo largo de todo el proceso de coagulación ya que se trata de una magnitud estática que únicamente puede aplicarse cuando el tamaño de los agregados es lo suficientemente grande como para poder hablar de estructura fractal. Para estudiar la cinética de la agregación es necesario considerar la dinámica de la distribución de tamaños, $n_i(t)$, definida como el número de agregados constituidos por i partículas en el tiempo t . La estadística de la distribución es una buena aproximación para la descripción de la colectividad de agregados [29, 30]. Se ha probado tanto experimentalmente como en simulación que una vez transcurrido un cierto tiempo t_{esc} , la distribución de tamaños $n_i(t)$ alcanza la forma de escalado $n_i(t) \sim S(t)^{-2} \phi(i/S(t))$ donde $S(t)$ es el tamaño promedio característico de los agregados en el tiempo t . Este fenómeno es conocido con el nombre de escalado dinámico [10].

Dentro de la agregación coloidal se pueden distinguir dos regímenes bien diferenciados: régimen de agregación controlada por difusión (DLCA) y controlada por reacción (RLCA). Para el régimen DLCA las partículas no interactúan entre ellas y toda colisión conduce a una agregación en el mínimo primario [31]. Para RLCA, las interacciones repulsivas hacen que sólo una pequeña fracción de las colisiones entre partículas y agregados produzca agregación [32, 33, 34]. Generalmente estas interacciones son de corto alcance por lo que el movimiento de las partículas se supone Browniano puro. En este capítulo describimos teóricamente la evolución temporal de la distribución de tamaños a partir de las ecuaciones clásicas de difusión Browniana, así como su escalado dinámico y la estructura fractal de los agregados.

1.2. Estructura fractal de los agregados

1.2.1. Concepto de dimensión fractal

En este apartado no pretendemos dar una explicación detallada de la dimensión fractal, sino más bien una idea intuitiva de lo que representa con algunos ejemplos sencillos [35, 36]. El problema matemático que se pretende resolver es *cómo medir el tamaño de un conjunto S de puntos en el espacio*. Una forma sencilla de medir la longitud de curvas, el área de superficies o el volumen de un objeto es dividir el espacio en pequeños cubos de lado δ (igualmente se podrían utilizar esferas de diámetro δ). Si centramos una pequeña esfera en un punto, entonces el conjunto de todos los puntos que se encuentran a distancia $r < \delta/2$ del punto central están cubiertos por esa esfera. Contando el número de esferas necesarias para cubrir el conjunto S obtenemos una medida de S . Una curva puede medirse calculando el número $N(\delta)$ de segmentos lineales de longitud δ necesarios para cubrir la línea. Para una curva ordinaria se cumple que $N(\delta) = L_0/\delta$, luego la longitud de la curva será

$$L = N(\delta)\delta \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} L_0\delta^0 \quad (1.1)$$

En el límite $\delta \rightarrow 0$ la medida L se aproxima asintóticamente a la longitud de la curva y es independiente de δ .

Podemos asociar un área al conjunto de puntos que define la curva si en lugar de recubrirla con segmentos lo hacemos con $N(\delta)$ cuadrados de área δ^2 :

$$A = N(\delta)\delta^2 \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} L_0\delta^1 \quad (1.2)$$

Similarmente, si recubrimos la curva con cubos, tendremos un volumen V como medida:

$$V = N(\delta)\delta^3 \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} L_0\delta^2 \quad (1.3)$$

Sin embargo, para curvas ordinarias tanto el área A como el volumen V tienden a cero cuando δ se hace cada vez más pequeño. Por tanto la única medida con verdadero interés es la longitud.

Consideremos ahora un conjunto de puntos que definen una superficie diferenciable. La medida normal de este conjunto es el área, y puesto que el número

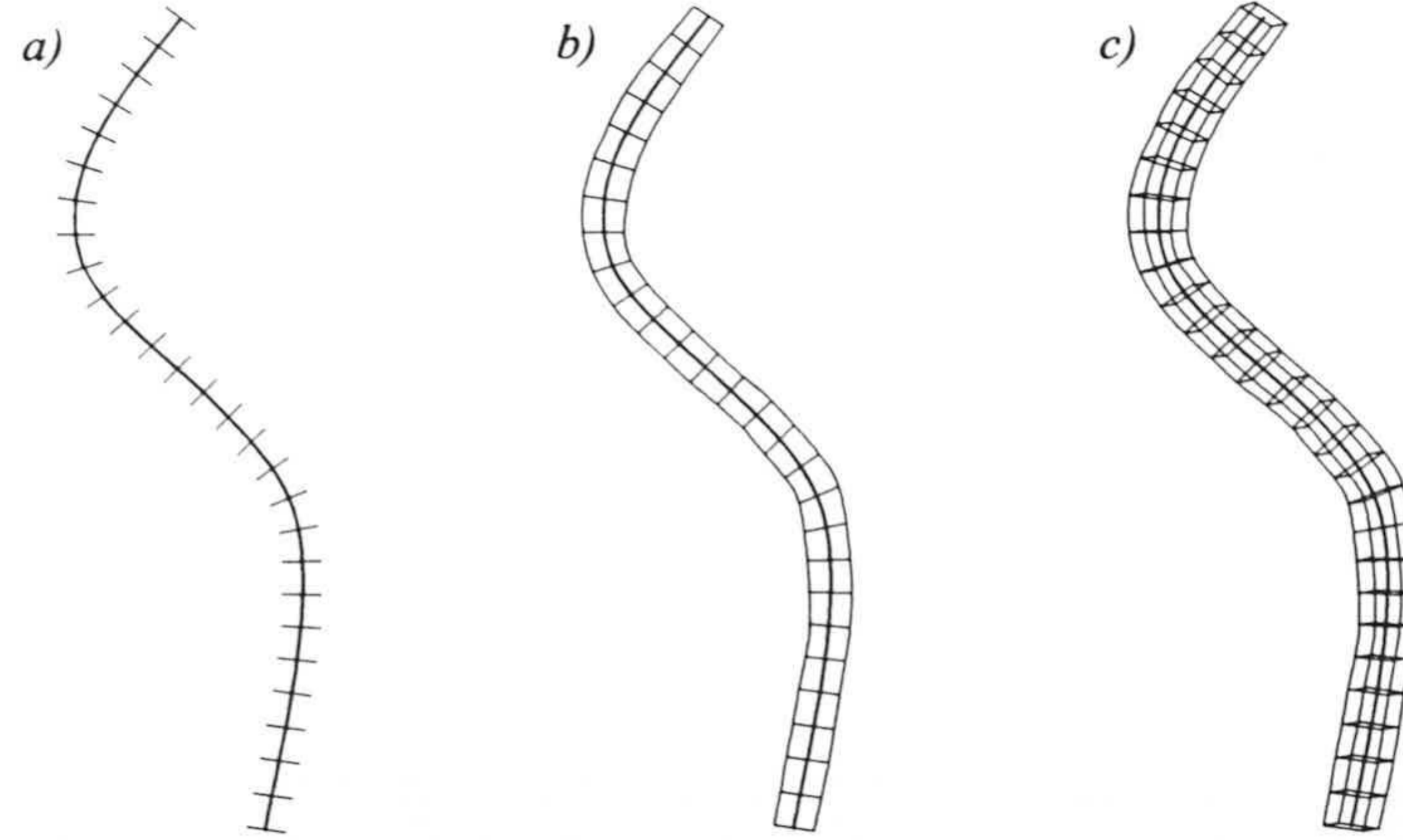


Figura 1.1: Distintas medidas de una curva mediante a) segmentos, b) cuadrados y c) cubos.

de cuadrados necesarios para recubrir un área A_0 es $N(\delta) = A_0/\delta^2$, tenemos que

$$A = N(\delta)\delta^2 \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} A_0\delta^0 \quad (1.4)$$

que converge a A_0 cuando $\delta \rightarrow 0$. Análogamente podemos asociar un volumen si se recubre la superficie con cubos de lado δ

$$V = N(\delta)\delta^3 \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} A_0\delta^1 \quad (1.5)$$

y que como cabía esperar, se anula al cuando $\delta \rightarrow 0$.

¿Podríamos hacer corresponder una longitud a esta superficie? Formalmente podemos tomar la medida

$$L = N(\delta)\delta^1 \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} A_0\delta^{-1} \quad (1.6)$$

la cual diverge cuando $\delta \rightarrow 0$. Este resultado es razonable porque es imposible recubrir una superficie con un número finito de segmentos lineales. De este último ejemplo se deduce que la única medida útil para una superficie es el área.

Para medir de un conjunto de puntos S en el espacio hemos tomado una función test $h(\delta) = \gamma(d)\delta^d$, que puede ser una línea, cuadrado, disco, esfera o cubo, y hemos recubierto el conjunto para formar la medida $M_d = \sum h(\delta)$. El factor geométrico $\gamma(d)$ vale 1 para líneas, cuadrados y cubos, $\pi/4$ para discos y $\pi/6$ para esferas. En general encontramos que, cuando $\delta \rightarrow 0$, la medida M_d es cero o infinita dependiendo de la elección de d , la dimensión de la medida. La **dimensión de Hausdorff-Besicovitch**, D de un conjunto S es la dimensión crítica para la cual la medida M_d cambia de cero a infinito:

$$M_d = \sum \gamma(d)\delta^d = \gamma(d)N(\delta)\delta^d \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & d > D \\ \infty & d < D \end{cases} \quad (1.7)$$

Denominaremos M_d como la d -medida del conjunto S . El valor de M_d para $d = D$ es a menudo finito pero puede ser cero o incluso infinito; tan sólo marca la posición del salto en la medida cuando la representamos en función de d . Esta definición que hemos dado para la dimensión de Hausdorff-Besicovitch no es del todo exacta, ya que hemos restringido el recubrimiento a bolas del mismo tamaño. En la definición exacta se puede usar cualquier bola con un diámetro inferior a δ , y la d -medida se define entonces como el ínfimo sobre todos los posibles recubrimientos.

Ejemplo1: la curva de Koch

Los casos más familiares que se suelen encontrar son las líneas (con $D = 1$), superficies y planos ($D = 2$) y volúmenes ($D = 3$). Sin embargo hay muchos conjuntos para los que la dimensión de Hausdorff-Besicovitch o dimensión fractal es un número no entero. Un ejemplo ilustrativo de que una curva puede tener una dimensión fractal $D > 1$ es la *curva de Koch* [35].

La construcción de la curva de Koch empieza con un segmento de longitud unidad $L(1) = 1$ al que llamaremos *iniciador*, y el cual se reemplaza por un polígono o cualquier otra figura. Para construir la curva de Koch se reemplaza el segmento inicial por el *generador*, mostrado en la figura 1.2 como $n = 1$. En la primera generación obtenemos 4 segmentos lineales de longitud $1/3$: la longitud de la curva es ahora $L(1/3) = 4/3$. La siguiente generación se obtiene reemplazando cada segmento lineal por una copia escalada del generador. Así,

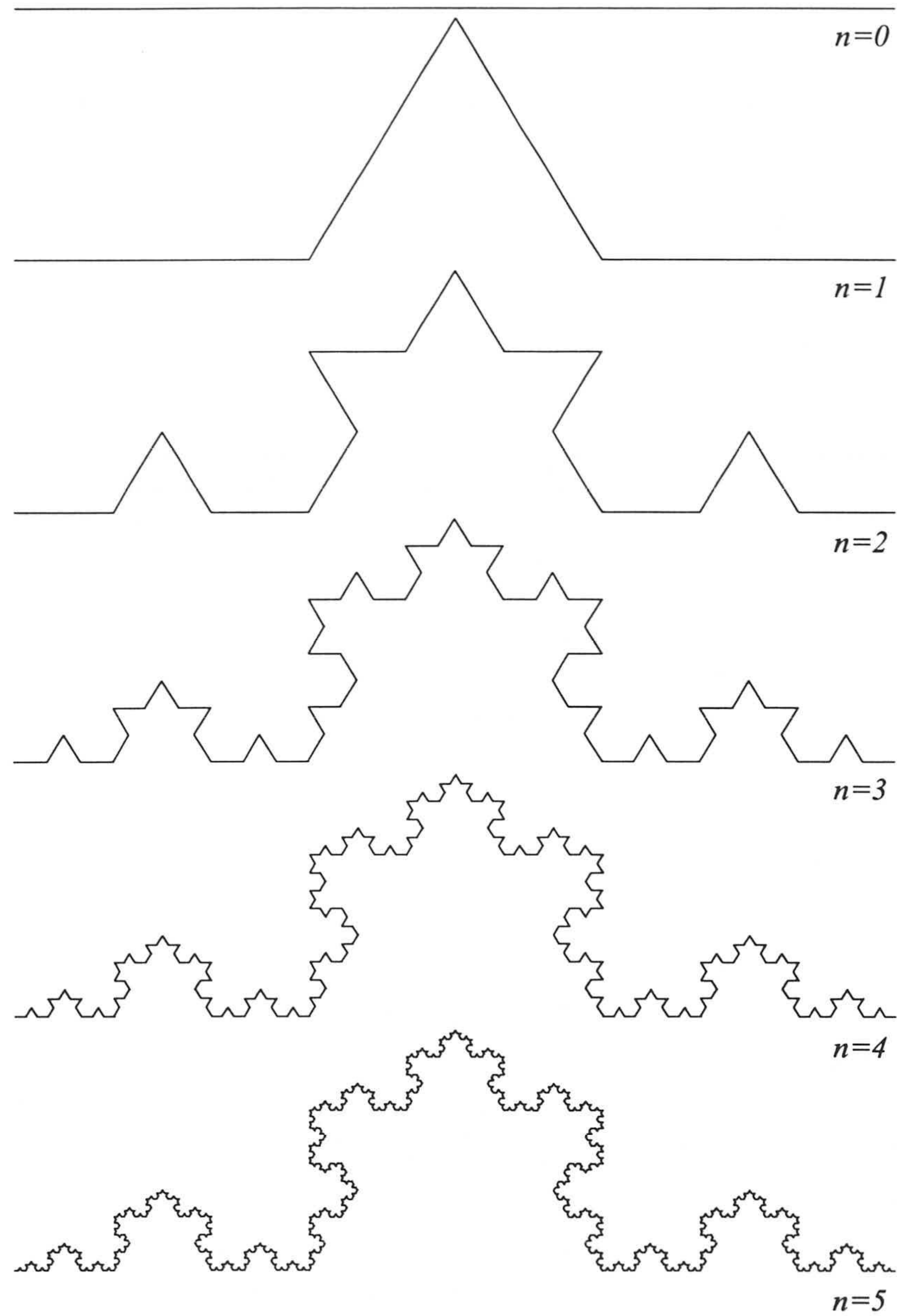


Figura 1.2: En esta figura aparecen los prefactales hasta $n = 5$. En el límite $n \rightarrow \infty$ se obtiene la curva de Koch, que es una curva no diferenciable de longitud infinita.

la segunda generación está constituida por $N = 4^2 = 16$ segmentos de longitud $\delta = 3^{-2} = 1/9$; la longitud total de la curva es $L(1/9) = (4/3)^2 = 16/9$. Aplicando este procedimiento una y otra vez iremos obteniendo diferentes curvas denominadas *prefractales*.

En la n -ésima generación tendremos una curva de longitud $L(\delta) = (4/3)^n$ constituida por $N(\delta) = 4^n$ segmentos de longitud $\delta = 3^{-n}$ cada uno. Despejando n en función de δ tenemos que

$$n = -\ln \delta / \ln 3 \quad (1.8)$$

y por tanto

$$N(\delta) = 4^n = 4^{-\ln \delta / \ln 3} = \delta^{-\ln 4 / \ln 3} \quad (1.9)$$

Si elegimos una función test $h(\delta) = \delta^d$ encontramos que la d -medida es

$$M_d = \sum h(\delta) = N(\delta)h(\delta) = \delta^{-\ln 4 / \ln 3} \delta^d \quad (1.10)$$

de donde se extrae que la dimensión crítica a la cual tiene lugar el salto es $D = \ln 4 / \ln 3 \approx 1,2628$. Ésta es por tanto la dimensión fractal de la curva.

Ejemplo2: dimensión fractal de una trayectoria Browniana

El movimiento Browniano fue descubierto por el botánico Robert Brown (1828) mientras observaba pequeños granos de polen suspendidos en agua. Una trayectoria Browniana puede definirse como el movimiento irregular que sufre una partícula suspendida en un medio debido a las fluctuaciones en la fuerza media que sobre ella ejercen las moléculas del medio [37]. Bajo condiciones normales, una partícula Browniana siente 10^{21} colisiones por segundo y es el impacto combinado de estos choques lo que causa su movimiento caótico.

Si intentamos medir la distancia que la partícula Browniana recorre, se observa que ésta depende del intervalo de tiempo entre las sucesivas determinaciones de la posición. Por ejemplo, si tomamos 4 imágenes de la posición de la partícula se encuentra que ha recorrido una cierta distancia (ver figura 1.3a). Supongamos que nuestra cámara toma n imágenes por segundo de la posición de la partícula. Entonces el intervalo de tiempo entre cada medida es de n^{-1} segundos y la

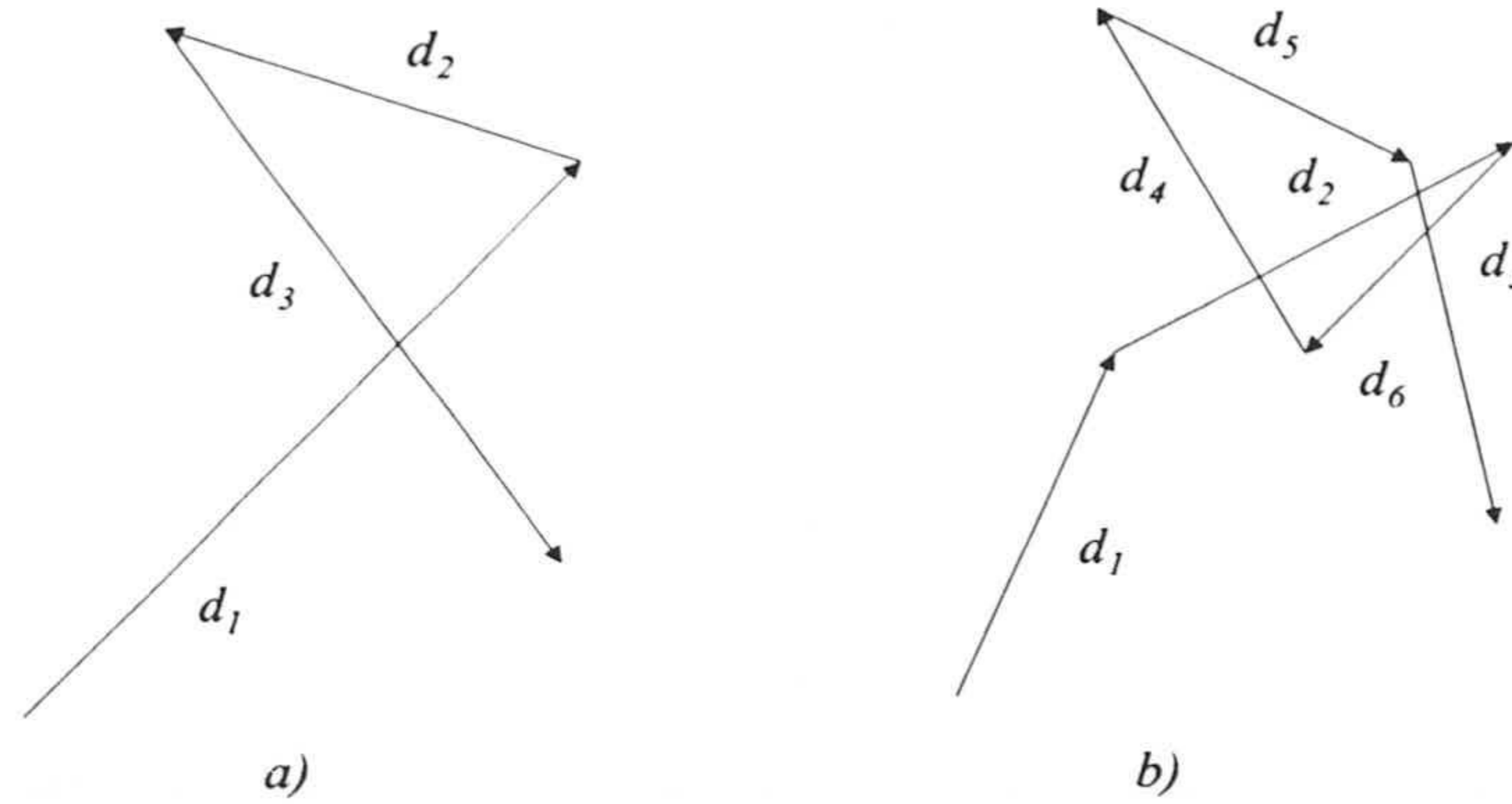


Figura 1.3: a) Posiciones de una partícula Browniana en cuatro imágenes consecutivas tomadas a n imágenes por segundo. b) Posiciones de la misma partícula observada a $2n$ imágenes por segundo.

velocidad aparente de la partícula es

$$u_{ap} = \frac{\Delta d}{\Delta t} = \frac{d_1 + d_2 + d_3}{3n^{-1}} = \frac{1}{3}n(d_1 + d_2 + d_3) \quad (1.11)$$

donde d_i es la distancia entre dos posiciones consecutivas.

Si la misma partícula ha sido fotografiada tomando $2n$ imágenes por segundo, la trayectoria resultante será similar a la mostrada en la figura 1.3b. Un aumento de la resolución temporal muestra que la partícula no se mueve en línea recta entre dos posiciones consecutivas, sino que salta a una posición intermedia. La velocidad aparente de la partícula se ve ahora incrementada a:

$$u_{ap} = \frac{\Delta d}{\Delta t} = \frac{\sum_{i=1}^6 d_i}{6(2n)^{-1}} = \frac{1}{3}n \sum_{i=1}^6 d_i \quad (1.12)$$

Este ejemplo ilustra el hecho de que la velocidad aparente de la partícula depende de la escala de tiempos bajo la que se observa el movimiento. Como demostraremos más adelante en este capítulo, la distancia media \bar{d} recorrida durante un intervalo de tiempo t es proporcional a $t^{1/2}$ y por tanto inversamente

proporcional a $n^{1/2}$:

$$\bar{d} \propto t^{1/2} \propto n^{-1/2} \quad (1.13)$$

luego

$$u_{ap} \propto n^{1/2} \quad (1.14)$$

esto es, la velocidad aparente de la partícula Browniana se aproxima a infinito al aumentar la resolución temporal con la que se determina su posición. Otra forma de expresar este resultado es decir que la distancia aparente que una partícula recorre depende de la magnificación con la que observamos la trayectoria. Si la longitud de la trayectoria que una partícula sigue en un determinado período de tiempo es medida con una escala de longitud l , entonces la longitud aparente de la trayectoria L varía según

$$L \propto l^{1-d_w} \quad (1.15)$$

donde d_w es la dimensión fractal de la trayectoria. Cuando una partícula se mueve en una línea recta, $d_w = 1$ y L es constante. Cuando la partícula se encuentra en un espacio de dos o tres dimensiones, entonces $L \rightarrow \infty$ cuando $l \rightarrow 0$ y por tanto $d_w > 1$. Puesto que la partícula es Browniana

$$L \propto u_{ap} \propto n^{1/2} \quad (1.16)$$

y

$$l \propto \bar{d} \propto n^{-1/2} \quad (1.17)$$

de donde se sigue que

$$L \propto l^{-1} \quad (1.18)$$

Como conclusión, la dimensión fractal de una partícula Browniana es $d_w = 2$ tanto en dos como tres dimensiones. Las trayectorias Brownianas son además un ejemplo de autosimilaridad: una porción de trayectoria amplificada es estadísticamente igual que la trayectoria entera.

1.2.2. Dimensión fractal de un agregado

La definición de la dimensión de Hausdorff-Besicovitch de un conjunto de puntos requiere que el diámetro δ de los conjuntos recubridores tienda a cero.

En general, los sistemas físicos tienen una longitud mínima característica, que en el caso de un agregado formado por esferas coincide con el radio de las partículas R_0 [28, 35, 38]. Con el objetivo de aplicar las ideas de la sección anterior vamos a considerar un cadena lineal de monómeros. El número de partículas en una cadena de longitud $L = 2R$ es

$$N = \left(\frac{R}{R_0} \right)^1 \quad (1.19)$$

Para una colección de monómeros que forman un disco circular tenemos que

$$N = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \quad (1.20)$$

y para un conjunto de monómeros en estructura *close-packed* dentro de una esfera de radio R

$$N = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \quad (1.21)$$

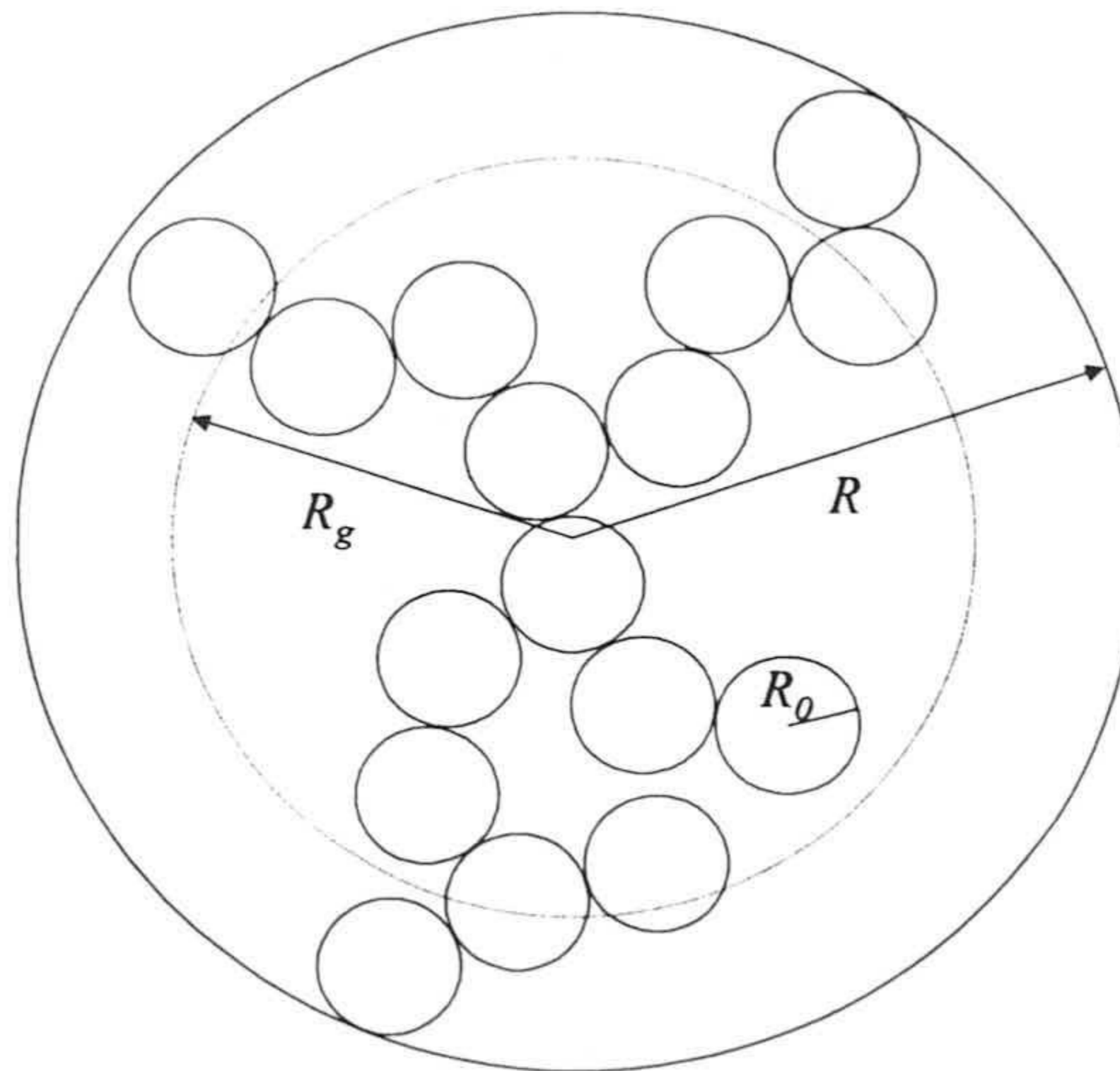


Figura 1.4: Agregado bidimensional formado por partículas circulares de radio R_0 . R es el radio máximo del agregado y R_g el radio de giro.

Estas igualdades son ciertas en el límite $R/R_0 \gg 1$ para poder despreciar los efectos de borde en la superficie de la esfera y el disco circular respectivamente.

En general, el número de partículas de un agregado y el tamaño de la esfera más pequeña, R , que contiene a este agregado están relacionados por

$$N = \rho \left(\frac{R}{R_0} \right)^{d_f} \quad N \rightarrow \infty \quad (1.22)$$

donde d_f es la dimensión fractal del agregado. Con esta definición vamos a abordar el problema práctico del cálculo de la dimensión fractal de un agregado constituido por partículas idénticas, obtenido tanto por métodos de simulación como por experimentos de agregación superficial.

Dimensión fractal de radio de giro

A lo largo de un proceso de agregación se van formando agregados de mayor tamaño. Estos agregados pueden ser caracterizados por su radio de giro, que para el caso de 2 dimensiones, viene definido como

$$R_g^2 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \left[(\bar{r}_i - \bar{r}_{CM})^2 + \frac{3}{5} R_0^2 \right] \quad (1.23)$$

m_i y r_i es la masa y posición absoluta de la partícula i -ésima del agregado respectivamente, M la masa total, R_0 el radio de partícula y \bar{r}_{CM} la posición del centro de masas.

Si los agregados formados poseen una estructura fractal, con una dimensión fractal d_f , entonces por (1.22) se verifica que la masa del agregado se comporta según la ley de potencias

$$M \sim R_g^{d_f} \quad (1.24)$$

En la práctica, tan sólo hay que determinar el número de partículas y el radio de giro de cada nuevo agregado constituido tras una coagulación entre dos de menor tamaño. Repitiendo esto para todos los agregados que se van formando obtenemos una curva según la ley de potencias (1.24). Esta dimensión fractal posee un carácter global, ya que se necesita la información de todos los agregados durante el proceso de coagulación.

Dimensión fractal de cajas anidadas

Para conseguir esta dimensión fractal tan sólo se necesita un único agregado con un gran número de partículas. Consideremos un agregado bidimensional con N partículas y radio máximo R_{max} . Si trazamos un círculo de radio $r < R_{max}$ alrededor de su centro de masas y contamos el número de monómeros $n(r)$ que se encuentran dentro se tiene que, según la ecuación 1.22

$$n(r) \sim r^{d_f} \quad (1.25)$$

Esta ley es válida siempre y cuando el radio del disco r esté lejos de los dos límites superior e inferior correspondientes al radio máximo del agregado R_{max} y al radio del monómero R_0 respectivamente, esto es: $R_0 < r < R_{max}$.

Este tratamiento conviene realizarlo tomando como centro de los círculos varias de las partículas más cercanas al centro de masas con el objetivo de obtener una buena estadística.

1.3. Cinética del proceso de agregación

La cinética de la agregación es el estudio de la evolución temporal de los tamaños de los agregados. El método más habitual de estimar esta evolución es mediante la **ecuación de Smoluchowski** [1], que no es más que un balance de las poblaciones de las distintas especies.

1.3.1. Ecuación de Smoluchowski

Definamos c_i como el número de agregados con i partículas por unidad de superficie. La evolución temporal de la especie i viene dada entonces por la ecuación de Smoluchowski:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j+l=i} k_{jl} c_j c_l - \sum_{j=1}^{\infty} k_{ij} c_i c_j \quad (1.26)$$

Las magnitudes k_{ij} son las *constantes de reacción*, o el *kernel* del proceso de agregación e indican el ritmo al cual reaccionan los agregados de tamaño i con

los de tamaño j . Traducido en palabras, la ecuación de Smoluchowski afirma que la variación del número de agregados de tamaño i con el tiempo viene dada por una producción de agregados i debido a coagulaciones entre agregados de menor tamaño (primer sumando del segundo miembro) y una desaparición debido a que agregados de tamaño i coagulan con cualquier especie para dar agregados de mayor tamaño.

Observaciones:

- La ecuación de Smoluchowski es válida únicamente en el límite de baja densidad ya que no considera la posibilidad de colisiones entre más de dos agregados.
- k_{ij} tiene unidades de superficie por unidad de tiempo para que (1.26) sea homogénea.
- Aunque hemos definido k_{ij} como constantes de reacción, realmente puede depender del tiempo. Esto es lo que ocurre cuando tenemos agregación por difusión Browniana en 2 dimensiones [21].
- c_i no tiene en cuenta la forma de los agregados, sólo el tamaño. Por tanto el efecto de la estructura de los agregados (en concreto la dimensión fractal) debe incluirse en las k_{ij} .
- La ecuación de Smoluchowski utiliza la aproximación de campo medio y por tanto no considera las fluctuaciones locales de la densidad de los agregados [39, 40]. Este fenómeno se estudiará con más detalle en el capítulo cuarto de esta tesis doctoral.

Una vez conocida la dependencia de las constantes de reacción con los tamaños i y j , tenemos caracterizada por completa la cinética del proceso. Es por tanto fundamental conocer la forma que posee el kernel en función de las condiciones en las que tiene lugar la coagulación.

Una clasificación de los kernels ampliamente usada en la literatura es la propuesta por van Dongen y Ernst [41, 42]. Según este modelo, sólo se necesitan dos exponentes, λ y μ para caracterizar el comportamiento asintótico de un

kernel:

$$\begin{aligned} k_{ai,aj} &= a^\lambda k_{ij} \quad i, j \gg 1 \\ k_{ij} &\sim i^\mu j^{\lambda-\mu} \quad j \gg i \end{aligned} \quad (1.27)$$

Los kernels que verifican la condición (1.27) se denominan kernels homogéneos. El exponente λ es el **parámetro de homogeneidad** y controla la reactividad entre dos agregados grandes respecto a la reactividad entre dos pequeños. Así, $\lambda > 0$ implica que los agregados grandes reaccionan más rápidamente entre sí que los agregados pequeños, y viceversa para $\lambda < 0$. El exponente μ informa de la reactividad entre dos agregados de tamaños disimilares. Cuando $\mu < 0$ está favorecida la agregación grande-pequeño, mientras que para $\mu > 0$, la agregación grande-grande.

1.3.2. Escalado de la distribución de tamaños

Es un hecho ampliamente comprobado que para ciertos sistemas la distribución de tamaños evoluciona hacia una forma que es independiente de la distribución inicial. Esta observación motiva una descripción de la evolución temporal de los tamaños de los agregados mediante la **teoría de escalado** [23, 29, 43], la cual supone que la distribución de tamaños, $n_i(t)$ (es decir, el número de agregados de tamaño i en el tiempo t), es una función homogénea del tamaño i y del tamaño medio característico S del sistema. En nuestro caso, usaremos el *tamaño medio en peso*:

$$S_w(t) = \frac{\sum_{i=1} i^2 n_i(t)}{\sum_{i=1} i n_i(t)} \quad (1.28)$$

Análogamente se puede definir el *tamaño medio en número* como

$$S_n(t) = \frac{\sum_{i=1} i n_i(t)}{\sum_{i=1} n_i(t)} \quad (1.29)$$

De la asunción de homogeneidad se sigue que en el límite asintótico (tamaños y tiempos grandes) la distribución de tamaños viene representada por

$$n_i(t) \sim i^{-\theta} f\left(\frac{i}{S_w(t)}\right) \quad (1.30)$$

donde θ es, en principio, desconocido.

En sistemas donde se conserva la masa debe ocurrir que el número total de partículas, N_0 , sea constante:

$$N_0 = \sum_{i=1}^{\infty} i n_i(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^{1-\theta} f(i/S_w(t)) \quad (1.31)$$

Sin embargo, en el límite asintótico la suma se puede reemplazar por una integración

$$N_0 = \int_0^{\infty} i^{1-\theta} f(i/S_w(t)) di \quad (1.32)$$

y haciendo la sustitución $x = i/S_w(t)$ tenemos

$$N_0 = S_w(t)^{2-\theta} \int_0^{\infty} x^{1-\theta} f(x) dx \quad (1.33)$$

Ya que la integral es un valor constante y N_0 también es constante, necesariamente debe ocurrir que $\theta = 2$ para que la distribución cumpla la hipótesis de escalado, es decir:

$$n_i(t) \sim i^{-2} f\left(\frac{i}{S_w(t)}\right) \quad (1.34)$$

Esta expresión ha sido aplicada con buenos resultados a una amplia variedad de sistemas en coagulación, involucrando tanto objetos fractales como no fractales en espacios con distinta dimensionalidad. El comportamiento de escalado que manifiestan estos procesos refleja la existencia de simetrías comunes en las ecuaciones cinéticas que describen los diferentes mecanismos de agregación.

Longitudes características del sistema

La hipótesis de escalado es cierta siempre y cuando no existan más de una longitud característica en el sistema. Sin embargo, para sistemas en agregación aparecen generalmente 2 longitudes características: el *radio de giro medio de los agregados* y la *distancia media de separación entre agregados vecinos* [10]. En un sistema donde se conserve la masa total, el radio de giro medio asociado a los agregados viene dado por

$$\overline{R_g} \sim S_n^{1/d_f} \quad (1.35)$$

y puesto que el número de agregados N es proporcional al tamaño medio en número

$$N \sim S_n^{-1} \quad (1.36)$$

tenemos que la separación media entre agregados $\overline{R_m}$ en la superficie es

$$\overline{R_m} \sim N^{-1/2} \sim S_n^{1/2} \sim \overline{R_g}^{d_f/2} \quad (1.37)$$

Es decir, ambas longitudes características están relacionadas entre sí a través de una ley de potencias y sólo se necesita una de las dos (o el tamaño medio S_n) para describir el sistema, por lo que la hipótesis de escalado es válida.

1.3.3. Regímenes de agregación

Con el objetivo de caracterizar los procesos de agregación coloidal en dos dimensiones vamos a exponer los resultados que revelan las simulaciones por ordenador. Las simulaciones de la agregación serán descritas con detalle en el capítulo 3 y utilizadas para obtener información de la coagulación en el capítulo 4, así que aquí solamente expondremos las características más importantes [23, 28, 43].

Ignorando las correcciones debidas a la forma de los agregados, supondremos que el coeficiente de difusión de un agregado con i partículas depende únicamente de i según la ley de potencias:

$$D_i = D_0 i^\gamma \quad (1.38)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión de una partícula y γ es el *exponente de difusividad*

De forma similar supondremos que la probabilidad de que dos agregados coagulen tras una colisión depende del tamaño en la forma

$$P_{ij}(\sigma) = P(ij)^\sigma \quad (1.39)$$

Aquí i y j representan los tamaños de cada uno de los dos agregados involucrados en el choque, $P \leq 1$ es una constante y σ es el *exponente de probabilidad de agregación*. P_{ij} se toma igual a la unidad si $P(ij)^\sigma > 1$.

La cinética de la agregación puede caer en dos clases distintas dependiendo de si los valores de los exponentes γ y σ están por encima o por debajo de sus valores críticos. El valor crítico γ_c (análogamente σ_c) al cual tiene lugar la transición entre los dos regímenes depende de la dimensión del espacio. Para $d = 2$ se tiene que $\gamma_c \approx -0,25$ para $\sigma = 0$ y $\sigma_c \approx -0,60$ para $\gamma = 0$.

La dependencia en el tamaño de D_i y P_{ij} tiene gran importancia sobre la forma de la distribución de tamaños $n_i(t)$. Para $\gamma > \gamma_c$ los agregados grandes tienden a coagular entre ellos y para $\sigma > \sigma_c$ la probabilidad de agregación cuando dos agregados colisionan es mayor cuanto mayor sean sus tamaños. Ambos casos conducen a un incremento de la velocidad de agregación para grandes tamaños y por tanto $n_i(t)$ decae monótonamente con i . Por el contrario, si ambos exponentes están por debajo del umbral crítico, entonces los agregados pequeños coagulan y desaparecen rápidamente, provocando que $n_i(t)$ tome forma de campana, con un máximo a un valor de i no nulo.

A continuación se describen brevemente cada uno de los dos regímenes:

Régimen 1: $\gamma > \gamma_c$ ó $\sigma > \sigma_c$

Las simulaciones demuestran que en el límite $t, i \gg 1$ y para densidades bajas, $n_i(t)$ se reduce a la siguiente forma de escalado:

$$n_i(t) \sim t^{-\omega} i^{-\tau} h(i/t^z) \quad (1.40)$$

donde $h(x) \approx 1$ para $x \ll 1$ y $h(x) \ll 1$ para $x \gg 1$. Los exponentes ω , z (dinámicos) y τ (estático) están conectados entre sí. Para verlo hay que tener en cuenta que el número de partículas es constante y usar un argumento similar al del apartado anterior:

$$\begin{aligned} N_0 &= \sum_i i n_i(t) \sim \int_0^\infty i n_i(t) di \sim \\ &\sim t^{-\omega} \int_0^\infty i^{-\tau+1} h(i/t^z) ds = t^{-\omega+(2-\tau)z} \int_0^\infty x^{2-\tau} h(x) dx \end{aligned} \quad (1.41)$$

es decir

$$N_0 \sim t^{-\omega+(2-\tau)z} \quad (1.42)$$

y puesto que N_0 no depende del tiempo, necesariamente debe cumplirse la relación

$$\omega = (2 - \tau)z \quad (1.43)$$

Claramente τ debe ser menor que 2, ya que sólo tienen sentido físico valores positivos de los parámetros ω y z .

El tamaño medio en peso $S_w(t)$ diverge cuando $t \rightarrow \infty$. Expresando $S_w(t)$ en función de $n_i(t)$ podemos obtener su dependencia con el tiempo

$$\begin{aligned} S_w(t) &= \frac{\sum_i i^2 n_i(t)}{\sum_i i n_i(t)} \sim \\ &\sim t^{-\omega} \int_0^\infty i^{-\tau+2} h(i/t^z) di \sim t^{-\omega+z(3-\tau)} \sim t^z \end{aligned} \quad (1.44)$$

Por otro lado, el número total de agregados $N(t) = \sum_i n_i(t)$ decrece de forma potencial para grandes tiempos, aunque esta dependencia es diferente según sea el valor del parámetro τ :

$$N(t) = \sum_i n_i(t) \sim t^{-\omega} \int_0^\infty i^{-\tau} h(i/t^z) di \sim \begin{cases} t^{-z} & \tau < 1 \\ t^{-\omega} & \tau > 1 \end{cases} \quad (1.45)$$

La ecuación (1.40) es realmente un caso particular de la forma de escalado universal (1.34): multiplicando y dividiendo (1.40) por $(i/t^z)^{2-\tau}$ y usando la identidad $\omega = (2 - \tau)z$:

$$n_i(t) \sim t^{-\omega} i^{-\tau} (i/t^z)^{-2+\tau} (i/t^z)^{2-\tau} h(i/t^z) = i^{-2} f(i/t^z) \quad (1.46)$$

donde hemos definido $f(x) = x^{2-\tau} h(x)$. Como se puede observar a partir de su definición, $f(x) \sim x^{2-\tau}$ para $x \ll 1$ y $f(x) \ll 1$ para $x \gg 1$, y por tanto $n_i(t) \sim i^{-\tau}$ para $x \leq 1$ y t fijo.

Régimen 2: $\gamma < \gamma_c$ ó $\sigma < \sigma_c$

En este régimen la forma de escalado (1.34) sigue siendo válida:

$$n_i(t) \sim i^{-2} \tilde{f}(i/t^z) \quad (1.47)$$

pero con una función $\tilde{f}(x) = x^2 g(x)$, donde $g(x) \ll 1$ para $x \ll 1$ y $g(x) \ll 1$ para $x \gg 1$, esto es, $\tilde{f}(x)$ tiende a cero tanto para valores grandes como

pequeños de x y $n_i(t)$ exhibe un máximo. En este régimen no existe exponente τ ya que no aparece un decrecimiento potencial con s como ocurría en el régimen anterior.

La ecuación (1.47) puede ser reescrita como

$$n_i(t) \sim t^{-\omega} g(i/t^z) \quad (1.48)$$

que es igual que la ecuación (1.40) pero tomando $\tau = 0$. Como consecuencia tenemos que

$$w = 2z \quad (1.49)$$

y $N(t) \sim t^{-z} \sim S_w(t)^{-1}$.

Colapso de la distribución de tamaños en una única curva

Todas las expresiones para la distribución de tamaños, tanto en el régimen 1 como en el 2, se pueden escribir en la forma universal

$$n_i(t) \sim t^{-2z} \phi(i/t^z) \quad (1.50)$$

donde $\phi(x) = f(x)/x^2$ en el régimen 1 y $\phi(x) = g(x)$ en el régimen 2. Además, en ambos regímenes se verifica que $S_w(t) \sim t^z$, luego

$$n_i(t) \sim S_w(t)^{-2} \phi\left(\frac{i}{S_w(t)}\right) \quad (1.51)$$

Si representamos $S_w(t)^2 n_i(t)$ en función de $i/S_w(t)$ las distribuciones de tamaño para distintos tiempos colapsan en una única forma funcional, que será diferente para cada régimen. En el régimen 1 $\phi(x) \sim x^{-\tau}$ para $x \leq 1$ y cae rápidamente a cero para $x > 1$. En el régimen 2, sin embargo, $\phi(x)$ exhibe un pico cerca de $x = 1$.

Otra característica importante del escalado dinámico es que la envolvente de la distribución de tamaños representada en escala doble logarítmica en función del tamaño para distintos tiempos es una línea recta de pendiente $-2,0$. Para demostrar este resultado teóricamente recurriremos a las expresiones de $n_i(t)$ deducidas en el apartado anterior

$$n_i(t) \sim \begin{cases} i^{-2} f(i/t^z) & \text{régimen 1} \\ i^{-2} \tilde{f}(i/t^z) & \text{régimen 2} \end{cases} \quad (1.52)$$

La recta tangente toca a la distribución de tamaños en la región $x \approx 1$, donde la función $f(x)$ (análogamente $\tilde{f}(x)$ para el régimen 2) es:

$$f, \tilde{f}(x = 1) \approx 1 \quad (1.53)$$

Por tanto, para un tiempo t_0 tenemos que $i_0(t_0) \sim t_0^z$ donde $i_0(t_0)$ es el valor del tamaño i donde la tangente común toca a $n_i(t_0)$ y es inmediato a partir de (1.53) que $n_i(t_0)$ en este punto es aproximadamente $n_{i_0}(t_0) \sim t_0^{-2z}$. A un tiempo posterior $t = t_0 + \Delta t$ tenemos que $i_0(t_0 + \Delta t) \sim (t_0 + \Delta t)^z$ y $n_{i_0}(t_0 + \Delta t) \sim (t_0 + \Delta t)^{-2z}$. La pendiente de la línea recta que conecta estos dos puntos en el límite $\Delta t \rightarrow 0$ en escala doble-logarítmica nos dará la pendiente P de la envolvente [23]

$$P = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\log(n_{i_0}(t_0 + \Delta t)) - \log(n_{i_0}(t_0))}{\log(i_0(t_0 + \Delta t)) - \log(i_0(t_0))} = \quad (1.54)$$

$$= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{2z \log(t_0 + \Delta t) - 2z \log(t_0)}{z \log(t_0 + \Delta t) - z \log(t_0)} = -2 \quad (1.55)$$

Relación con la ecuación de Smoluchowski

Si la ecuación de Smoluchowski es aplicable, entonces el exponente z que caracteriza la evolución temporal de $S_w(t)$ está relacionado con la forma del kernel. De hecho, en la zona donde $S_w(t) \sim t^z$ podemos afirmar que el kernel es homogéneo, siendo

$$z = \frac{1}{1 - \lambda} \quad (1.56)$$

donde λ recuérdese es el exponente de homogeneidad del kernel [42].

1.4. Movimiento Browniano y difusión.

El movimiento caótico o Browniano de las partículas coloidales es un resultado directo de las colisiones entre el coloide y las moléculas del fluido que lo rodean. La trayectoria de la partícula coloidal bajo el movimiento Browniano es autosimilar, esto es, si cualquier porción de la trayectoria Browniana es ampliada (o equivalentemente, si el paso de tiempo al cual se observa la posición

de la partícula se disminuye), la trayectoria ampliada es cualitativamente similar a la original. Por tanto, una trayectoria Browniana no es una curva suave y no existe una velocidad bien definida, por lo que generalmente se utiliza el desplazamiento cuadrático medio para describir el movimiento de la partícula.

En esta sección vamos a considerar el movimiento de partículas que no interactúan entre ellas pero sí lo hacen con las moléculas del fluido. Son precisamente estas últimas interacciones las causantes del movimiento Browniano.

1.4.1. La ecuación de Langevin

Los tiempos de relajación de los fluidos son del orden de 10^{-14} s. La escala de tiempo asociada a las partículas Brownianas es del orden de 10^{-9} s. Esta separación entre ambas escalas temporales se debe a que las partículas Brownianas poseen una masa mucho mayor que la masa de las moléculas del disolvente, y es esencial para poder aplicar la denominada **ecuación de Langevin** [44, 45].

La interacción de una partícula Browniana con las moléculas está separada en dos contribuciones.

1. Una fuerza $\vec{f}(t)$ que varía rápidamente con el tiempo t como resultado de las colisiones aleatorias de las moléculas del disolvente con la partícula Browniana. Esta fuerza fluctúa cada 10^{-14} s.

2. La partícula Browniana de masa M con una velocidad $\vec{v} = \vec{p}/M$ siente una fuerza de fricción debida a las colisiones sistemáticas con el fluido. Cuando el volumen de la partícula es mucho más grande que el de las moléculas del fluido, esta fuerza equivale a la fuerza de fricción hidrodinámica de una esfera macroscópica, y si la velocidad de la partícula Browniana no es muy grande, es directamente proporcional a la velocidad, siendo el factor de proporcionalidad

$$\gamma = 6\pi\eta_0 R_0 \quad (1.57)$$

donde η_0 la viscosidad del disolvente y R_0 el radio de la partícula Browniana.

Por tanto, la ecuación del movimiento de Newton para una partícula esférica Browniana, despreciando la interacción hidrodinámica entre las partículas, es

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\gamma}{M}\vec{p} + \vec{f}(t) \quad (1.58)$$

denominada ecuación de Langevin.

La posición \vec{r} de la partícula Browniana vendrá dada por:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{M} \quad (1.59)$$

Ya que las colisiones de las moléculas sobre la partícula son totalmente aleatorias, en promedio la fuerza fluctuante $\vec{f}(t)$ será nula y descorrelacionada en dos tiempos diferentes:

$$\langle \vec{f}(t) \rangle = 0 \quad (1.60)$$

$$\langle \vec{f}(t)\vec{f}(t') \rangle = \hat{G}\delta(t-t') \quad (1.61)$$

δ es la distribución delta de Dirac y \hat{G} es una matriz d -dimensional, siendo d la dimensión del espacio. Esta descripción es válida siempre y cuando la resolución con la que se mide el tiempo sea mucho mayor que la escala temporal del disolvente.

La ecuación de Langevin es una ecuación estocástica en el sentido de que el momento y la posición de la partícula son variables estocásticas, y por tanto no existe una solución determinista de (1.58) y (1.59). La integración de estas ecuaciones conduce a

$$\vec{p}(t) = \vec{p}(0)e^{-\gamma t/M} + \int_0^t dt' \vec{f}(t')e^{-\gamma(t-t')/M} \quad (1.62)$$

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(0) + \frac{\vec{p}(0)}{\gamma}[1 - e^{-\gamma t/M}] + \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' \vec{f}(t')[1 - e^{-\gamma(t-t')/M}] \quad (1.63)$$

El teorema de equipartición de la energía establece que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \vec{p}(t)\vec{p}(t) \rangle = Mk_B T \hat{I} \quad (1.64)$$

donde T es la temperatura, k_B la constante de Boltzmann e \hat{I} la matriz identidad. Haciendo uso de esta igualdad y particularizando a tiempos $t \gg M/\gamma$, se puede demostrar la igualdad

$$\langle \vec{p}(t)\vec{p}(t) \rangle = \frac{M}{2\gamma} \hat{G} \quad (1.65)$$

que comparando con (1.64) conduce finalmente a

$$\hat{G} = 2\gamma k_B T \hat{I} \quad (1.66)$$

Ecuación de Langevin en el régimen difusivo

La escala de tiempos asociada a un experimento o teoría es el intervalo sobre el cual los observables son promediados durante una medida; equivale por tanto al tiempo mínimo de resolución de dicho experimento o teoría. Hemos comentado antes que la escala temporal del solvente es del orden de 10^{-14} s. Sin embargo, la ecuación de Langevin es válida en una escala temporal mucho mayor. El tiempo mínimo para el cual es posible usar la aproximación de una fuerza fluctuante $\vec{f}(t)$ se denomina *tiempo de Fokker-Planck*.

En este desarrollo utilizaremos una escala temporal más adecuada: la *escala difusiva*, definida como $\tau_D \gg M/\gamma \sim 10^{-9}$ s. En este régimen el momento $\vec{p}(t)$ se encuentra en equilibrio con el solvente, esto es:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} \approx 0$$

La ecuación de Langevin ahora involucrará sólo a la coordenada \vec{r}

$$\frac{\vec{p}}{M} = \frac{\vec{f}(t)}{\gamma} \implies \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{f}(t)}{\gamma} \quad \tau_D \gg M/\gamma \quad (1.67)$$

o bien

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' \vec{f}(t') \quad (1.68)$$

Teniendo en cuenta esta última expresión integral y las propiedades de la fuerza fluctuante (ecuaciones 1.60 y 1.61) es fácil calcular el desplazamiento medio de la partícula Browniana con respecto a \vec{r}_0 [46]

$$\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}_0| \rangle = \frac{1}{\gamma} \left| \int_0^t dt' \langle \vec{f}(t') \rangle \right| = 0 \quad (1.69)$$

y el desplazamiento cuadrático medio:

$$\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}_0|^2 \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \sum_{i=1}^d \langle \vec{f}_i(t') \vec{f}_i(t'') \rangle = \quad (1.70)$$

$$= \frac{2dk_B T}{\gamma} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \delta(t' - t'') = \quad (1.71)$$

$$= \frac{2dk_B T}{\gamma} \frac{1}{2} \int_0^{2t} dt_1 \int_{-t}^t dt_2 \delta(t_2) = \frac{2dk_B T}{\gamma} t \equiv 2dDt \quad (1.72)$$

donde, como ya se ha dicho antes, d es la dimensión del espacio y $D = K_B T / \gamma$ es el coeficiente de difusión de una partícula en un fluido infinito.

Función densidad de probabilidad

Ya que \vec{r} es una variable estocástica, su evolución temporal vendrá representada por la *función densidad de probabilidad* $P(\vec{r}, t)$, definida de forma que $P(\vec{r}, t)d\vec{r}$ representa la probabilidad de que la posición de la partícula esté en $[\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}]$ en el tiempo t [46]. El valor medio de una magnitud física A vendrá dado por

$$\langle A \rangle = \int d\vec{r} P(\vec{r}, t) A(\vec{r}) \quad (1.73)$$

Análogamente podemos definir $P(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0)d\vec{r}d\vec{r}_0$ como la probabilidad de que la partícula se encuentre en $[\vec{r}_0, \vec{r}_0 + d\vec{r}_0]$ en el tiempo t_0 y en $[\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}]$ para $t > t_0$. Estas dos densidades de probabilidad están relacionadas por

$$P(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}_0 P(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0) \quad (1.74)$$

que no es más que la expresión integral de la identidad $P(A) = \sum_{B_i} P(A \cap B_i)$, siendo $B_i \cap B_j = 0 \quad \forall i, j$.

Por último definimos la *función densidad de probabilidad condicional*, $W(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0)$ de modo que $W(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0)d\vec{r}$ es la probabilidad de que en el tiempo t la partícula se encuentre en $[\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}]$, sabiendo que en $t_0 < t$ estaba en \vec{r}_0 .

Equivalentemente a $P(B|A) = P(B \cap A)/P(A)$ tenemos la igualdad

$$W(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) = \frac{P(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0)}{P(\vec{r}_0, t_0)} \quad (1.75)$$

La probabilidad condicional es realmente una **probabilidad de transición** entre dos estados a distintos tiempos. De este argumento se sigue que la densidad de probabilidad $P(\vec{r}, t + \tau)$ en el tiempo $t + \tau$ y en el tiempo t están conectadas entre sí según

$$P(\vec{r}, t + \tau) = \int W(\vec{r}, t + \tau | \vec{r}', t) P(\vec{r}', t) d\vec{r}' \quad (1.76)$$

1.4.2. La ecuación de Fokker-Planck

La función densidad de probabilidad de la variable estocástica \vec{r} , $P(\vec{r}, t)$, no puede ser cualquiera, sino que viene totalmente determinada a partir de las ecuaciones de Langevin.

De la resolución de la ecuación de Fokker-Planck se obtiene la función de distribución a partir de la cual se deducen los valores promedio de las variables macroscópicas. Esta ecuación no está restringida a sistemas cerca del equilibrio térmico y se puede aplicar a sistemas lejos del equilibrio. Además, no sólo describe propiedades estacionarias de los sistemas, sino también propiedades dinámicas dependientes del tiempo.

Movimiento Browniano en ausencia de fuerzas

Si nos restringimos al régimen difusivo, entonces las variables estocásticas serán la posición de la partícula en el espacio, \vec{r} y la ecuación de Langevin la que aparece en (1.67).

En ese caso es posible demostrar que la ecuación de Fokker-Planck para la densidad de probabilidad es [47]

$$\frac{\partial P(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla_{\vec{r}}^2 P(\vec{r}, t) \quad (1.77)$$

La solución general de esta ecuación diferencial con la condición inicial

$$P(\vec{r}, t = 0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (1.78)$$

es una densidad de probabilidad Gaussiana (figura 1.5):

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} e^{-|\vec{r} - \vec{r}_0|^2 / (4Dt)} \quad (1.79)$$

Movimiento Browniano con fuerzas externas

Puede ocurrir que nuestra partícula se este moviendo en el seno de un campo de fuerzas determinista, $\vec{F}(t)$. Este campo puede estar originado por un campo

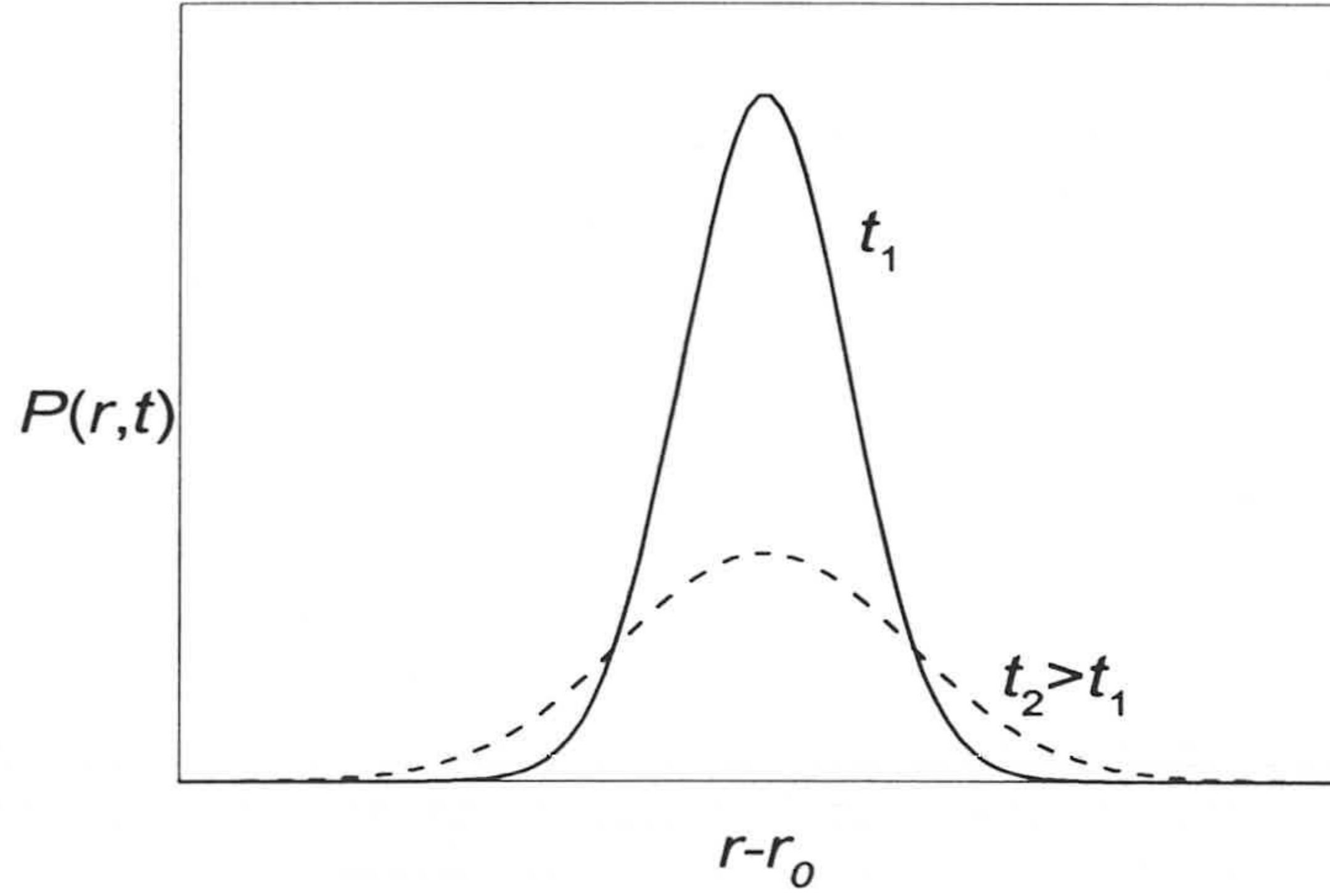


Figura 1.5: Distribución de probabilidad para dos tiempos distintos. La anchura de la Gaussiana crece como $t^{1/2}$.

externo o por interacciones con las otras partículas del sistema y el medio. Si el movimiento de las moléculas que rodean la partícula no es afectado por esta fuerza externa, tampoco lo estarán las colisiones con la partícula. Por tanto, la fuerza aleatoria de Langevin permanecerá inalterada y el movimiento Browniano no se verá influenciado por el campo determinista. Las ecuaciones de Langevin en el régimen difusivo son entonces

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{F}(t)}{\gamma} + \frac{\vec{f}(t)}{\gamma} \quad \tau_D \gg M/\gamma \quad (1.80)$$

y la ecuación de Fokker-Planck ahora se escribe como

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{\gamma} \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{r}} P + D \nabla_{\vec{r}}^2 P \quad (1.81)$$

cuya resolución bajo la misma condición inicial conduce finalmente a [48]

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} e^{-|\vec{r}-\vec{r}_0-\vec{F}t/\gamma|^2/(4Dt)} \quad (1.82)$$

Como puede observarse, la función densidad de probabilidad es también una Gaussiana. Sin embargo, ya que ahora nuestra partícula ha sufrido un desplazamiento determinista dado por $\vec{F}t/\gamma$, la distribución no está centrada en \vec{r}_0 sino

en $(\vec{r}_0 + \vec{F}t/\gamma)$. Es importante mencionar que, aunque para la integración de la ecuación de Fokker-Planck ha sido necesario considerar una fuerza \vec{F} constante y uniforme, es posible aplicar la ecuación (1.82) sea cual sea la fuerza siempre y cuando nos restrinjamos a intervalos de tiempo t lo suficientemente pequeños.

1.4.3. Agregación controlada por difusión Browniana en 2D (DLCA)

En el régimen de agregación controlada por difusión (DLCA) las partículas Brownianas no interaccionan y las colisiones entre ellas únicamente ocurren debido al movimiento Browniano. Además, todo choque entre partículas produce inmediatamente una coagulación irreversible. Puesto que en este régimen no existen fuerzas que modifiquen el movimiento de las partículas y agregados, el ritmo al cual los agregados chocan entre sí estará totalmente determinado por el tiempo que tardan en difundirse antes de encontrarse. Es decir, en este régimen las constantes de reacción sólo dependen de la difusión Browniana, y de la sección eficaz de los agregados.

Para un proceso de agregación coloidal, la forma del kernel viene dada por [31]:

$$k_{ij} \sim (D_i + D_j)(R_i + R_j)^{d-2} \quad (1.83)$$

donde d es la dimensión del espacio donde tiene lugar la coagulación, D_i y D_j son los coeficientes de difusión de un agregado de tamaño i y j respectivamente, y R_i y R_j los radios de giro. Particularizando para $d = 2$, y suponiendo que $D_i \sim i^{-1/d_f}$ se llega al denominado **kernel Browniano en dos dimensiones**:

$$k_{ij} = \frac{k_{11}}{2} (i^{-1/d_f} + j^{-1/d_f}) \quad (1.84)$$

El kernel Browniano es un caso particular de kernel homogéneo, con $\lambda = -1/d_f$ y $\mu = -1/d_f$. Puesto que $\lambda < 0$, la agregación pequeño-pequeño está favorecida con respecto a la grande-grande. Además, ya que $\mu < 0$, los agregados grandes reaccionan preferentemente con los pequeños que con los grandes. Ambas cosas hacen que los agregados pequeños desaparezcan rápidamente del sistema y la curva de la distribución de tamaños $n_i(t)$ tome la forma de cam-

pana, con un máximo centrado en un valor de i cercano al tamaño medio en ese instante de tiempo.

Como se comprobará posteriormente, la resolución de la ecuación de Smoluchowski con esta forma para el kernel Browniano describe correctamente la evolución temporal de la distribución de tamaños en el régimen DLCA.

1.4.4. Agregación controlada por reacción (RLCA)

Un proceso de agregación está controlado por reacción (RLCA) cuando las interacciones repulsivas entre las partículas y agregados son tan importantes que sólo una pequeña fracción de las colisiones conducen a una agregación. Este fenómeno viene principalmente originado por la presencia de una barrera en la forma del potencial de interacción entre partículas, de modo que cuanto mayor sea la barrera menor será el número de choques aceptado.

El proceso de agregación coloidal y la evolución de la distribución de tamaños depende de las interacciones entre las partículas y agregados. La teoría más sencilla y que ha sido ampliamente aplicada para describir la estabilidad coloidal de partículas en disolución es la teoría DLVO, según la cual las partículas interactúan a través de fuerzas de London van der Waals (generalmente atractivas) y fuerzas electrostáticas (repulsivas). Sin embargo, el análisis de las interacciones en la interfase aire-disolución presenta nuevas complicaciones. Por ejemplo, las interacciones electrostática y de London van der Waals deben ser corregidas adecuadamente para considerar que la partícula coloidal se encuentra parcialmente sumergida en la disolución. Además, aparecen nuevas interacciones, como fuerzas dipolares y monopulares eléctricas, hidrofóbicas y de capilaridad [21, 22]. La incorporación de estos nuevos términos a la fuerza total entre partículas muestra que las partículas son más estables en la interfase que en la disolución bajo las mismas condiciones de fuerza iónica.

La forma típica del potencial de interacción entre dos partículas coloidales se muestra en la figura 1.6. Como se puede apreciar, aparece una barrera de potencial cuyo alcance no se extiende más allá de un diámetro de partícula.

El corto alcance del potencial de interacción permite realizar un tratamiento probabilístico de la agregación coloidal. Para ello recurrimos de nuevo a la prob-

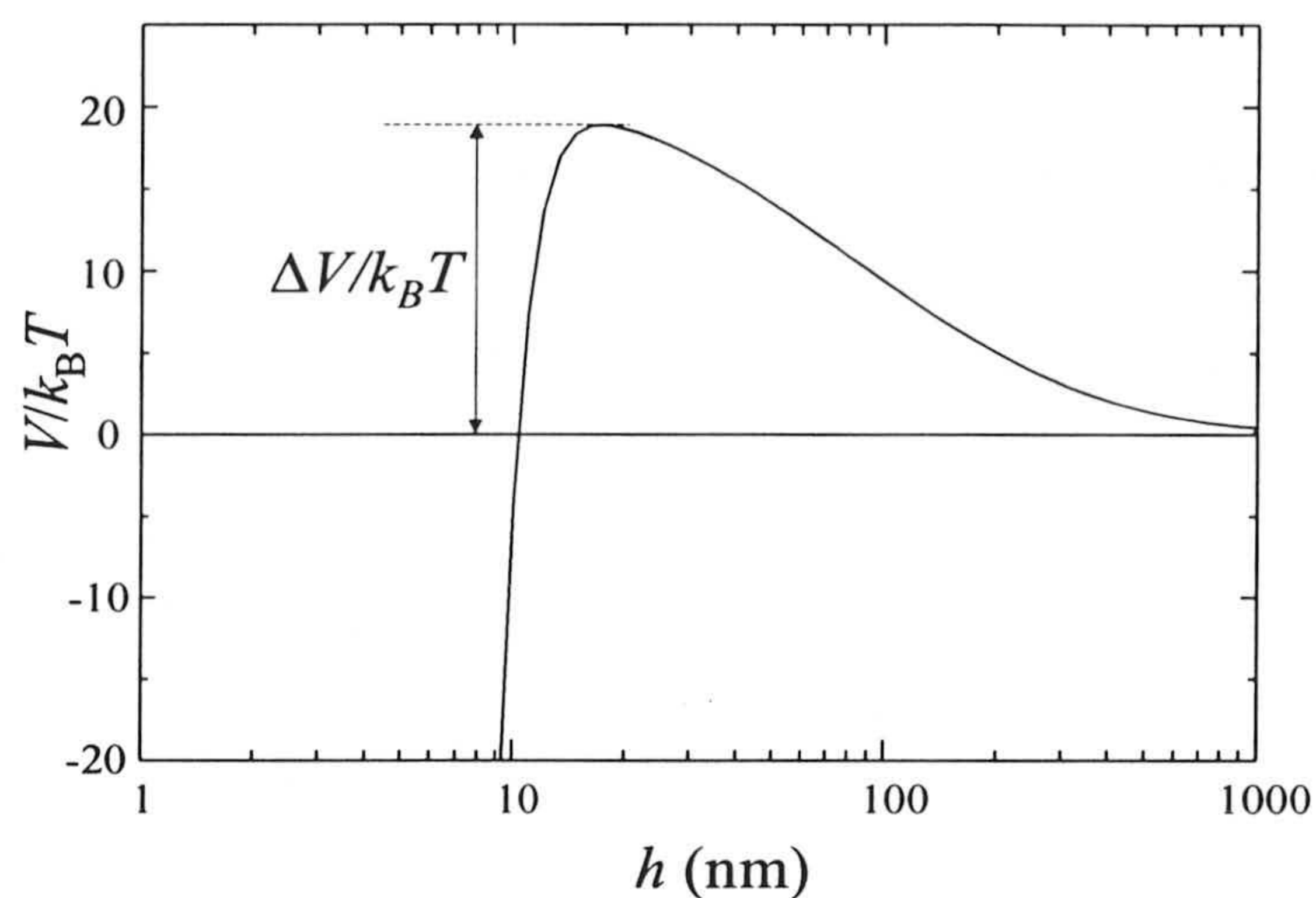


Figura 1.6: Potencial de interacción típico entre dos partículas de un radio de 600 nm. h es la distancia entre las superficies de la partículas y ΔV representa la altura de la barrera de potencial.

abilidad de agregación, P , la cual representa la fracción de partículas coloidales que, tras acercarse mutuamente, consiguen atravesar la barrera de potencial y coagular irreversiblemente en el mínimo primario de potencial¹:

$$P \equiv \frac{\text{número de coagulaciones}}{\text{número de colisiones totales}} \quad (1.85)$$

Relación de P con el potencial de interacción

El valor de P dependerá de la altura de la barrera ΔV y también de la energía térmica de las partículas coloidales debido a las colisiones Brownianas con las moléculas del líquido.

El efecto de la interacción viscosa con el líquido produce siempre una disipación de la energía de las partículas a lo largo de una longitud mucho menor que la anchura de la barrera. Sin embargo, debido a las repetidas colisiones Brownianas, la energía cinética de una partícula dada puede tanto disminuir co-

¹Nótese que, por su definición, P es la inversa del conocido factor de estabilidad W .

mo aumentar durante la aproximación a otra partícula. Ya que, en promedio, las partículas se encuentran alejadas unas de otras en comparación con su tamaño, es razonable suponer que las interacciones de un determinado par de partículas con el líquido son locales y no son afectadas por la presencia de otras partículas. Por tanto consideraremos que la energía cinética de un par de partículas varía únicamente en relación con los cambios de la energía potencial y no por las interacciones mecánicas con el líquido.

Para relacionar P con el potencial V partiremos de las siguientes aproximaciones [49]:

- La distribución de velocidades de las partículas es la de Maxwell-Boltzman. En el caso particular de 2 dimensiones:

$$dp(v) = \frac{M}{k_B T} v e^{-Mv^2/2k_B T} dv \quad (1.86)$$

y definiendo la energía cinética adimensional como

$$X^2 = \frac{Mv^2}{2k_B T} \quad (1.87)$$

se encuentra que la distribución de velocidades se puede escribir como

$$dp(X) = 2X e^{-X^2} dX \quad (1.88)$$

- Las partículas agregan cuando la suma de sus energías cinéticas cerca de la barrera de potencial es mayor que la altura de dicha barrera ΔV :

$$X_1^2 + X_2^2 > \frac{\Delta V}{k_B T} \quad (1.89)$$

- Aunque podría incluirse perfectamente la presencia de un mínimo secundario en el potencial, aquí no lo vamos a considerar ya que supondremos que los enlaces son siempre irreversibles.

Así pues, dada una determinada energía cinética para la primera partícula $X_1^2 < \Delta V/k_B T$, la probabilidad de encontrar una segunda partícula con suficiente energía para rebasar la barrera es

$$p(X_p) = \int_{X_p}^{\infty} dp(x) = \int_{X_p}^{\infty} 2X e^{-X^2} dX = e^{-X_p^2} \quad (1.90)$$

donde $X_p = \sqrt{\Delta V/k_B T - X_1^2}$

Para obtener la fracción total de partículas que atraviesan $\Delta V/k_B T$, debemos multiplicar $p(X_p)$ por la distribución de probabilidad $dp(X)$ de la primera partícula e integrar a todo el intervalo permitido

$$\begin{aligned}
 P &= \int_0^{\sqrt{\frac{\Delta V}{k_B T}}} p(X_p) dp(X) + \int_{\sqrt{\frac{\Delta V}{k_B T}}}^{\infty} dp(X) = \\
 &= e^{-\Delta V/k_B T} \left(1 + \frac{\Delta V}{k_B T} \right)
 \end{aligned}
 \tag{1.91}$$

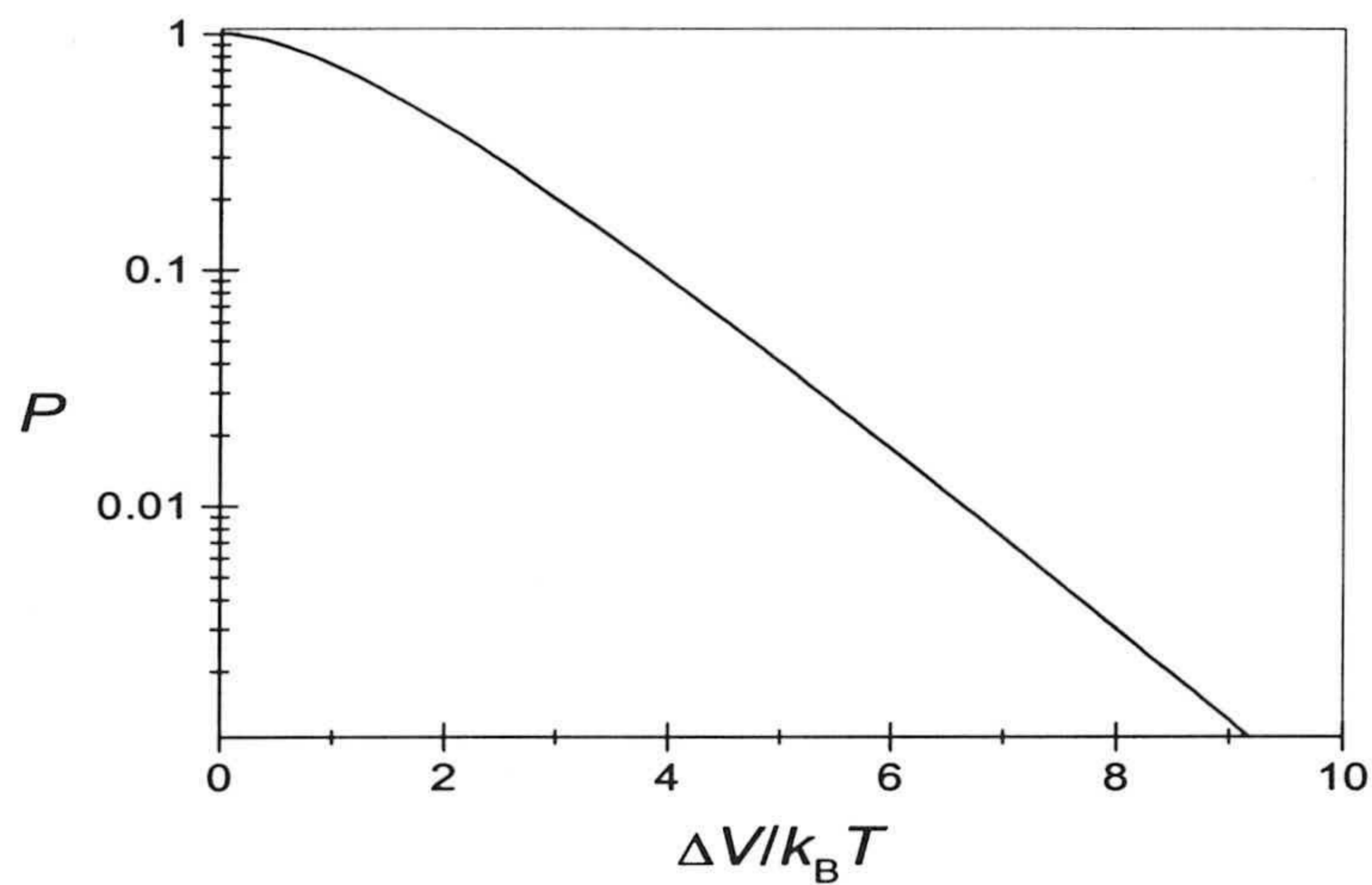


Figura 1.7: Probabilidad de agregación en función de la altura de la barrera $\Delta V/k_B T$.

Cuando no existe barrera de potencial $\Delta V = 0$, cualquier colisión es efectiva: $P = 1$. Por el contrario, para una barrera de potencial infinita la agregación es imposible: $P = 0$. La figura 1.7 ilustra el comportamiento de P en función de la altura de la barrera del potencial adimensional.

Es importante resaltar que el tratamiento teórico aquí desarrollado sólo tiene validez en el caso de que la barrera de potencial sea de muy corto alcance. En caso contrario, el alcance también influirá y la probabilidad de agregación no

podrá expresarse según (1.91). Este caso especial será tratado en el capítulo quinto de esta tesis doctoral.

1.4.5. Diferencias entre DLCA y RLCA

El mecanismo que controla la agregación en DLCA es muy diferente que el de RLCA. Para DLCA la agregación está totalmente controlada por el movimiento difusivo de los agregados y partículas; es un caso límite que corresponde a la ausencia total de interacción. En RLCA, las interacciones entre partículas juegan un papel más importante que la difusión Browniana y son las que regulan la formación de agregados. El régimen RLCA también es llamado régimen de agregación lenta, puesto que el sistema tarda más en coagular.

La dimensión fractal de los agregados es diferente en cada uno de los casos. Los experimentos y simulaciones de agregación en dos dimensiones asocian una dimensión fractal de 1.45 para el régimen DLCA y 1.55 para RLCA. La mayor compacidad de los agregados formados en RLCA es una consecuencia directa de las interacciones: en este régimen, son necesarios un gran número de choques para que dos agregados coagulen y por tanto pueden explorar sus superficies e interpenetrarse más. Para el régimen DLCA la coagulación ocurre al primer contacto, el cual tiene lugar generalmente en una rama alejada del centro de la estructura.

La forma de la distribución de tamaños también varía de un régimen a otro. En DLCA los agregados pequeños y por tanto más veloces son rápidamente absorbidos por los agregados grandes, que actúan como sumideros espaciales. Este hecho hace que la distribución de tamaños sea bastante monodispersa en torno al tamaño medio $S_n(t)$. En el régimen RLCA los agregados pequeños tardarán mucho tiempo en reaccionar y conviven con los agregados grandes, aumentando la polidispersidad en tamaño.

Capítulo 2

Aspectos topológicos de la agregación en 2D

La descripción estructural de la agregación coloidal vista en el capítulo anterior proporciona información acerca de la estructura interna de los agregados coloidales, pero no dice nada acerca de la estructura externa, es decir, acerca de su distribución en la superficie. Un análisis global del sistema es esencial ya que permite estudiar fácilmente las ordenaciones espaciales de corto y largo alcance de los agregados originadas por las interacciones y difusión de los agregados: la descripción topológica. En este capítulo vamos a tratar los fundamentos topológicos de la agregación mediante el uso de los diagramas de Voronoi, los cuales reducen el sistema de agregados a un conjunto de celdas irregulares. Como veremos, los aspectos topológicos no constituyen un estudio independiente, sino que están relacionados con la cinética de agregación y la distribución de tamaños. Además, se estudiarán las correlaciones a grandes distancias entre las celdas que constituyen un diagrama de Voronoi utilizando para ello el modelo de capas concéntricas.

2.1. Introducción

En el capítulo anterior hemos estudiado la evolución temporal y la estructura interna (fractal) de los agregados formados durante un proceso de coagulación en 2 dimensiones. Sin embargo esta descripción posee carácter local y no dice nada acerca de cómo se distribuyen los agregados en la subfase. Si queremos información global necesitamos utilizar una nueva descripción que responda a preguntas del tipo: ¿los agregados grandes están rodeados preferentemente por pequeños, o por grandes? ¿Cuál es el número medio de agregados que son vecinos próximos de uno dado? ¿Están los agregados con muchos vecinos próximos rodeados por agregados con pocos vecinos?.

Con el fin de responder a estas preguntas vamos a introducir en este capítulo la descripción topológica de la agregación mediante los diagramas de Voronoi, los cuales dividen y tapizan el espacio en dominios convexos o *celdas*. Los diagramas de Voronoi son una importante herramienta con la que se pueden estudiar sistemas celulares de diversa naturaleza: sistemas formados por burbujas, dominios metálicos, tejidos biológicos, etc. Estos sistemas presentan características comunes que son consecuencia del recubrimiento total del espacio y la mutua competencia entre los distintos dominios, pero pueden diferir en su evolución temporal.

En los sistemas formados por burbujas la evolución temporal del sistema viene controlada por la difusión de moléculas gaseosas a través de las paredes debido a la diferencia de presión entre las burbujas grandes y las pequeñas [50, 51, 52, 53, 54, 55]. En estos sistemas los bordes de las celdas están curvados y cuando se alcanza el equilibrio los ángulos entre dos paredes coincidentes es de 120° [56]. Se ha observado que al transcurrir un tiempo lo suficientemente grande, estos sistemas alcanzan un *régimen de escalado* en el cual la distribución de probabilidad que caracteriza la estructura estadística de las burbujas es estacionaria. Recientemente se ha estudiado la evolución temporal de este tipo de sistemas cuando inicialmente las burbujas forman una red hexagonal en la que se introduce un defecto (figura 2.1). El defecto produce una perturbación en la estructura que se va propagando con el tiempo formando un racimo de celdas desordenadas cada vez mayor [57, 58, 59, 60]. Al igual que antes, también

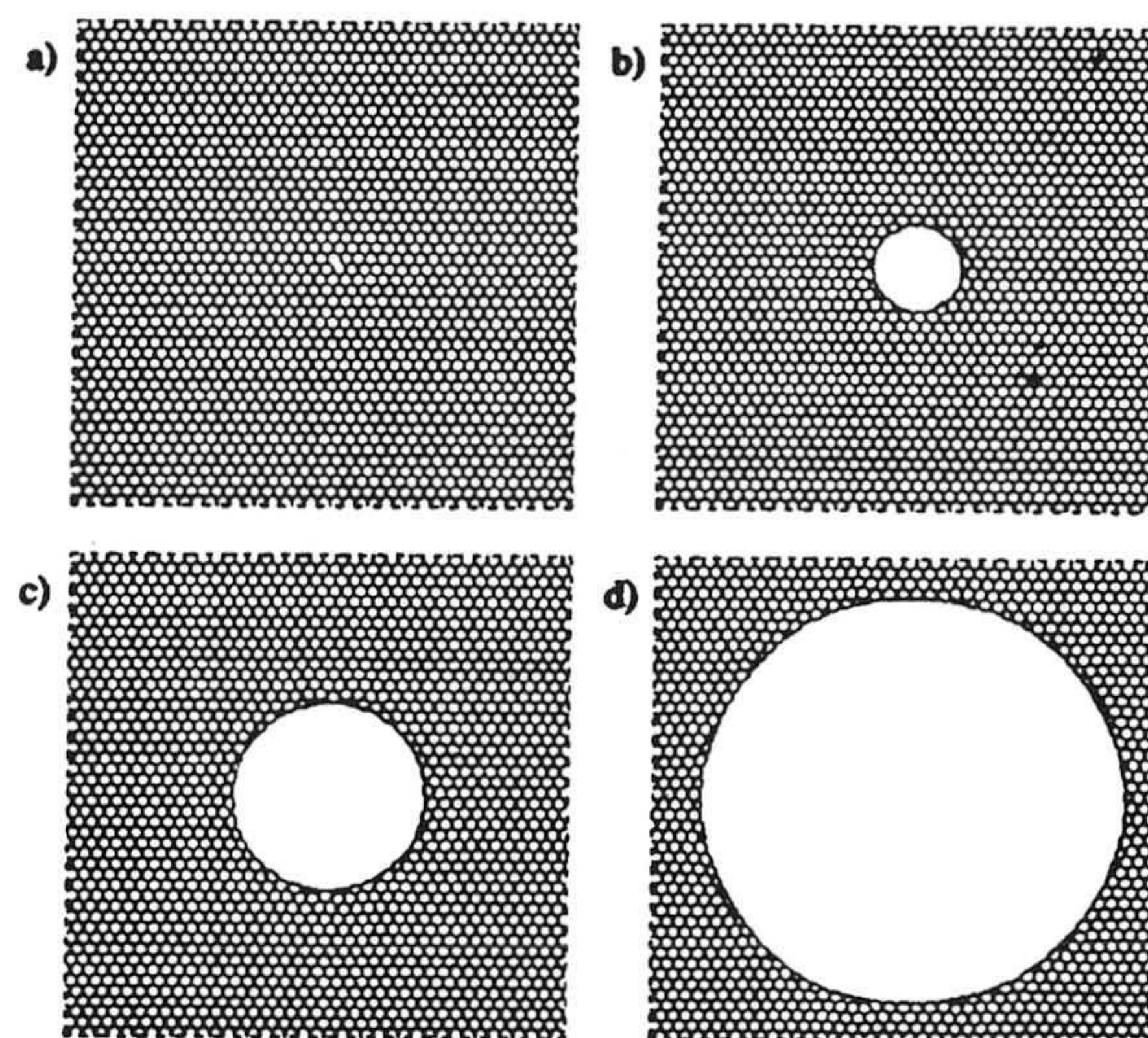


Figura 2.1: Propagación de un defecto en una dispersión hexagonal de celdas. Además de crecer, el defecto va produciendo a su alrededor un racimo de celdas irregulares no hexagonales.

se ha observado que las celdas de dicho racimo alcanzan un estado estacionario a tiempos grandes.

En sistemas biológicos la evolución temporal viene controlada por la *mitosis* o división celular [61, 62]. Lewis afirmó que la tensión superficial de las células juega un papel importante en la estructura global del tejido biológico, de forma semejante a como ocurre en sistemas de burbujas. Sin embargo, los patrones encontrados a grandes tiempos para los tejidos difieren bastante de los patrones para sistemas de burbujas en un importante detalle: el área media de las celdas de las células es constante con el tiempo.

Para sistemas formados por agregados ferromagnéticos la energía de interacción entre los dominios adyacentes proviene de la interfase que los separa, (es decir, donde los espines no son paralelos) y por tanto la energía de una celda es proporcional a su perímetro [61, 63]. Es esta energía la que estimula el crecimiento de los dominios: las celdas grandes incrementan su tamaño a expensas de absorber a las pequeñas.

Los diagramas de Voronoi también tienen aplicación a problemas tridimensionales, ya que pueden utilizarse para descomponer el espacio en poliedros irregulares. Así, se han empleado para analizar la estructura local del agua y el efecto de los puentes de hidrógeno a diferentes temperaturas y densidades desde condiciones ambientales hasta el punto crítico [64].

Nosotros vamos a aplicar el método de los diagramas de Voronoi para describir topológicamente los procesos de agregación. Esta técnica reemplaza todos y cada uno de los agregados por polígonos irregulares que tapizan la superficie sin solaparse. La evolución temporal de los agregados del sistema se traduce, desde el punto de vista topológico, en una evolución del tamaño y forma de las celdas.

2.2. Diagramas de Voronoi

Consideremos un conjunto de puntos en un plano que pueden estar dispersos aleatoriamente o mediante alguna estructura regular. El diagrama de Voronoi de este conjunto de puntos nos dará información acerca de la proximidad relativa de unos puntos con respecto a otros en el plano y de cuáles son los puntos vecinos próximos de uno dado.

2.2.1. Definición y propiedades básicas

Sea $P = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ el conjunto de puntos en un plano Euclídeo. Podemos hacer una partición del plano en diferentes regiones $V(p_i)$, llamadas *celdas*, considerando los puntos del plano más cercanos a un centro dado p_i [65]:

$$V(p_i) = \{x : |p_i - x| \leq |p_j - x|, \forall j \neq i\} \quad (2.1)$$

Tal y como se ha definido este conjunto es cerrado. Además, algunos puntos del plano no tienen un único centro p_i como vecino cercano. Este conjunto de puntos que poseen más de un vecino forman el *Diagrama de Voronoi* $V(P)$ del conjunto P .

Antes de analizar la estructura de los diagramas formados a partir de muchos puntos vamos a estudiar los casos concretos más sencillos.

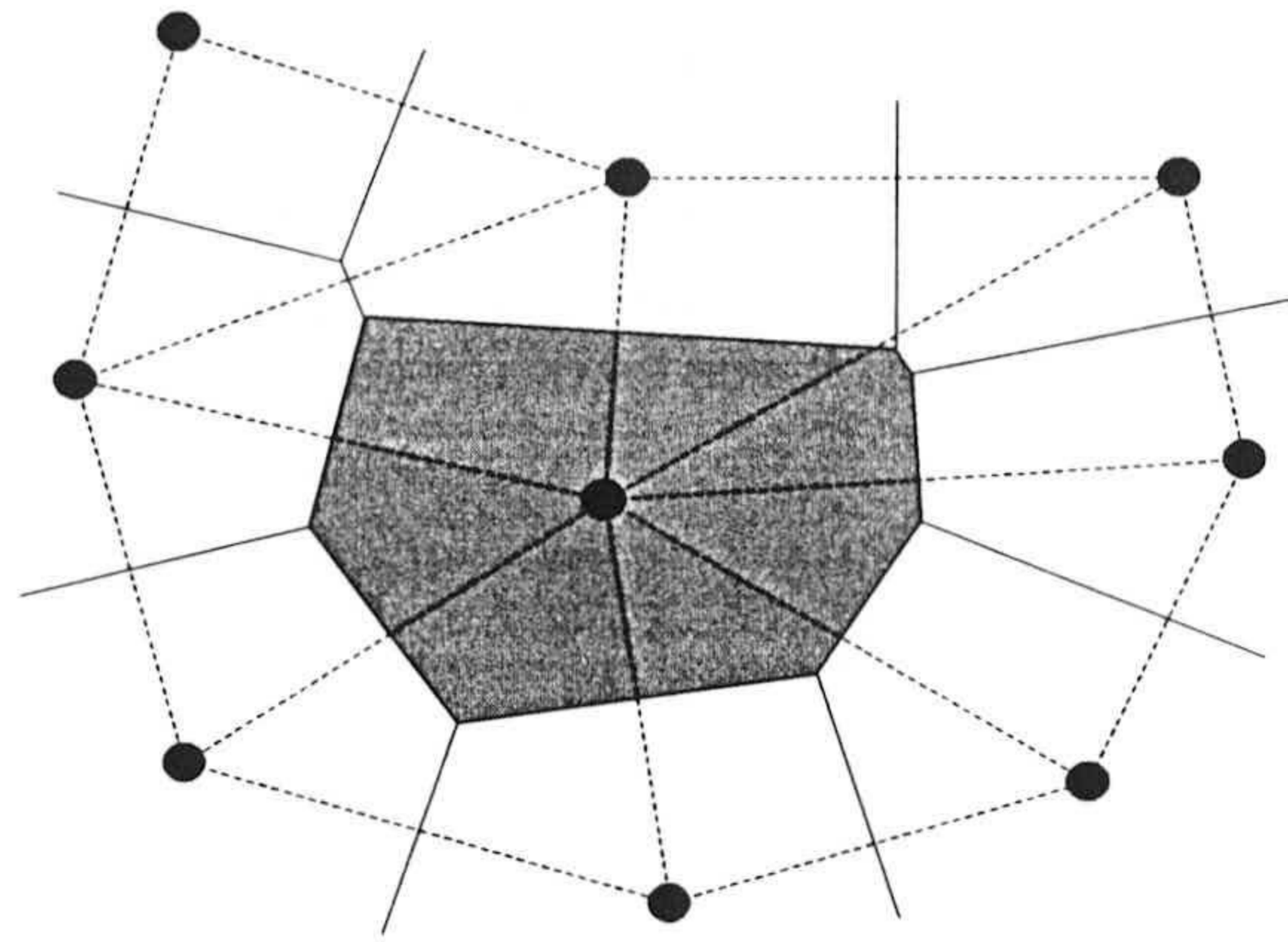


Figura 2.2: Región de Voronoi (celda) obtenida como el conjunto de puntos del plano más cercanos al nodo central que al resto de los nodos.

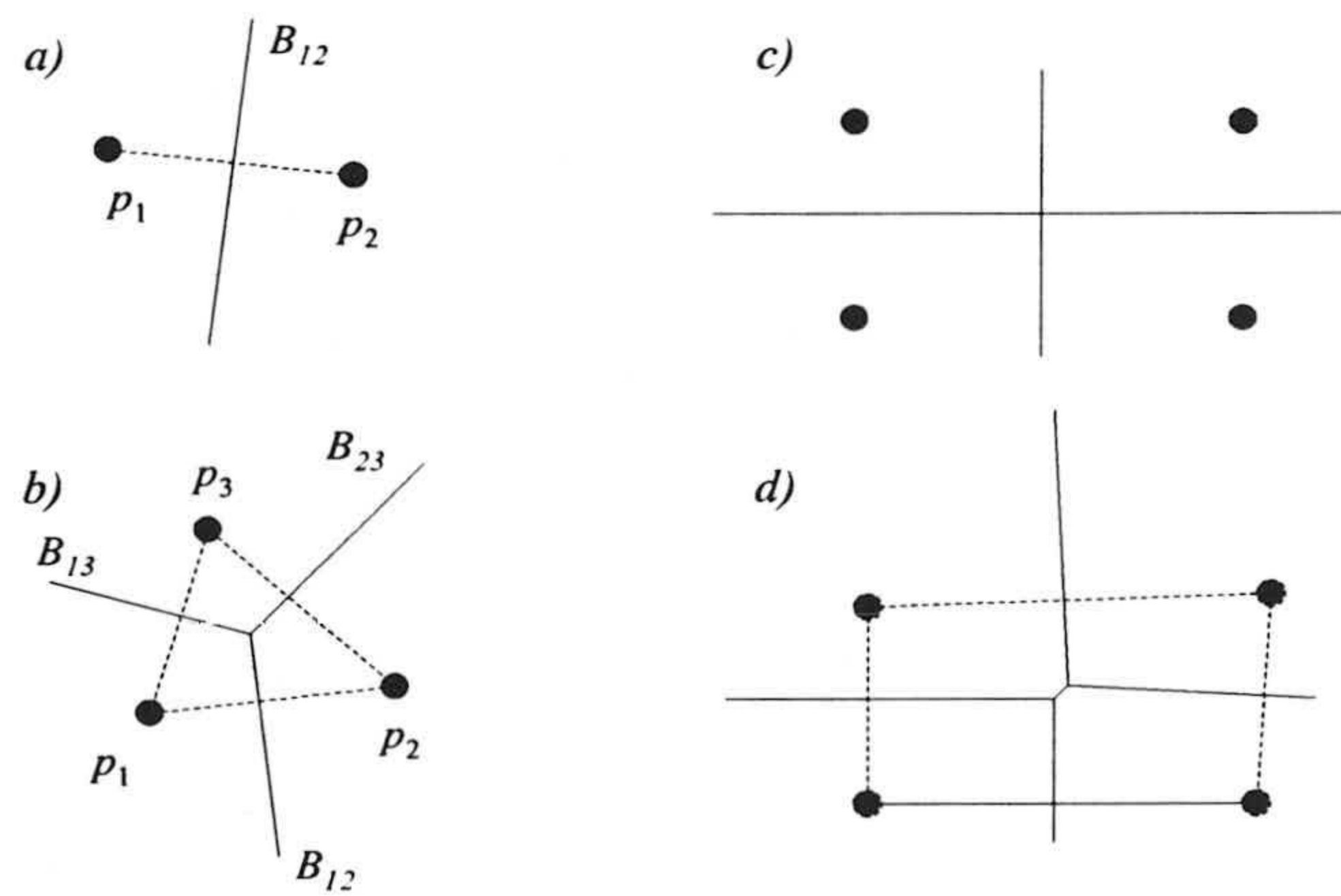


Figura 2.3: a) Diagrama asociado a dos puntos. b) Diagrama asociado a tres puntos no colineales. c) Diagrama de cuatro puntos con degeneración. El vértice de Voronoi es de grado 4. d) Diagrama de cuatro puntos sin degeneración: ahora existen 2 vértices de grado 3 cada uno.

2 puntos: Considérese dos centros p_1 y p_2 y sea $B(p_1, p_2) = B_{12}$ la recta perpendicular que bisecta el segmento p_1p_2 . Entonces cada punto $x \in B_{12}$ es equidistante a p_1 y p_2 : $|p_1x| = |p_2x|$ (figura 2.3a)).

3 puntos: Para tres puntos (p_1, p_2, p_3) formando un triángulo el diagrama estará formado por las rectas bisectoras B_{12} , B_{13} y B_{23} , que a su vez se cortarán en un único punto (figura 2.3b)), denominado el *circuncentro* (el centro de la circunferencia que pasa por los tres vértices del triángulo y no tiene porque estar dentro de éste).

Semiplanos: Sea $H(p_i, p_j)$ el semiplano con frontera B_{ij} que contiene a p_i . $H(p_i, p_j)$ puede ser visto como el conjunto de puntos del plano que están más cercanos de p_i que de p_j . Como hemos visto antes, $V(p_i)$ es el conjunto de puntos del plano más cercanos de p_i que cualquier otro centro; en otras palabras, los puntos más próximos de p_i que de p_1 , y más próximos de p_i que de p_2 , y así con todos los centros. Matemáticamente:

$$V(p_i) = \bigcap_{i \neq j} H(p_i, p_j) \quad (2.2)$$

La ecuación (2.2) nos da una importante propiedad de los diagramas de Voronoi: las regiones de Voronoi son convexas ya que la intersección de cualquier número de semiplanos es un conjunto convexo. Cuando las regiones de Voronoi son acotadas, toman la forma de polígonos convexas (celdas). Los lados de las celdas se intersectan formando los *vértices de Voronoi*. Nótese que un punto en el interior de un lado tiene 2 centros como vecinos próximos, y un vértice de Voronoi posee al menos tres centros vecinos próximos a la misma distancia.

4 puntos: El diagrama asociado a 4 puntos constituyendo los vértices de un rectángulo se muestra en la figura 2.3c). El vértice de Voronoi es aquí de grado 4. Si ahora desplazamos un poco uno de los centros (figura 2.3d)), entonces tenemos 2 vértices de Voronoi de grado 3.

Este último caso es lo que encontramos normalmente, mientras que un vértice con grado mayor que 3 se denomina *degenerado*.

n puntos: En figura 2.4 se muestra un diagrama de Voronoi con X centros.

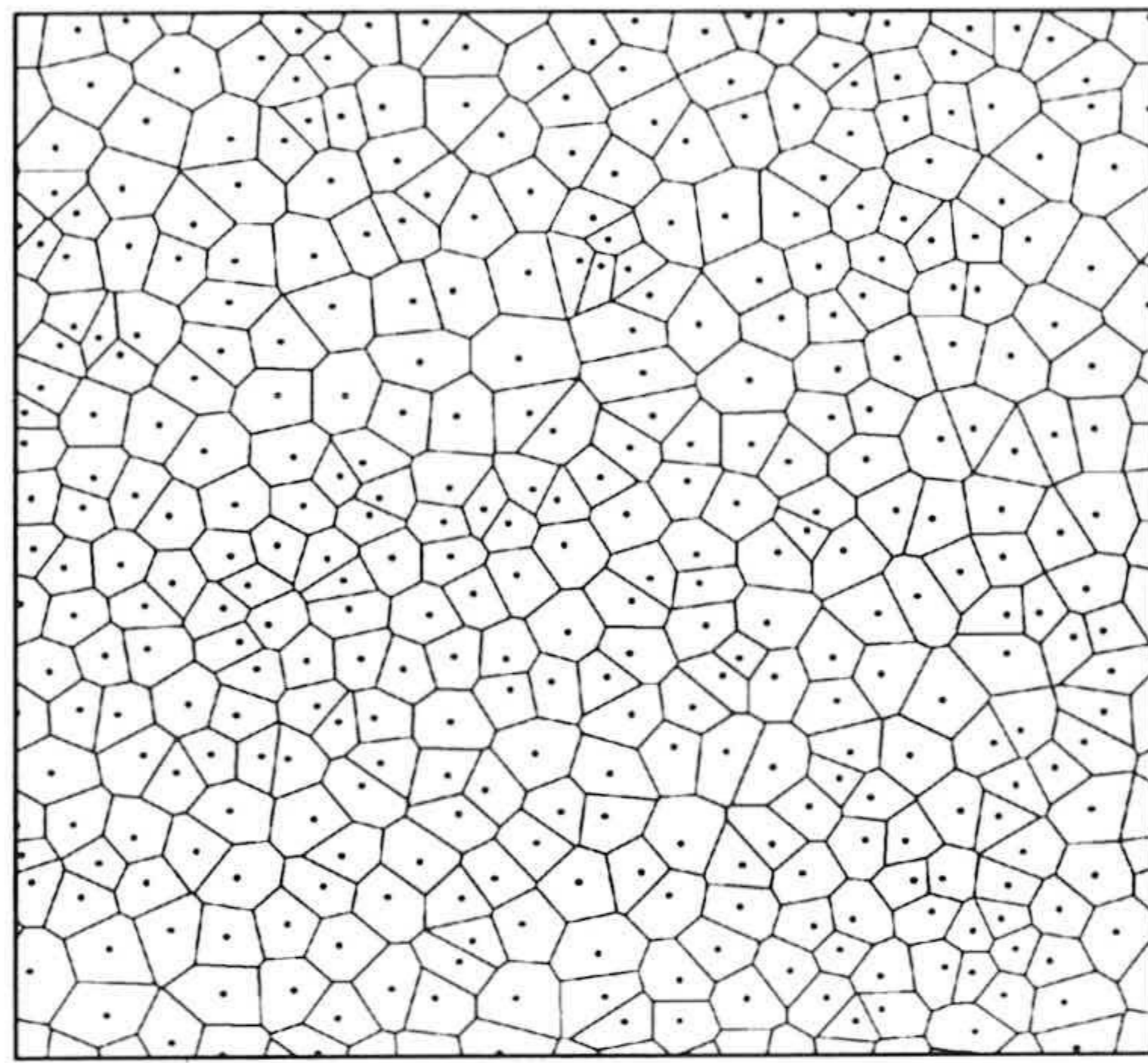


Figura 2.4: Diagrama de Voronoi asociado a un conjunto de puntos aleatoriamente dispersos en un plano. Como veremos en el capítulo 4, el algoritmo de construcción de los diagramas está diseñado para incluir condiciones de contorno periódicas en los bordes de la caja: el sistema de celdas es cerrado.

2.2.2. Triangulaciones de Delaunay

A partir del diagrama de Voronoi y suponiendo que no existen vértices degenerados se obtiene el diagrama de triangulación como su dual. El diagrama de triangulación de Delaunay, $D(P)$, está formado por las rectas que unen dos centros vecinos próximos y que a su vez bisectan el lado de alguna celda del diagrama de Voronoi.

Debido a que la triangulación de Delaunay y el diagrama de Voronoi son estructuras duales, las dos contienen la misma información pero representada

de diferente forma. A continuación se enumeran una serie de propiedades que relacionan estas dos estructuras:

- $D(P)$ y $V(P)$ son duales (por definición).
- $D(P)$ constituye una triangulación del plano si no hay degeneración: cada cara es un triángulo.
- Cada cara (triángulo) de $D(P)$ corresponde a un vértice de $V(P)$.
- Cada lado de $D(P)$ bisecta perpendicularmente a un lado de $V(P)$.
- Los nodos de los triángulos de $D(P)$ son los centros de cada una de las celdas de $V(P)$.
- En el interior de cada triángulo de $D(P)$ no hay centros.

2.2.3. Recubrimientos convexos

La estructura más importante dentro del campo de la geometría computacional es el **recubrimiento convexo** ya que permite construir otras estructuras de mayor complejidad, como puede ser la triangulación de Delaunay y el diagrama de Voronoi.

Definición de convexidad y de recubrimientos convexos

- Un conjunto S es *cóncavo* si ocurre que dados $x \in S$ y $y \in S$, el segmento cerrado que los une está incluido en S : $xy \subseteq S$. En este sentido, cualquier polígono con un vértice hacia dentro no es convexo.
- Un *segmento* xy es el conjunto de todos los puntos de la forma $\alpha x + \beta y$ con $\alpha \geq 0$, $\beta \geq 0$ y $\alpha + \beta = 1$
- Una *combinación convexa* de puntos x_1, x_2, \dots, x_k es una suma de la forma $\alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_k x_k$ con $\alpha_i \geq 0 \ \forall i$ y $\alpha_1 + \dots + \alpha_k = 1$. Con esta definición un segmento lineal consiste en todas las combinaciones convexas de sus puntos extremos, y un triángulo está formado por todas las combinaciones convexas de sus tres vértices. Análogamente, en tres dimensiones

un tetraedro es el conjunto de las combinaciones convexas de sus cuatro vértices.

- El *recubrimiento convexo* de un conjunto de puntos S , $\text{conv}S$ es el conjunto de todas las combinaciones convexas de puntos de S .
- El recubrimiento convexo de un conjunto de puntos S en d dimensiones es el conjunto de todas las combinaciones convexas de $d + 1$ puntos de S . La diferencia entre este enunciado y la anterior definición es que sólo son necesarios $d + 1$ puntos para construir el recubrimiento. Así, el recubrimiento de un conjunto bidimensional está formado por las combinaciones convexas de todos sus subconjuntos con 3 puntos. La equivalencia entre esta definición y la anterior, que usa todos los puntos de S es conocida como **Teorema de Caratheodory**.
- El recubrimiento convexo de un conjunto de puntos S es la intersección de todos los conjuntos convexas que contienen a S .

Construcción del diagrama de Voronoi mediante el recubrimiento convexo

En 1986, Edelsbrunner y Seidel [66] descubrieron una forma elegante de conectar la triangulación de Delaunay y el recubrimiento convexo para cualquier dimensión. Para fijar ideas, supongamos un plano en el que hay definido un conjunto de puntos $P = \{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)\}$. Estos puntos del plano se pueden ver como la proyección bidimensional de los puntos que forman el paraboloides $z = x^2 + y^2$. Consideremos pues la aplicación que a cada punto del plano le asigna

$$(x_i, y_i) \longrightarrow (x_i, y_i, x_i^2 + y_i^2) \quad (2.3)$$

Si realizamos el recubrimiento convexo de este nuevo conjunto tridimensional de puntos y descartamos la cara superior (para la cual el producto escalar con el eje z es positivo), el resultado es una capa constituida por caras planas triangulares (figura 2.5). Se puede demostrar que *la proyección de este recubrimiento sobre el plano xy es la triangulación de Delaunay*.

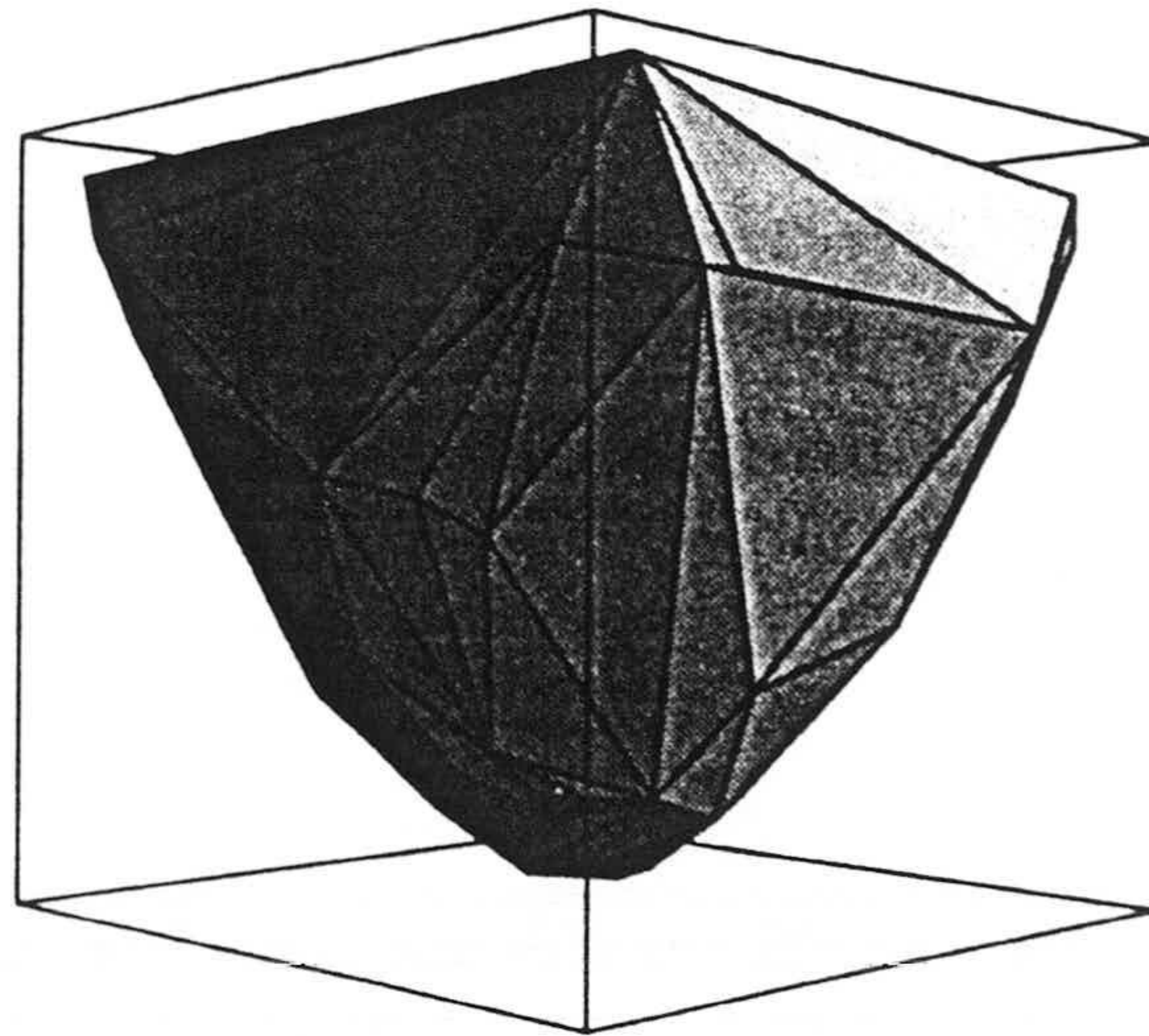


Figura 2.5: Recubrimiento convexo del paraboloido tridimensional constituido por los puntos $\{x_i, y_i, z_i = x_i^2 + y_i^2\}$. La proyección del recubrimiento sobre el plano xy nos da el diagrama de triangulación de Delaunay.

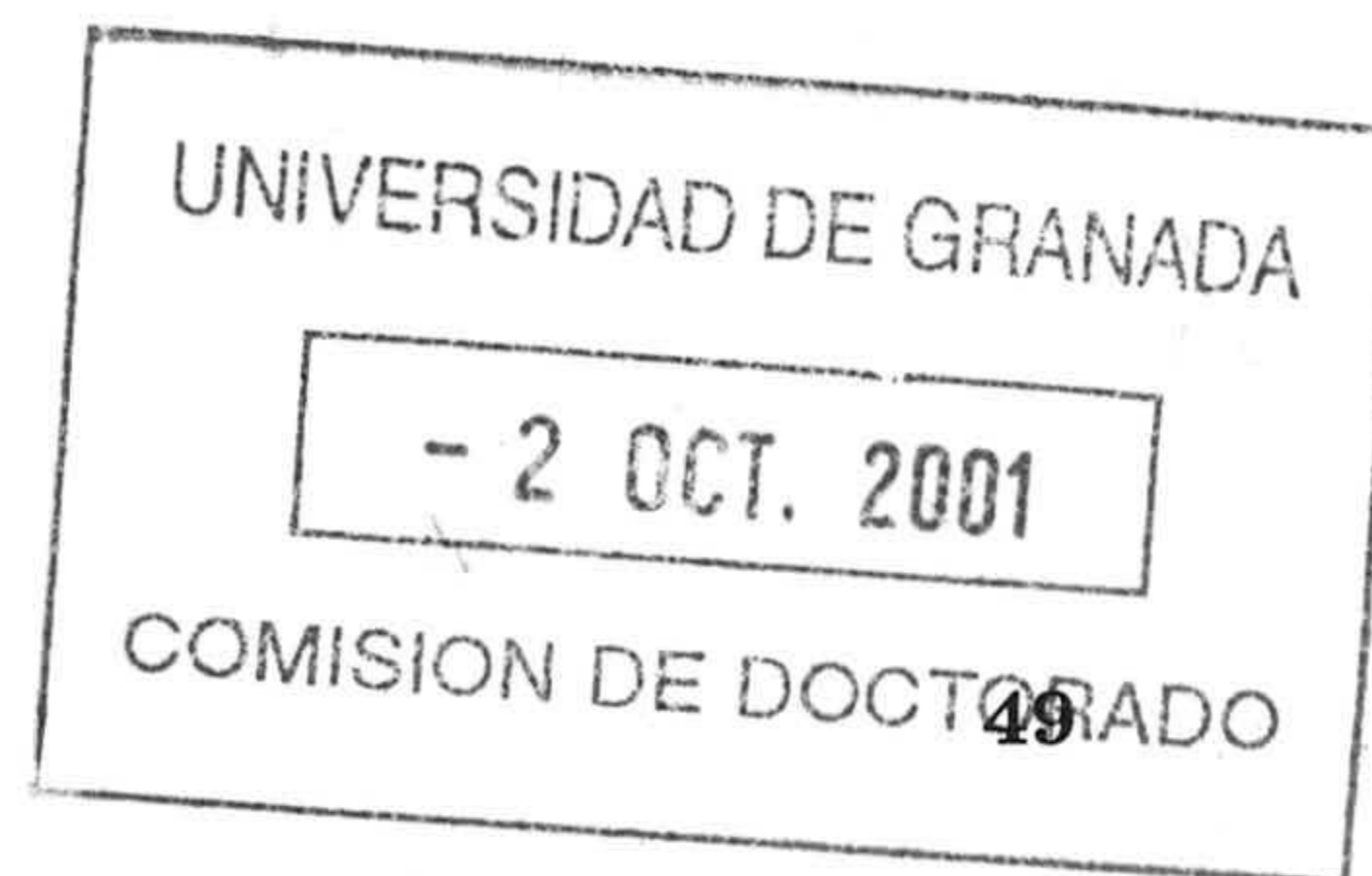
A partir de la triangulación de Delaunay es sencillo obtener el diagrama de Voronoi haciendo uso de que cada lado de cualquier celda bisecta un lado de algún triángulo del diagrama de triangulación de Delaunay y que los vértices de Voronoi no son más que los circuncentros de estos triángulos.

2.3. Estadística de celdas

Una vez construido el diagrama de Voronoi asociado a una dispersión de puntos en el plano lo que obtenemos es un conjunto de polígonos irregulares: las *celdas* del diagrama. La forma y tamaño de una celda vienen caracterizados por

su número de lados, n , el cual informa del número de celdas vecinas que la rodean.

su área, a , que informa de su tamaño.



2.3. Estadística de celdas

Ambas magnitudes están definidas para todas y cada una de las celdas del diagrama de Voronoi y se pueden considerar variables estadísticas dentro de la colectividad de celdas (siempre y cuando el número de celdas sea lo suficientemente grande). Llamaremos $P(n, a)$ a la probabilidad de encontrar una celda con n lados y área a ¹. Obviamente, n y a no son independientes entre sí, sino que están relacionados. Por ejemplo, la intuición nos dice que las celdas más grandes serán generalmente las que tengan un mayor número de lados.

Puesto que la probabilidad está normalizada, debe cumplirse que

$$\sum_{n,a} P(n, a) = 1 \quad (2.4)$$

La probabilidad de encontrar una celda con n lados (independientemente del área) viene dada por

$$P(n) = \sum_a P(n, a) \quad (2.5)$$

y análogamente, la probabilidad de encontrar una celda de área a es

$$P(a) = \sum_n P(n, a) \quad (2.6)$$

El número medio de lados de las celdas de un sistema celular es, por definición

$$\langle n \rangle = \sum_{n,a} nP(n, a) \equiv \sum_n nP(n) \quad (2.7)$$

Llamando $A(n)$ al *área media de una celda con n lados*, A_0 el área total del sistema y teniendo en cuenta que las celdas de un diagrama no se superponen unas con otras (condición de llenado del espacio)

$$\sum_{n,a} aP(n, a) = \sum_n P(n)A(n) = \frac{A_0}{N} \equiv \langle A \rangle \quad (2.8)$$

donde N es el número de celdas del sistema y $\langle A \rangle$ el área media de una celda.

¹Aunque a es una variable continua, en este trabajo se considerará discreta con el objetivo de simplificar la notación.

Teorema de Euler

Supongamos una estructura de celdas infinita. Sea N el número de celdas, E el número de lados y V el número de vértices de Voronoi en el diagrama. El **teorema de Euler** para 2 dimensiones afirma que [67]

$$N - E + V = \chi \quad (2.9)$$

donde χ es un invariante topológico del espacio en el que se encuentra la estructura de celdas. Para una esfera $\chi = 2$. Mientras que N , E y V aumentan con el número de celdas, el invariante χ permanece constante y por tanto despreciable en el límite de N grande. Puesto que cada lado separa 2 celdas, tenemos:

$$\sum_n nN(n) = 2E \quad (2.10)$$

donde la suma es sobre todas las celdas del diagrama y $N(n)$ es el número de celdas con n lados. Además, cada lado une dos vértices y cada vértice de grado α tiene α lados incidentes, luego

$$\sum_\alpha \alpha V_\alpha = 2E \quad (2.11)$$

Hemos visto que en un mosaico de celdas los vértices de Voronoi formados por la intersección de 4 o más lados son inestables, esto es, cualquier pequeña deformación de la posición de los centros hace que decaigan en vértices de grado 3. Suponiendo pues que sólo existen vértices de grado $\alpha = 3$, y usando (2.11) obtenemos

$$\sum_\alpha \alpha V_\alpha = 3 \sum V_\alpha = 3V = 2E \implies V = \frac{2}{3}E \quad (2.12)$$

Reemplazando (2.12) y (2.10) en (2.9) se tiene

$$\sum_n nP(n) \equiv \sum_n n \frac{N(n)}{N} = \frac{2E}{N} = \frac{6(N - \chi)}{N} = 6 - \frac{6\chi}{N} \quad (2.13)$$

y en el límite $N \gg 1$

$$\langle n \rangle = \sum_n nP(n) = 6 + O(1/N) \quad (2.14)$$

es decir, el número medio de lados es 6. La validez de (2.14) depende de la hipótesis $\alpha = 3$ y no se verificará por ejemplo para el caso patológico de una red bidimensional cuadrada, en la que todos los vértices son de grado 4 y $\langle n \rangle = 4$.

Correlaciones topológicas entre celdas adyacentes: ley de Aboav-Weaire

Es un hecho comprobado experimentalmente en sistemas de diferente naturaleza que las celdas con muchos lados tienden a estar rodeadas por celdas con pocos lados y viceversa. La formulación matemática de este resultado es una ley semiempírica: la **ley de Aboav-Weaire** [68]. Sea $m(n)$ el *número medio de lados de las celdas adyacentes a una celda de n lados*. Entonces la ley de Aboav-Weaire afirma que

$$m(n) = 6 - b_0 + \frac{6b_0 + \mu_2}{n} \quad (2.15)$$

donde $b_0 \approx 1$ y $\mu_2 \equiv \sum_n (n-6)^2 P(n)$ es el segundo momento centrado de la distribución $P(n)$. Aunque esta ley fue deducida originalmente de forma empírica, es posible llegar a ella mediante argumentos teóricos. Para ello, supongamos un sistema de celdas en evolución temporal. La evolución de las celdas puede deberse a desplazamientos (transformaciones T1) y desapariciones de celdas (transformaciones T2) [55, 61, 69]. Generalmente las celdas que desaparecen son las más pequeñas y con un menor número de lados, debido a un proceso de absorción de las celdas grandes vecinas. Por esta razón supondremos que las únicas celdas que pueden desaparecer en nuestro sistema son las que tienen 3 lados. La siguiente figura ilustra las 2 transformaciones elementales.

Consideremos una transformación T2, en la que una celda triangular d , vecina de a , desaparece o es absorbida. En este proceso las celdas a , b y c pierden un lado, mientras que las otras celdas s vecinas de a permanecen inalteradas.

$$am(a) = b + c + 3 + s \xrightarrow{T2} (a-1)m(a-1) = (b-1) + (c-1) + s \quad (2.16)$$

de donde obtenemos la relación de recursión

$$am(a) = (a-1)m(a-1) + 5 \quad (2.17)$$

Similarmente, para una transformación T1 (ver figura 2.6): $a \rightarrow a' = a - 1$, $b \rightarrow b' = b - 1$, $c \rightarrow c' = c + 1$, $d \rightarrow d' = d + 1$ y $s \rightarrow s' = s$, luego

$$am(a) = (a-1)m(a-1) + b' - 1 \quad (2.18)$$

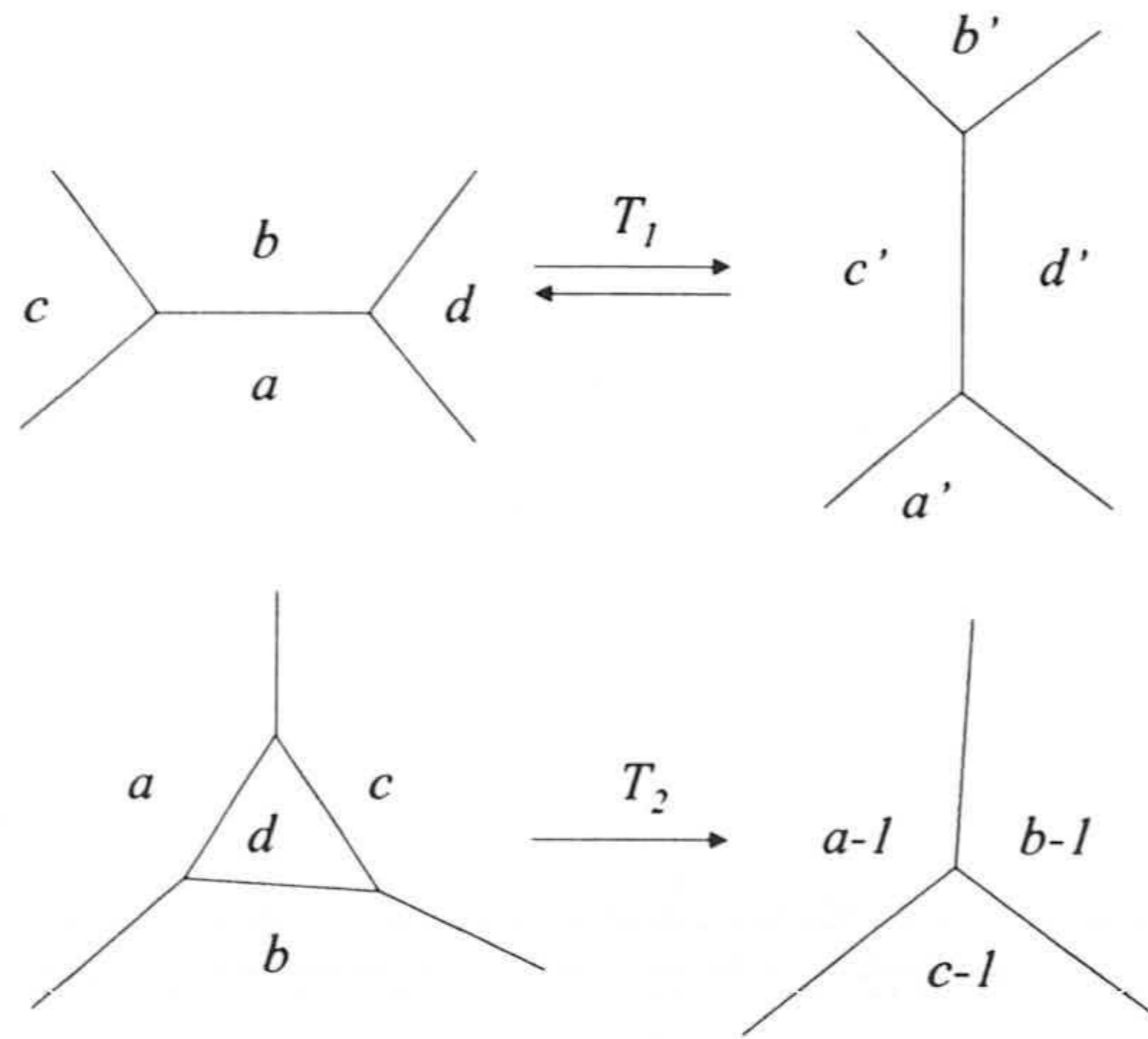


Figura 2.6: Transformaciones T2 (desaparición de una celda triangular) y T1 (desplazamiento de celdas con un intercambio del número de lados entre las celdas involucradas).

Sin embargo ahora la celda b' ya no es vecina próxima de a' y si suponemos que no hay correlaciones de largo alcance más allá de los primeras celdas vecinas próximas, entonces $b' \approx \langle b' \rangle = 6$ y llegamos a la misma expresión (2.17) que para la transformación T2.

La solución de la relación de recurrencia (2.17) es

$$m(n) = 5 + \frac{B}{n} \quad (2.19)$$

A través de una *regla de suma* debida a Weaire [70]:

$$\langle nm(n) \rangle = \langle n^2 \rangle = \mu_2 + \langle n \rangle^2 \quad (2.20)$$

podemos relacionar B con μ_2 : $B = 6 + \mu_2$, que nos da la ley de Aboav-Weaire (2.15) para el caso particular de $b_0 = 1$. Nótese que en esta demostración hemos partido de la hipótesis de que sólo desaparecen las celdas más pequeñas, las de 3 lados. En la realidad pueden desaparecer celdas de 4, 5 o mayor número de lados y el parámetro b_0 será en general menor que la unidad: $b_0 \leq 1$

Ley de Lewis

En 1928, Lewis [71] observó en varios sistemas celulares bidimensionales (la epidermis, el epitelio pigmentado de la retina, etcétera) y para varios estadios de su desarrollo una relación lineal entre el área media de las celdas $A(n)$ y su número de lados n

$$A(n) = \alpha(n - n_0) \quad (2.21)$$

Tanto la ley de Lewis como la ley de Aboav Weaire (2.15) pueden ser deducidas a partir de consideraciones entrópicas. Como se va a demostrar en el siguiente apartado ambas son consecuencia de maximizar la entropía del sistema de celdas.

2.3.1. Relación con el principio de máxima entropía

La topología de una red celular impone generalmente *ligaduras* sobre la configuración de las celdas. Cuando conseguimos de alguna forma eliminar alguna de estas restricciones sobre el sistema, entonces el número de configuraciones accesible es mayor y la entropía del sistema de celdas aumenta.

El Principio de Máxima Entropía es la solución del problema inverso de teoría de probabilidades: conocida alguna información sobre cierto sistema (ligaduras), encontrar la distribución de probabilidad de determinadas configuraciones. La solución obtenida mediante este procedimiento no es aproximada; el único punto subjetivo del método es la elección de cuáles van a ser las ligaduras y qué variables estadísticas serán relevantes en el problema, las cuales están a su vez relacionadas entre sí a través de las mencionadas ligaduras.

Correlaciones topológicas y entropía

Definamos $M_l(n)$ como el *número medio de celdas con l lados adyacentes a una de n lados*. Las ligaduras del sistema de celdas que afectan a la distribución $P(n)$ y $M_l(n)$ son [72]

normalización de la probabilidad:

$$\sum_n P(n) = 1 \quad (2.22)$$

ley de Euler (supuesto el sistema infinito):

$$\sum_n nP(n) = 6 \quad (2.23)$$

conservación del número de celdas vecinas:

$$\sum_l M_l(n) = n \quad (2.24)$$

conservación del número de lados de las celdas con l lados:

$$\sum_n M_l(n)P(n) = lP(l) \quad (2.25)$$

Esta última restricción es una consecuencia de contar los lados de las celdas con l lados utilizando todas las celdas con l lados del sistema (segundo miembro de la ecuación) y usando sus celdas adyacentes (primer miembro): $P(l)M_n(l) = P(n)M_l(n)$. Ahora bien, si y solo si $M_l(n)$ depende linealmente de n

$$M_l(n) = A_l + B_l n \quad (2.26)$$

entonces para cada l la ligadura (2.25) puede escribirse como

$$A_l \sum_n P(n) + B_l \sum_n nP(n) = lP(l) \quad (2.27)$$

que es una combinación lineal de las ligaduras (2.22) y (2.23), dejando de ser una ligadura independiente sino una mera consecuencia del resto de las restricciones. La eliminación de una de las ligaduras en función de las otras evita la reducción del espacio de configuraciones debida a la imposición de (2.25), y es por tanto la predicción del principio de máxima entropía.

La ley de Aboav-Weaire es ahora consecuencia directa del principio de máxima entropía:

$$nm(n) \equiv \sum_l lM_l(n) = \left(\sum_l lA_l \right) + n \left(\sum_l lB_l \right) \quad (2.28)$$

El valor de la pendiente $(\sum_l lA_l) \sim 5$ obtenido arriba no se puede deducir a partir de este argumento entrópico.

Ley de Lewis y entropía

Para estudiar el tamaño de las celdas incluiremos en el tratamiento estadístico el área a y el número de lados n de las celdas. El problema estadístico involucra ahora 2 variables aleatorias. Un sistema celular aleatorio con un gran número de celdas alcanzará su distribución más probable $P(n, a)$ cuando maximice la entropía

$$S = - \sum_{n,a} P(n, a) \ln P(n, a) \quad (2.29)$$

sujeta a las siguientes restricciones [61]:

recubrimiento de toda la superficie:

$$\sum_{n,a} aP(n, a) = \frac{A_0}{N} \quad (2.30)$$

ley de Euler:

$$\sum_{n,a} nP(n, a) = 6 \quad (2.31)$$

correlación entre forma y tamaño:

$$\sum_a P(n, a)[a - A(n)] = 0 \quad (2.32)$$

Las ligaduras (2.30) y (2.31) son identidades matemáticas inevitables, válidas para cualquier estructura aleatoria con N celdas que recubre un área A_0 . Cada una de estas restricciones vienen acompañadas de sus respectivos multiplicadores de Lagrange, λ_1 , λ_2 y $\lambda_3(n)$. Las sumas sobre n van desde 3 hasta ∞ , y las sumas sobre el área a desde $C \gg 1$ hasta ∞ . Nótese que hemos eliminado la normalización de la probabilidad como ligadura porque no contribuye a la forma de la distribución $P(n, a)$. El método de los multiplicadores de Lagrange [67] consiste en maximizar el funcional

$$\begin{aligned} \Phi\{P(n, a)\} = & S - \lambda_1 \left(\sum_{n,a} aP(n, a) - \frac{A_0}{N} \right) \\ & - \lambda_2 \left(\sum_{n,a} nP(n, a) - 6 \right) - \lambda_3(n) \left(\sum_a nP(n, a)[a - A(n)] \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

con respecto a las variables $P(n, a)$. El resultado es la siguiente ecuación:

$$-\ln P(n, a) - 1 - \lambda_1 a - \lambda_2 n - \lambda_3(n)[a - A(n)] = 0 \quad (2.34)$$

Despejando $P(n, a)$ y normalizando podemos obtener la distribución más probable compatible con las anteriores ligaduras

$$P(n, a) = \frac{1}{Z} e^{-\lambda_1 a - \lambda_2 n - \lambda_3(n)[a - A(n)]} \quad (2.35)$$

donde Z es la función de partición

$$Z = \sum_{n, a} e^{-\lambda_1 a - \lambda_2 n - \lambda_3(n)[a - A(n)]} \quad (2.36)$$

Usando el valor de $P(n, a)$ dado por (2.35) en la ligadura (2.32) y efectuando la suma se llega a

$$e^{\lambda_1 + \lambda_3(n)} = 1 + \frac{1}{A(n) - C} \quad (2.37)$$

luego

$$P(n, a) = \frac{1}{Z} \left(1 + \frac{1}{A(n) - C}\right)^{A(n) - a} e^{-\lambda_1 A(n)} e^{-\lambda_2 n} \quad (2.38)$$

con

$$Z = \sum_n (A(n) - C + 1) \left(1 + \frac{1}{A(n) - C}\right)^{A(n) - C} e^{-\lambda_1 A(n) - \lambda_2 n} \quad (2.39)$$

En el límite al continuo se tiene que $\{A(n)\} \gg \{n\} > 1$, y el término central se aproxima al número e : $(1 + 1/(A(n) - C))^{A(n) - C} \approx e$, de modo que la expresión final para la función de partición es

$$Z' = Z/e = \sum_n (A(n) - C + 1) e^{-\lambda_1 A(n) - \lambda_2 n} \quad (2.40)$$

y

$$P(n) \equiv \sum_a P(n, a) = \frac{1}{Z'} (A(n) - C + 1) e^{-\lambda_1 A(n) - \lambda_2 n} \quad (2.41)$$

En esta última expresión para $P(n)$ el factor $(A(n) - C + 1)$ representa la correlación forma-tamaño. Si despreciamos las correcciones logarítmicas, la

máxima entropía para la probabilidad $P(n)$ vendrá dada por

$$\begin{aligned}
 S_{max} &= - \sum_n P(n) \ln P(n) = \\
 &- \sum_n P(n) [-\ln Z' + \ln X(n) - \lambda_1 A(n) - \lambda_2(n)] \quad (2.42) \\
 &\approx \ln Z' - \lambda_1 \langle A(n) \rangle - \lambda_2 \langle n \rangle
 \end{aligned}$$

Esta entropía es la asociada con la distribución más probable para la variable n . Sin embargo, la dependencia funcional de $A(n)$ está todavía indeterminada, y siempre la podemos elegir para incrementar todavía más la entropía. La entropía es una función convexa de las ligaduras, luego S_{max} puede aumentar sólo si hacemos alguna de las ligaduras redundante, esto es, si el correspondiente multiplicador de Lagrange es nulo. Para ello, tenemos dos alternativas [61]:

- *Ausencia de correlaciones.* En este caso el área media de una celda de n lados es independiente de n , $A(n) = A_0/N$ y λ_1 es absorbido en la normalización (véase la ecuación 2.42). Con esta elección, la probabilidad factoriza en dos exponenciales y la entropía se separa en dos sumandos. El problema está en que la doble exponencial no describe bien los casos más generales de sistemas celulares, en concreto cuando lo apliquemos al caso de la agregación coloidal.
- *Ley de Lewis.* Si ocurre que $A(n) = \square(n - n_0)$, entonces el multiplicador λ_1 es absorbido en λ_2 . Teniendo en cuenta que $\sum_n P(n)A(n) = A_0/N$ y (2.31) es fácil demostrar que los parámetros \square y n_0 no son independientes entre sí, sino que

$$n_0 = 6 - \frac{A_0}{N\square} \quad \square \gg 1 \quad (2.43)$$

El parámetro $\lambda = \frac{N\square}{A_0}$ es un vestigio de los multiplicadores λ_1 y λ_2 y mide la edad de la estructura (de hecho es proporcional al tiempo para muchos sistemas celulares que evolucionan lentamente, en equilibrio estadístico).

La distribución de probabilidad $P(n)$, supuesto que se cumple la ley de Lewis, toma la forma

$$P(n) = \frac{1}{Z'} \square(n - n_1) e^{-\gamma n} e^{-\lambda_1 \square n_0} \quad (2.44)$$

donde $\gamma = \lambda_1 \square + \lambda_2$ y $n_1 = n_0 + (C - 1)/\square = 6 - [1 - (C - 1)N/A_0]/\lambda$

Si en un sistema celular en evolución temporal se verifica la ley de Lewis, ésta puede ser considerada como una ecuación de estado. Establece además una relación estadística entre las variables involucradas como consecuencia de que la distribución de probabilidad es la más probable. Las ligaduras que quedan, aunque inevitables, son las mínimas posibles, y es en este sentido por lo que se suele afirmar que los sistemas en los que se verifica la ley de Lewis son *ideales*.

2.4. Descripción topológica de la agregación en 2 dimensiones

En la última década se han realizado varios trabajos que indican que cuando la agregación coloidal tiene lugar bajo condiciones de alta densidad de partículas, aparecen aspectos colectivos que implican la existencia de una ordenación espacial de los agregados. Se ha demostrado en este tipo de procesos la aparición de un pico del factor de estructura $S(q, t)$ para un valor $q = q_m$ finito [11, 12, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79]. Este máximo indica que el sistema ha alcanzado una longitud característica correspondiente al tamaño de la región de vaciamiento alrededor de los agregados.

Se ha observado además que ciertas propiedades estructurales y topológicas alcanzan un estado estacionario a medida que avanza la agregación debido a la ordenación espacial de los agregados. Estas propiedades pueden ser estudiadas construyendo los diagramas de Voronoi [73, 80, 81]. Los diagramas de Voronoi ofrecen una descripción global del sistema, donde cada celda representa un agregado de la superficie. El número de lados de la celda, n , nos da el número de agregados vecinos próximos que existen alrededor y el área de la celda, a , es una medida del área que ocupa el agregado y la región de vaciamiento en torno a él.

2.4.1. Construcción de los diagramas de Voronoi

Consideremos un experimento o simulación de un proceso de agregación coloidal en 2 dimensiones. A un tiempo t lo que tenemos es un conjunto de $N(t)$

agregados dispersos en un recinto de área total A_0 . Para estudiar las propiedades geométricas y topológicas tan sólo necesitamos conocer los centros de gravedad de todos y cada uno de los agregados que constituyen el sistema. El diagrama de Voronoi y la triangulación de Delaunay se construyen entonces a partir de los centros de gravedad [14].

La figura 2.7 ilustra el diagrama de Voronoi conseguido mediante el procedimiento antes descrito para un sistema de agregados dentro de un recinto cuadrado. Con el objetivo de evitar la pérdida de los agregados que se encuentran cerca del borde del recinto, es necesario ampliar el sistema más allá de los límites de la caja con copias de los puntos del interior. De esta forma conseguimos que el sistema sea cerrado y verifique **condiciones de contorno periódicas**.

2.4.2. Dependencia temporal de las magnitudes topológicas

A lo largo de un proceso de agregación, tanto experimental como simulado, se extraen imágenes de los agregados y de sus centros de masa a distintos tiempos. Aplicando la construcción de Voronoi a la colección de imágenes se puede describir la evolución temporal de las magnitudes topológicas. Así, definimos $P(n, a; t)$ como la probabilidad de encontrar una celda con n lados y área a en el tiempo t del inicio de la agregación. Todas las relaciones vistas en la sección 1.3 seguirán siendo ciertas, con la única diferencia de que ahora hemos incluido el tiempo:

normalización:

$$\sum_{n,a} P(n, a; t) = 1 \quad \forall t \quad (2.45)$$

definición de $P(n; t)$:

$$P(n; t) = \sum_a P(n, a; t) \quad \forall t \quad (2.46)$$

Teorema de Euler:

$$\langle n \rangle = \sum_n nP(n; t) = 6 \quad \forall t \quad (2.47)$$

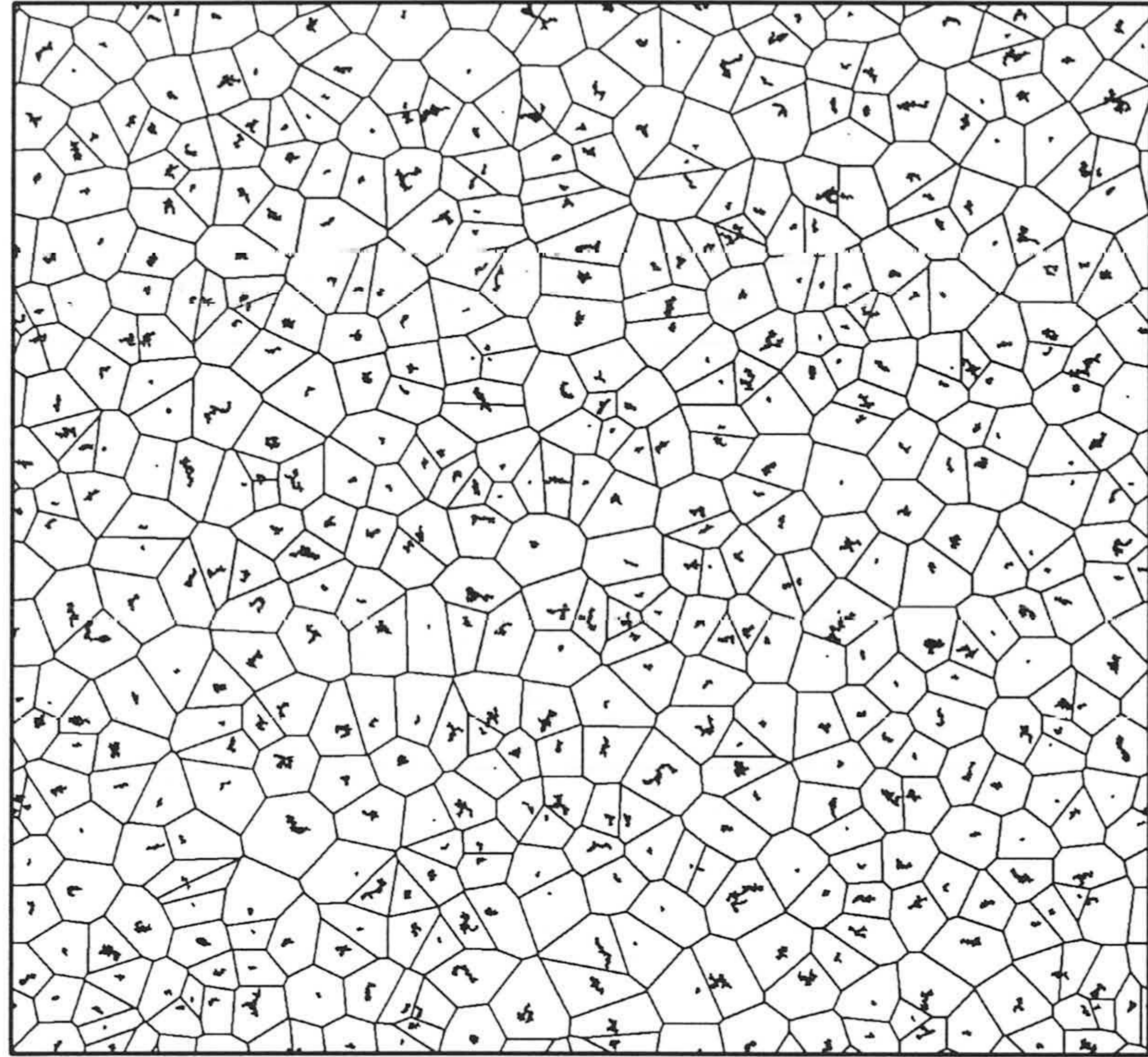


Figura 2.7: Diagrama de Voronoi asociado a un conjunto de agregados formados durante un proceso de coagulación.

Ley de Aboav-Weaire:

$$m(n; t) = 6 - b_0(t) + \frac{6b_0(t) + \mu_2(t)}{n} \quad (2.48)$$

Ley de Lewis:

$$A(n; t) = \square(t)(n - n_0(t)) \quad (2.49)$$

Teselación de la superficie:

$$\sum_n P(n; t)A(n; t) = \frac{A_0}{N(t)} = \langle A(t) \rangle \quad \forall t \quad (2.50)$$

donde $N(t)$ es el número de agregados que hay en la superficie.

Llamemos N_0 al número de partículas (monómeros) que hay en el sistema. Bajo la hipótesis de que la ley de Lewis se verifique para todo tiempo, el tamaño medio de los agregados en número ($S_n(t)$) se puede escribir como:

$$\begin{aligned} S_n(t) &= \frac{N_0}{N(t)} = \frac{N_0}{A_0} \sum_n P(n; t)A(n; t) = \\ &= \frac{N_0}{A_0} \sum_n P(n; t)\square(t)(n - n_0(t)) = \frac{N_0}{A_0} \square(t)(\langle n \rangle - n_0(t)) \end{aligned} \quad (2.51)$$

y aplicando el teorema de Euler

$$S_n(t) = \frac{N_0}{A_0} A(6; t) \quad (2.52)$$

es decir, si se cumple la ley de Lewis en cualquier instante de la agregación, entonces sólo son necesarias las celdas de 6 lados para conocer la evolución temporal del tamaño medio de los agregados. Además, puesto que la ley de Lewis es el resultado de maximizar la entropía configuracional del sistema de celdas, también se cumplirá la relación:

$$n_0(t) = 6 - \frac{A_0}{N(t)\square(t)} \quad (2.53)$$

y si además ocurriese que $n_0(t)$ fuese constante y no variase con el tiempo, se tendría que

$$\square(t) \sim \frac{1}{N(t)} \sim S_n(t) \sim t^z \quad (2.54)$$

de modo que la variable topológica \square escalaría con el exponente cinético z .

2.5. Correlaciones topológicas de largo alcance

Los materiales constituidos por estructuras celulares tales como granos metálicos y tejidos biológicos son muy comunes en la naturaleza, y pueden ser descritos a partir de los diagramas de Voronoi. Ya se ha visto antes que el análisis de la estructura de patrones celulares bidimensionales puede ser resumida en varias leyes que hacen referencia al área de las celdas (ley de Lewis y ley de von Neumann), al escalado de la distribución de probabilidad de las celdas, y a las correlaciones entre celdas adyacentes (ley de Aboav-Weaire). Sin embargo, estas descripciones se basan fundamentalmente en hipótesis de campo medio y solo incluyen correlaciones entre una celda y sus vecinas próximas, de forma que no se consideran las correlaciones entre celdas que no son adyacentes.

Cualquier sistema de celdas bidimensional y trivalente puede ser analizado usando una estructura de capas en torno a una determinada celda central. La primera capa de la estructura de celdas la constituyen las celdas adyacentes; las celdas de la segunda capa son las vecinas externas de la primera capa. Mediante este procedimiento, podemos descomponer el diagrama de Voronoi en conjunto de anillos concéntricos en torno a la celda central. Si definimos la distancia topológica entre dos celdas como el número mínimo de celdas que hay que recorrer para conectarlas, es fácil ver que todas las celdas de una capa se encuentran a la misma distancia topológica de la semilla.

La celda de un diagrama puede ser caracterizada topológicamente por su número de lados, n . Pero, ¿qué influencia tiene sobre las celdas que se encuentran a una determinada distancia topológica el hecho de que una celda tenga n lados? O de otra forma, ¿cuál es la distancia topológica a la que nos debemos alejar para que ya no importe el valor de n ? Si esa distancia es grande, entonces tendremos fuertes correlaciones entre las celdas y los modelos de campo medio no serán válidos. En caso contrario, las correlaciones no se extenderán más allá de la primera capa y podremos describir el sistema de una forma más sencilla. Obviamente, a distancias lo suficientemente grandes las correlaciones van a tender a desaparecer y poco importará el número de lados de la celda semilla. El objetivo de este apartado es describir el aparato matemático para estudiar las correlaciones entre celdas, y que luego aplicaremos al caso concreto

de la agregación coloidal.

2.5.1. Caracterización de las correlaciones de largo alcance

El estudio de las correlaciones de largo alcance entre las celdas de un diagrama de Voronoi se realiza descomponiendo el sistema en anillos concéntricos de celdas en torno a una celda central dada. Este procedimiento debe realizarse tomando como semilla todas y cada una de las celdas del sistema para conseguir unos buenos resultados estadísticos. La figura 2.8 ilustra la estructura de capas para un caso concreto. La celda central está identificada con el índice 0 y el índice del resto de las celdas corresponderá a la distancia topológica respecto de la semilla. Así, las celdas vecinas próximas de la semilla central tienen $j = 1$, las vecinas de las vecinas $j = 2$, y así sucesivamente [82].

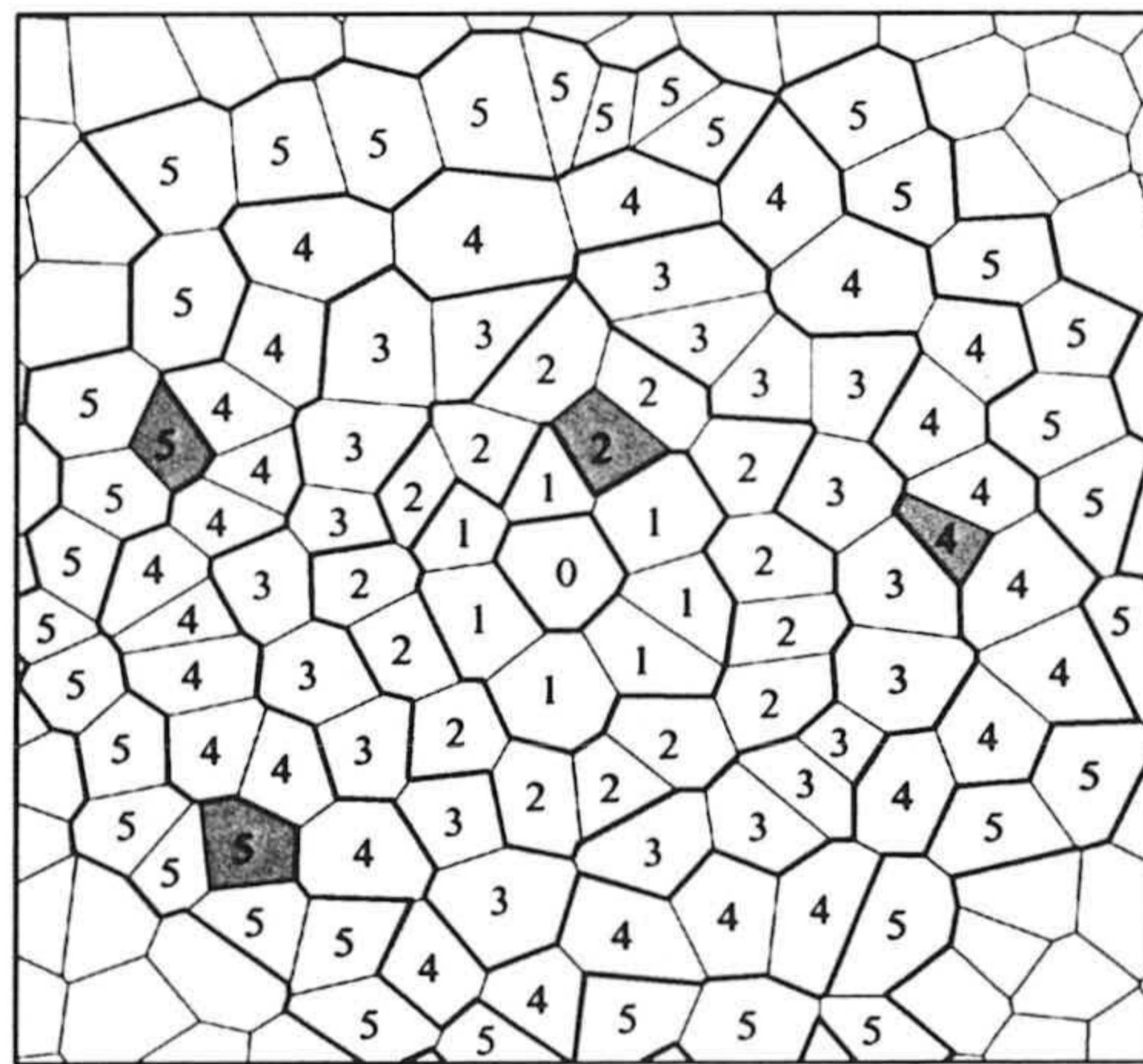


Figura 2.8: Estructura de capa en torno a una celda central ($j = 0$). Las celdas sombreadas son defectos, esto es, celdas con vecinas en la capa inferior pero no en la superior.

Definiciones y propiedades inmediatas

Con el fin de caracterizar la estructura de capas, es conveniente definir varias magnitudes que dependen del número de lados de la celda semilla, n , y la distancia topológica, j [83]:

$K_j(n)$: número medio de celdas en una capa a distancia j de una celda con n lados.

$M_j(n)$: número medio de lados de las celdas de una capa a distancia j de una celda con n lados.

$q = 6 - n$: carga topológica de una celda.

$Q_j(n)$: carga topológica total acumulada en el racimo que tiene su centro en la semilla y llega hasta la capa j .

$V_j^+(n)$: número de vértices convexos (hacia fuera) en una capa a distancia j de una celda de n lados.

$V_j^-(n)$: número de vértices cóncavos (hacia dentro) en una capa a distancia j de una celda de n lados.

Las celdas que forman una determinada capa pueden dividirse en dos categorías. Algunas celdas de la capa j poseen simultáneamente vecinas en la capa $j - 1$ y en la $j + 1$. Estas celdas son las más numerosas y constituyen el **esqueleto** de la estructura de capas. El esqueleto es en sí mismo una estructura unívocamente determinada organizada en torno a la semilla. Otras celdas (o agrupaciones de ellas) son inclusiones entre las celdas del esqueleto, de modo que poseen vecinas en la capa $j - 1$ pero no en la capa $j + 1$. A estas inclusiones topológicas las denominaremos **defectos** (véase figura 2.8) [82, 84].

Es fácil ver, sin más que examinar la figura 2.9, que la suma de los vértices convexos y cóncavos no es más que el número de lados que constituyen el borde externo de una capa

$$V_j^+(n) + V_j^-(n) = N_j(n) \quad (2.55)$$

Además, el número de vértices convexos en la capa j coincide exactamente con el número de celdas de la capa $j + 1$, esto es

$$V_j^+(n) = K_{j+1}(n) \quad (2.56)$$

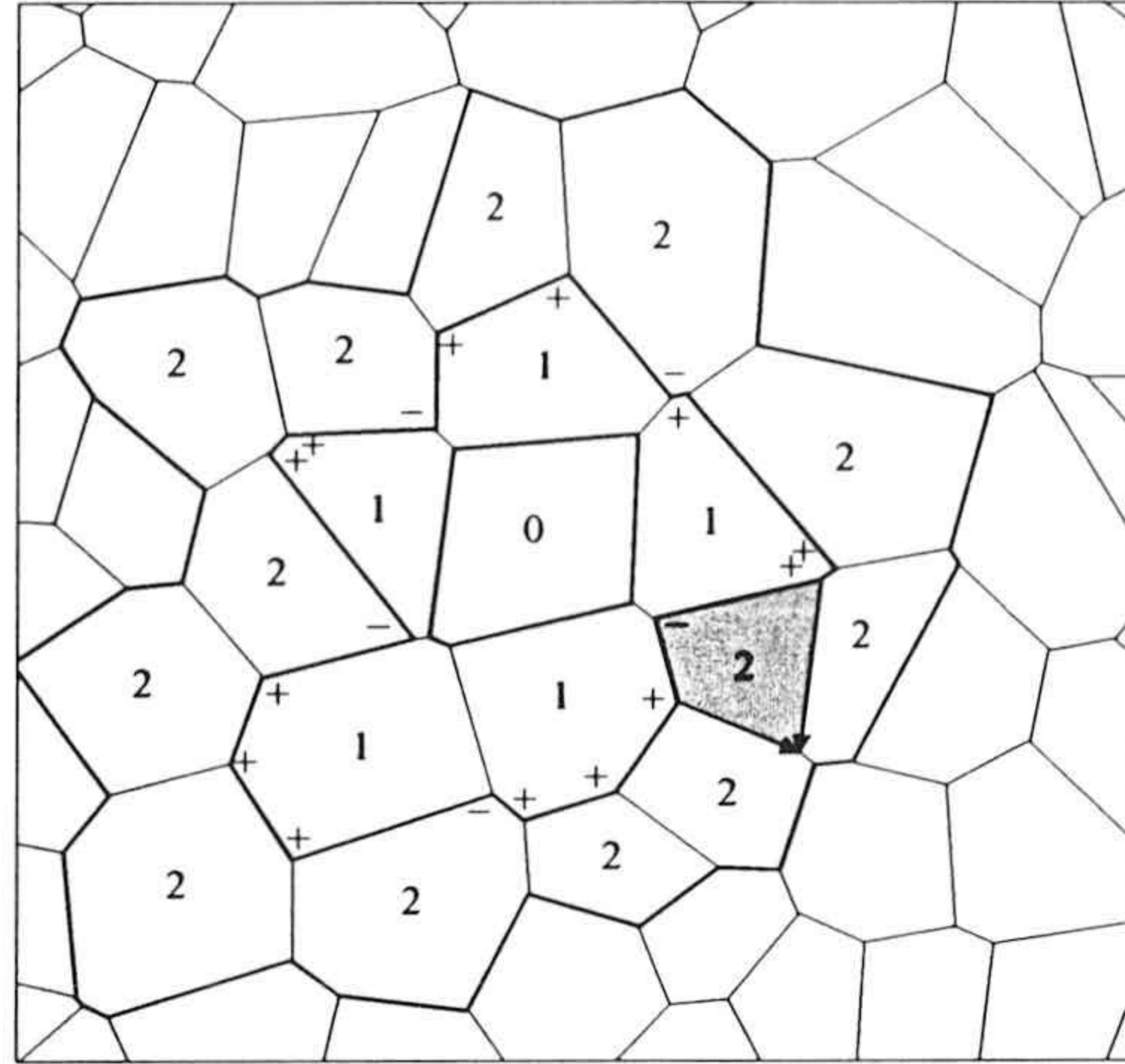


Figura 2.9: Ejemplo de vértices convexos (+) y cóncavos (-) para la 1ª capa. La celda sombreada representa un defecto, el cual bloquea el flujo de vértices: $V_2^- < V_1^+$. Las flechas apuntan al lado atrapado en el defecto.

El número total de lados existentes en una capa j es $K_j(n)M_j(n)$. Esta magnitud es la suma de $N_j(n)$ para el perímetro externo, $N_{j-1}(n)$ para el perímetro interno, y $2K_j(n)$ para los lados que separan a las celdas dentro de la capa. Así pues, usando las dos últimas ecuaciones

$$\begin{aligned}
 K_j(n)M_j(n) &= N_j(n) + N_{j-1}(n) + 2K_j(n) & (2.57) \\
 &= V_j^+(n) + V_j^-(n) + V_{j-1}^+(n) + V_{j-1}^-(n) + 2K_j(n) \\
 &= K_{j+1}(n) + 3K_j(n) + V_j^-(n) + V_{j-1}^-(n)
 \end{aligned}$$

Esta ecuación es válida para cualquier sistema celular. Sin embargo, podemos simplificar todavía más esta expresión si suponemos que no existen defectos. Cuando no hay defectos, todas las celdas de la capa j conectan a la capa $j+1$ con la $j-1$, y por tanto cualquier vértice saliente de la capa $j-1$ desembocará en un vértice entrante en la capa j

$$V_{j-1}^+(n) = V_j^-(n) \quad (2.58)$$

cumpléndose la igualdad

$$V_j^-(n) = V_{j-1}^+(n) = K_j(n) \quad (2.59)$$

Usando esta identidad en la ecuación (2.57) se obtiene finalmente [85]

$$M_j(n) = 4 + \frac{K_{j-1}(n) + K_{j+1}(n)}{K_j(n)} \quad (2.60)$$

que relaciona el número medio de lados de las celdas de la capa j con el número de celdas en las capas $j - 1$, j y $j + 1$ para un sistema celular sin defectos.

Correlaciones

Las correlaciones entre celdas de un diagrama vienen caracterizadas por la función de correlación topológica a 2 celdas, $C_j(n, m)$, definida como la *probabilidad de encontrar una celda con m lados a distancia j de una celda de n lados*. Esta función es igual al número total de pares de celdas con n y m lados respectivamente a distancia relativa j , $N_j(n, m)$, dividido por el número total de pares de celdas a distancia j [86]

$$C_j(n, m) = \frac{N_j(n, m)}{\sum_{n, m=3}^{\infty} N_j(n, m)} \quad (2.61)$$

Vamos a considerar que las celdas con igual número de lados son distinguibles. Entonces, cada par de celda es contado dos veces y $N_j(n, m)$ y $C_j(n, m)$ son simétricas en n y m (es decir, $C_j(n, m) = C_j(m, n)$).

Por definición, un sistema descorrelacionado es aquel para el cual la función de correlación topológica a 2 celdas factoriza:

$$C_j(n, m) = s_j(n)s_j(m) \quad (2.62)$$

La normalización y la simetría de $C_j(n, m)$ implican que $\sum_m s_j(m) = 1$, y por tanto $s_j(n) = \sum_m C_j(n, m)$.

El número de cadenas de longitud j con una terminación en una celda de n lados y la otra terminación libre viene dado por $\sum_m N_j(n, m)$. La misma cantidad es igual al número de celdas con n lados en el sistema ($N(n)$) multiplicado

por el número medio de cadenas de longitud j que terminen en una celda con n lados ($K_j(n)$):

$$\sum_{m=3}^{\infty} N_j(n, m) = N(n)K_j(n) \quad (2.63)$$

Sin embargo, el número total de cadenas de longitud j es igual al número total de celdas (N_T) multiplicado por el número medio de cadenas de longitud j que terminan en una celda dada ($\langle K_j \rangle \equiv \sum_n P(n)K_j(n)$):

$$\begin{aligned} \sum_{n,m=3}^{\infty} N_j(n, m) &= \sum_{n=3}^{\infty} N(n)K_j(n) \\ &= N_T \sum_{n=3}^{\infty} \underbrace{\frac{N(n)}{N_T}}_{P(n)} K_j(n) = N_T \langle K_j \rangle \end{aligned} \quad (2.64)$$

luego la probabilidad de encontrar una cadena de longitud j con una terminación en una celda de n lados es

$$\begin{aligned} s_j(n) &= \frac{\sum_{m=3}^{\infty} N_j(n, m)}{\sum_{n,m=3}^{\infty} N_j(n, m)} \\ &= \sum_{m=3}^{\infty} C_j(n, m) = \frac{N(n)K_j(n)}{N_T \langle K_j \rangle} = P(n) \frac{K_j(n)}{\langle K_j \rangle} \end{aligned} \quad (2.65)$$

En consecuencia, en un sistema totalmente descorrelacionado se verifica la relación

$$C_j^{des}(n, m) = s_j(n)s_j(m) = \frac{K_j(n)K_j(m)}{\langle K_j \rangle^2} P(n)P(m) \quad (2.66)$$

El factor $K_j(n)K_j(m)/\langle K_j \rangle^2$ en esta última expresión indica que incluso en un sistema totalmente descorrelacionado, una celda no es topológicamente independiente de sus vecinas.

En el caso más general posible tendremos correlaciones, las cuales podremos estimar en intensidad sin más que calcular el cociente $C_j(n, m)/C_j^{des}(n, m)$. Valores por debajo de uno indicarán una repulsión topológica entre dos celdas a esa determinada distancia, en comparación con el caso límite de descorrelación total. Análogamente, valores mayores que la unidad se traducen en atracción.

Comportamientos asintóticos.

En el caso particular que nos ocupa el sistema de celdas es bidimensional y euclídeo, es decir, contenido en un plano. La estructura de capas que rodea a la celda semilla está constituida por anillos concéntricos cuyo perímetro de esos anillos aumentará al incrementar la distancia topológica y en el límite asintótico de distancias grandes, aumentará linealmente con j . Por tanto, el número de celdas por capa deberá crecer linealmente a partir de una determinada distancia

$$K_j(n) = Aj + B(n) \quad j \gg 1 \quad (2.67)$$

donde A es independiente de n , ya que en el límite asintótico no importa como sea la forma de la semilla central. En este límite, la ecuación (2.60) se reduce a

$$M_j(n) = 6 \quad (2.68)$$

es decir, el número medio de lados de las celdas a distancia j de una de n lados es independiente de n e igual al número medio de lados de las celdas en el sistema, que según el Teorema de Euler vale 6.

Puesto que a grandes distancias el número de lados de la semilla tiene un efecto despreciable, es obvio que las correlaciones también desaparecerán

$$\frac{C_j^{des}(n, m)}{C_j(n, m)} \rightarrow 1 \quad j \gg 1 \quad (2.69)$$

2.5.2. Propiedades estadísticas

En esta sección trataremos las propiedades estadísticas de la estructura de capas y estudiaremos en particular el comportamiento del número medio de celdas y de la carga topológica [83]. Siempre que escribamos $\langle Q_j \rangle$ o $\langle K_j \rangle$ estaremos haciendo referencia a los valores medios de estas variables, esto es

$$\langle Q_j \rangle = \sum_{n=3}^{\infty} P(n)Q_j(n) \quad (2.70)$$

$$\langle K_j \rangle = \sum_{n=3}^{\infty} P(n)K_j(n)$$

Vamos a introducir las fluctuaciones de la carga topológica dentro de un racimo de celdas como

$$\Gamma_j(n) = Q_j(n) - \langle Q_j \rangle \quad (2.71)$$

Se puede demostrar que la carga topológica total de un racimo acotado por la capa j puede ser escrita en término del número de vértices convexos y cóncavos de la capa j

$$Q_j(n) = \sum_i (6 - n_i) = 6 - V_j^+(n) + V_j^-(n) \quad (2.72)$$

es decir, sólo depende de la capa externa que delimita el racimo de celdas.

Propiedades estadísticas en sistemas de celdas sin defectos

Para sistemas celulares sin defectos, la ecuación (2.72) se reduce a

$$Q_j(n) = 6 - K_{j+1}(n) + K_j(n) \quad (2.73)$$

La inversa de esta expresión proporciona una relación entre el número de celdas en una capa j y la carga topológica de las celdas encerradas por el racimo delimitado por la capa j ,

$$K_j(n) = 6j - 6 + n - \sum_{i=1}^{j-1} Q_i \quad (2.74)$$

donde, por definición, $Q_0(n) = 6 - n$. Otra forma de expresar la carga dentro de un racimo es a través del número medio de lados de las celdas, $M_l(n)$:

$$Q_j(n) = \sum_{i=0}^j (6 - M_i(n)) K_i(n) \quad (2.75)$$

y su valor medio será

$$\langle Q_j \rangle = \sum_{i=0}^j \langle (6 - M_i(n)) K_i(n) \rangle \quad (2.76)$$

Usando la identidad generalizada de Weaire ($\langle (6 - M_i(n)) K_i(n) \rangle = \langle (6 - n) K_i(n) \rangle$) y las expresiones (2.71) y (2.74) en la ecuación (2.76) obtenemos

$$K_j(n) = 6j - \sum_{i=0}^{j-1} \Gamma_i + \sum_{i=0}^{j-2} \frac{(j-i)(j-i-1)}{2} \langle (6-n) \Gamma_i \rangle \quad (2.77)$$

Las fluctuaciones son desconocidas a priori y solamente están sujetas a la condición $\langle \Gamma_j \rangle = 0$.

Como hemos comentado anteriormente, en un sistema de celdas bidimensional y Euclídeo el número medio de celdas por capa debe crecer linealmente en el límite asintótico. De hecho, tanto en la naturaleza como en sistemas generados por simulación, la estructura de capas está organizada de forma que el número de celdas por capa aumenta linealmente con j a partir de las primeras capas. Sin embargo, en la expresión (2.77) se ha deducido un comportamiento cuadrático con la distancia topológica, lo cual sólo puede ocurrir en sistemas tridimensionales. Por tanto, la compatibilidad de la ecuación (2.77) con la dependencia lineal de $K_j(n)$ con j para grandes distancias impone fuertes restricciones sobre los valores de las fluctuaciones Γ_i , las cuales deben ser diferentes de cero al menos para las primeras capas.

A continuación se exponen algunos teoremas válidos para cualquier estructura de capas sin defectos:

Teorema 2.1. *Sea un sistema bidimensional de celdas sin defectos y Euclídeo, el cual obedece la ley de Aboav-Weaire con $\mu_2 \neq 0$. Entonces el mínimo valor de ν para que se verifique que $\langle K_j \rangle \propto j$ para $j \geq \nu$ es $\nu = 3$.*

Teorema 2.2. *Bajo las mismas hipótesis del teorema anterior, y considerando que las correlaciones topológicas desaparecen después de la ξ -ésima capa, entonces $\xi \geq \nu$.*

Ambos teoremas se pueden resumir en uno:

Teorema 2.3. *Sea un sistema bidimensional de celdas sin defectos y Euclídeo, el cual obedece la ley de Aboav-Weaire con $\mu_2 \neq 0$. Entonces las celdas están correlacionadas al menos hasta las terceras vecinas.*

Estos teoremas son importantes e imponen fuertes restricciones a la estructura de capas, pero sólo son válidos en sistemas de celdas sin defectos. La inclusión de defectos, sin embargo, es imprescindible ya que los sistemas reales los poseen en mayor o menor medida.

Propiedades estadísticas en sistemas de celdas con defectos

Las ideas presentadas en la sección anterior son aplicables también al caso de diagramas que poseen inclusiones topológicas o defectos, aunque hay que realizar ciertas correcciones. Usaremos los símbolos $K_j(n)$, $Q_j(n)$ y $M_j(n)$ para hacer referencia al sistema de celdas en su globalidad, $K_j^{esq}(n)$, $Q_j^{esq}(n)$ y $M_j^{esq}(n)$ para el esqueleto y $K_j^d(n)$ y $M_j^d(n)$ para indicar el número de celdas defectuosas en una capa y su número medio de lados. Nótese que $K_0^d = 0$ siempre.

Empecemos por una relación sencilla:

$$K_j(n) = K_j^{esq}(n) + K_j^d(n) \quad (2.78)$$

Las ecuaciones (2.73) y (2.74) deben ser particularizadas solamente al esqueleto

$$Q_j^{esq}(n) = 6 - K_{j+1}^{esq}(n) + K_j^{esq}(n) \quad (2.79)$$

$$K_j^{esq}(n) = 6j - \sum_{i=0}^{j-1} Q_i^{esq}(n) \quad (2.80)$$

La ecuación (2.72) sigue siendo cierta para el sistema de celdas en su totalidad aunque tengamos defectos. Esta ecuación es el análogo topológico del Teorema de Gauss de la electrostática. La carga topológica dentro de una región del espacio está asociada con el flujo neto de vértices que atraviesa la superficie externa del racimo. En ausencia de defectos, el flujo de vértices entre dos capas adyacentes nunca se interrumpe ($V_{j+1}^- = V_j^+$). En el caso más general posible, las inclusiones topológicas bloquean el flujo de vértices (véase el ejemplo de la figura 2.9):

$$V_{j+1}^- = V_j^+ - \eta_{j+1} K_{j+1}^d \quad (2.81)$$

η_{j+1} es el número medio de lados atrapados en un defecto de la capa $j + 1$. Haciendo uso de las ecuaciones (2.72), (2.81) y de la igualdad $V_j^- = K_j^{esq}$, se llega a la siguiente expresión para la carga:

$$Q_j = Q_j^{esq} - \eta_{j+1} K_{j+1}^d \quad (2.82)$$

Por tanto, la carga topológica dentro de una capa j es igual a la carga asociada con el esqueleto menos la contribución debida a los defectos atrapados

en la capa externa: los defectos dentro del racimo no contribuyen a la carga total.

Se puede deducir usando las expresiones anteriores que:

$$K_j^{esq} = 6j - \sum_{i=0}^{j-1} (\Gamma_i + \eta_{i+1} K_{i+1}^d + (j-i) \langle (6-n) K_i^d \rangle) + \sum_{i=0}^{j-2} \frac{(j-i)(j-i-1)}{2} (\langle (6-n) \Gamma_i \rangle + \langle (6-n) \eta_{i+1} K_{i+1}^d \rangle) \quad (2.83)$$

En ausencia de defectos y fluctuaciones la ecuación 2.83 implica que el número de celdas por capa crece como $K_j \propto j^2$. En un principio, este crecimiento es posible en 2D incrementando progresivamente la rugosidad de la superficie del racimo. En la práctica, después de algunas capas, la superficie del racimo empieza a arrugarse y a intersectarse a sí misma, generando las inclusiones topológicas. Estas inclusiones suavizan la estructura de capas y juegan un papel esencial en la organización de las celdas.

Además, la introducción de los defectos proporciona grados de libertad. Ahora la dependencia lineal de K_j con j no introduce ninguna restricción sobre los valores de las fluctuaciones Γ_j . Sin estas restricciones se puede construir, por ejemplo, un sistema de celdas Euclídeo que satisfaga la ley de Abov-Weaire y en el cual las correlaciones solamente lleguen hasta la primera capa)

Comportamiento asintótico de la carga. Estimación de la proporción de defectos

Hemos visto que en el límite asintótico $K_j(n) = Aj + B(n)$. Podemos obtener análogamente una expresión aproximada del comportamiento asintótico de la carga topológica media para el caso particular de descorrelación a partir de la tercera capa ($\xi = 2$):

$$\langle Q_j \rangle = \sum_{n=3}^{\infty} P(n) Q_j(n) = -(2-a)\mu_2 j + const \quad j \gg 1 \quad (2.84)$$

Supongamos que el porcentaje de celdas defectuosas con respecto al número total de celdas en una capa es una constante Λ independiente de la distancia

topológica en el límite asintótico

$$\langle K_j^d \rangle = \Lambda \langle K_j \rangle \quad (2.85)$$

Si además el número medio de lados atrapados en un defecto es independiente de j para grandes valores de j , $\eta_j = \eta$, se puede demostrar que

$$M_j(n) \equiv M_j = 6 + \frac{\eta \Lambda A}{A_j + \langle B \rangle} \simeq 6 + \frac{\eta \Lambda}{j} \quad (2.86)$$

Capítulo 3

Descripción de las simulaciones

Este capítulo está dedicado al análisis y aplicación de los métodos y modelos de simulación por ordenador para el estudio de los procesos de agregación coloidal. Para ello se han desarrollado una serie de programas que realizan dichas simulaciones y permiten extraer los datos cinéticos, estructurales y topológicos del proceso de agregación.

3.1. Introducción

Las técnicas de estudio de sistemas físicos utilizando simulaciones por ordenador están bastante bien establecidas y extendidas en las distintas ramas de la Física y de las ciencias en general.

Existen múltiples motivos por los que es interesante realizar la simulación del comportamiento de los sistemas físicos. De ellos, quizás, el más importante es el que las simulaciones permiten la eliminación de ciertas aproximaciones necesarias al hacer un tratamiento teórico mediante técnicas analíticas. Con una simulación es posible estudiar sistemas complejos que no son tratables incluso numéricamente y conocer cuál es su comportamiento.

Dado que las simulaciones proporcionan información sobre el comportamiento del sistema, sin necesidad de manipular sobre el mismo, pueden ser utilizadas en el diseño del procedimiento experimental para una determinada investigación: *el conocimiento que proporcionan de la relevancia de las distintas magnitudes que intervienen en el fenómeno ayuda a la elección de las más importantes en el estudio experimental a realizar, con lo que se puede lograr la reducción de los costes y tiempo de la experimentación.*

En ocasiones, las simulaciones llenan el vacío existente entre teoría y experimento pues permiten el cálculo teórico de ciertas magnitudes cuyos valores son difíciles de determinar experimentalmente.

El conjunto de fenómenos que se pueden analizar utilizando las simulaciones por ordenador es muy amplio. Mediante ellas es posible estudiar tanto los procesos reversibles e irreversibles como los de equilibrio y de no equilibrio termodinámico, etc.

Dentro de los procesos irreversibles se incluyen los fenómenos de agregación cuyo estudio se ha visto muy beneficiado por la introducción de distintos modelos simples de ordenador. Entre éstos cabe señalar el de agregación limitada por difusión (Diffusion Limited Aggregation, DLA) propuesto por Witten y Sander [87]. La introducción del modelo DLA produjo un aumento del interés por los sistemas en coagulación. Este modelo fue el primero en el que se mostraba como la agregación de partícula con movimiento aleatorio podía producir estructuras fractales.

En el modelo de DLA se parte de una semilla a partir de la cual se forma el agregado por la llegada de distintas partículas. Éstas son añadidas, una cada vez, desde una zona espacial más o menos alejada al agregado, el cual va creciendo por la llegada de las mismas a través de un camino aleatorio. En la figura 3.1 se muestra un agregado que ha sido generado utilizando una versión bidimensional de DLA fuera de red. Sin embargo, este modelo de crecimiento fractal no reproduce bien los procesos de agregación reales, donde no solamente difunden las partículas, sino también las especies de mayor tamaño.

Actualmente, el conocimiento que se posee de incluso el más simple proceso de crecimiento fuera del equilibrio y de los modelos de agregación está lejos

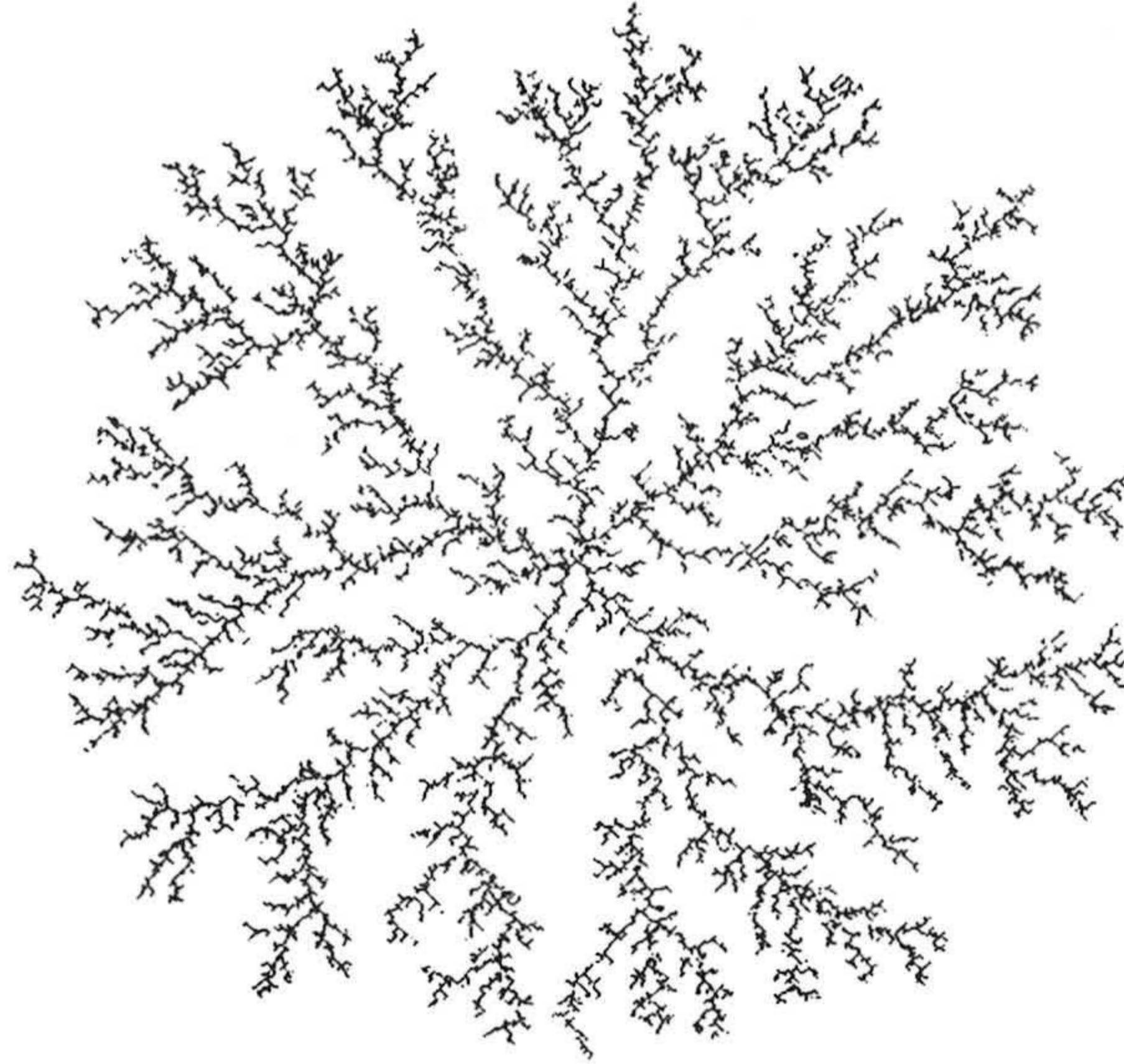


Figura 3.1: Agregado bidimensional formado utilizando el modelo de Witten y Sander.

de ser completo. Así, aunque algunos modelos son bastante conocidos, no existe una aproximación teórica a los mismos que pueda ser utilizada para calcular, por ejemplo, las propiedades geométricas de escalado de los agregados a partir del algoritmo utilizado para generarlos. Sin embargo, si las propiedades geométricas de escalado son conocidas, es generalmente posible obtener un conocimiento teórico bastante adecuado de las cinéticas de agregación y de una amplia variedad de propiedades físicas de los sistemas.

3.2. Simulaciones moleculares

La simulación molecular es un término genérico que abarca los *métodos Monte Carlo* y los *métodos de dinámica molecular* [88, 89]. La motivación principal de la simulación molecular es obtener resultados numéricos exactos para problemas mecánico-estadísticos en lugar de recurrir a soluciones teóricas aproximadas. La característica esencial que distingue la simulación molecular

de otros métodos y aproximaciones es que las coordenadas de las partículas o moléculas varían con el tiempo a través de un cálculo riguroso de las energías o fuerzas intermoleculares. La simulación molecular permite determinar propiedades macroscópicas del sistema a partir de propiedades microscópicas (como interacciones entre moléculas, movimiento Browniano...) y por tanto los resultados obtenidos dependerán del modelo teórico usado.

La comparación de los resultados de simulación con los datos experimentales es el test por excelencia de la exactitud del modelo teórico: las discrepancias entre las medidas experimentales y la simulación molecular son consecuencia directa de que el modelo está equivocado.

La primera simulación molecular fue realizada por Metropolis [90], el cual introdujo el método Monte Carlo. Durante una simulación Monte Carlo se generan aleatoriamente diferentes configuraciones. Para cada una de ellas se evalúan las interacciones entre partículas y la probabilidad de que la nueva configuración sea aceptada o rechazada. Posteriormente, Alder y Wainwright [91, 92] introdujeron el método de dinámica molecular. En una simulación de dinámica molecular se resuelven las ecuaciones del movimiento para todo el sistema de moléculas y se determinan las coordenadas y momentos moleculares a partir de las fuerzas intermoleculares experimentadas por cada una de las moléculas individuales.

Como el propio nombre indica la dinámica molecular permite obtener propiedades dinámicas del sistema y, al contrario que en el método Monte Carlo, utiliza un procedimiento totalmente determinista. Otra distinción importante entre dinámica molecular y simulación Monte Carlo es que la primera utiliza las fuerzas intermoleculares para hacer evolucionar el sistema mientras que en la segunda sólo se determinan las variaciones de la energía.

Para realizar un estudio de simulación se ha de partir de una definición lo más precisa posible del sistema en cuestión. Lo normal es que dicho sistema venga determinado por un número de grados de libertad y su función hamiltoniana H . De modo que en un instante de tiempo el sistema ocupará una posición del espacio de las fases, $\mathbf{x} = x_1, \dots, x_n$, del que evolucionará siguiendo la dinámica indicada por su hamiltoniano.

Cada propiedad macroscópica A que se quiera calcular será función del esta-

do en el que se encuentre el sistema, y su cálculo se realizará, según la mecánica estadística, a través de un promedio a todos los estados del espacio de las fases que sean accesibles al sistema. Para poder realizar dicho promedio hay que proporcionar una función de distribución ρ que indica cual es el peso que dicho estado posee en el cálculo.

La magnitud A vendrá entonces dada por el promedio

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int_{\Omega} A(\mathbf{x}) \rho(H(\mathbf{x})) d\mathbf{x}$$

donde

$$Z = \int_{\Omega} \rho(H(\mathbf{x})) d\mathbf{x}$$

es la función de partición y la función de distribución ρ especifica la colectividad correspondiente con el fenómeno en estudio.

En una simulación no es accesible el promedio a toda la colectividad por lo que la magnitud en cuestión sólo puede promediarse en los estados de la trayectoria por los que el sistema pasa en su evolución

$$\tilde{A} = \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t A(\mathbf{x}(\tau)) d\tau \quad (3.1)$$

Esto plantea un problema de interpretación sobre la validez de los promedios obtenidos en las simulaciones. Sin embargo, se puede acudir a la hipótesis ergódica que permite el cambio de los promedios a toda la colectividad por promedios temporales durante tiempos muy largos¹

$$\langle A \rangle = \tilde{A}_{\infty}.$$

En este punto aparece una de las principales limitaciones de las simulaciones debido a que claramente no se puede seguir la trayectoria de un sistema durante un tiempo infinito: el espacio de las fases accesible al sistema sólo es muestreado

¹La hipótesis ergódica está relacionada con el hecho de que la trayectoria seguida por el sistema es densa en el espacio de las fases accesible al mismo. Esta densidad junto con que el tiempo de observación sea grande permite hacer corresponder las medidas experimentales con los valores de las magnitudes en estudio y por el mismo motivo es de esperar que la aproximación utilizada en las simulaciones sea válida.

en parte y se debería estar contento con que el valor calculado, \tilde{A} , fuera parecido al promedio en la colectividad, $\langle A \rangle$, es decir,

$$\tilde{A} \simeq \langle A \rangle.$$

Para dicha comparación habrá que tener en cuenta los errores estadísticos de los cálculos realizados.

En el caso de procesos irreversibles y de no equilibrio, las magnitudes dependen del tiempo, $A(t)$, por lo que no se podrá realizar un promedio a lo largo de la trayectoria seguida por el sistema en el espacio de las fases. En estas circunstancias, el valor de una determinada magnitud dependerá de las condiciones iniciales de partida. Por ello, para determinar su valor habrán de hacerse simulaciones con distintas condiciones iniciales, y promediar las mismas para los distintos instantes de tiempo.

Entonces, la parte del espacio de las fases accesible al sistema cambiará con el tiempo y habrá de tenerse en cuenta el cambio de la función de distribución para la realización de los promedios en el cálculo.

Una vez que se conoce como se han de determinar las magnitudes de interés y cual es la interpretación y limitación que tiene su cálculo, se plantea el problema de como realizar la propagación del sistema a lo largo del espacio de las fases, es decir, como implementar la evolución determinada por el Hamiltoniano del mismo. A continuación se exponen los tres grandes campos de simulaciones moleculares: la dinámica molecular, el método Monte Carlo y la dinámica Browniana.

3.2.1. Dinámica molecular

Los métodos de dinámica molecular resuelven las ecuaciones diferenciales acopladas del movimiento para sistemas de muchos cuerpos, usando para este fin técnicas de diferencias finitas [93]. Las ecuaciones del movimiento clásicas de las coordenadas q_i y momentos p_i vienen dadas por las ecuaciones de Hamilton

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_i} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_i} \quad i = 1, \dots, n \quad (3.2)$$

Estas ecuaciones pueden expresarse de una forma más familiar (ecuaciones de Newton)

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i \quad (3.3)$$

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{p}_i/m_i \quad (3.4)$$

donde $\vec{F}_i = \dot{\vec{p}}_i$ es la fuerza que siente la partícula i debido al resto de las partículas, y que generalmente viene expresada como la derivada espacial de un potencial de interacción entre partículas V :

$$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} V \quad (3.5)$$

En un principio la solución a estas ecuaciones verifica automáticamente las leyes de conservación para la energía y el momento y las trayectorias generadas usando estas ecuaciones son estrictamente reversibles en el tiempo (un cambio de los signos de las velocidades o momentos hace que las partículas retrocedan sobre la trayectoria seguida). Sin embargo, en el proceso de discretización del tiempo para resolver las ecuaciones reemplazamos las trayectorias exactas por trayectorias poligonales para las cuales la energía puede no ser una cantidad conservada.

El algoritmo de Verlet

En el algoritmo de Verlet las ecuaciones para que las partícula avancen una posición es:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \vec{F}_i(t)/m_i \quad (3.6)$$

La velocidad no está incluida pero puede determinarse de modo semejante:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.7)$$

Comparado con otros algoritmos de dinámica molecular, el algoritmo de Verlet requiere menos tiempo de computación y es fácil de programar. Además, es exactamente reversible en el tiempo y, si las fuerzas son conservativas, está garantizada la conservación del momento lineal.

3.2.2. Métodos Monte Carlo

El método Monte Carlo es una estrategia estocástica fundamentada en la teoría de probabilidades [94]. Mediante este método no conseguimos trayectorias reales de las partículas, sino unas trayectorias que, en promedio, conducen a los mismos valores de las variables macroscópicas en el equilibrio.

Teóricamente, cualquier promedio en la colectividad debería ser calculado muestreando todo la región del espacio fásico accesible por el sistema. Esto es, sin embargo, prácticamente imposible y generalmente innecesario porque existen una gran cantidad de configuraciones que contribuyen muy poco al valor del promedio. Por tanto, para determinar con suficiente exactitud las propiedades del sistema en un tiempo finito de simulación, es preferible muestrear más veces los estados con una contribución más significativa: **muestreo significativo**.

Una forma sencilla de recorrer el espacio de las fases sería con la distribución uniforme. Pero como hemos comentado antes, esta distribución no tiene porque parecerse en nada a la densidad de probabilidad para una determinada colectividad ρ y por tanto el muestreo no será el más adecuado. Consideremos ahora que es posible generar estados distribuidos según la función densidad ρ_{test} , la cual posee una forma más parecida a ρ . Con esta elección estaremos realizando un muestreo más adecuado que el caso anterior puesto que estamos pesando mejor los estado del espacio fásico. El valor promedio de una determinada magnitud A vendrá dado por (suponemos ρ y ρ_{test} normalizadas):

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega} \left(A(\mathbf{x}) \frac{\rho(\mathbf{x})}{\rho_{test}(\mathbf{x})} \right) \rho_{test}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \left\langle A \frac{\rho}{\rho_{test}} \right\rangle_{test} \quad (3.8)$$

es decir, muestreamos el espacio de las fases de acuerdo con la función densidad ρ_{test} .

El algoritmo de Metropolis

El muestreo significativo (3.8) será tanto mejor cuanto más parecidas sean las distribuciones ρ y ρ_{test} , así que es obvio concluir que el muestreo ideal se consigue tomando $\rho_{test} = \rho$, para la cual

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_{test} \quad (3.9)$$

El problema reside en que para utilizar ρ como función densidad es necesario normalizarla, es decir, calcular la función de partición. Todo esto supone conocer el valor de la integral de ρ , que es precisamente el problema que queremos resolver. Para solucionar esta cuestión recurriremos al *algoritmo de Metropolis*, el cual permite generar estados distribuidos según cualquier densidad de probabilidad ρ utilizando las denominadas *cadena de Markov* [46]. Una cadena de Markov es una secuencia finita de estados $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$ en la cual cada estado está relacionado únicamente con el estado que le precede. Definamos \hat{W} como la matriz de transición entre los distintos estados y w_{nm} como el elemento $\{n, m\}$ de \hat{W} (es decir, la probabilidad de ir de \mathbf{x}_n a \mathbf{x}_m).

Sea \vec{P} el *vector probabilidad de estados* constituido por las probabilidades p_n de encontrar al sistema en el estado n . El vector \vec{P} irá variando según vayamos aplicando la cadena de Markov una y otra vez. El algoritmo de Metropolis pretende encontrar una cadena de Markov que, al ir aplicándola sucesivamente a \vec{P} , converja finalmente a la distribución estacionaria $\vec{P} = \vec{\rho}$. Para este estado estacionario final tenemos que

$$\vec{P}\hat{W} = \vec{P} \quad (3.10)$$

es decir

$$\sum_m p_m w_{mn} = p_n \quad (3.11)$$

y puesto que las probabilidades p_n están normalizados a la unidad, debe verificarse que:

$$\sum_n w_{mn} = 1 \quad (3.12)$$

Para una distribución límite determinada, la solución a (3.10) sujeta a la restricción (3.12) no es única y a menudo hay una gran flexibilidad para la elección de \hat{W} . Una útil restricción que simplifica la búsqueda de la solución de (3.10) es imponer la **condición de microreversibilidad** [88]:

$$p_n w_{mn} = p_m w_{nm} \quad (3.13)$$

Basada en esta condición y en (3.12), Metropolis (1953) sugirió el siguiente

procedimiento de muestreo:

$$w_{mn} = \begin{cases} \alpha_{mn} & m \neq n \quad p_n \geq p_m \\ \alpha_{mn} \frac{p_n}{p_m} & m \neq n \quad p_n \leq p_m \\ 1 - \sum_{n \neq m} w_{mn} & m = n \end{cases} \quad (3.14)$$

con $\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$. Nótese que esta solución únicamente involucra los cocientes $p_n/p_m = \rho_n/\rho_m$ y por tanto la función de partición no es necesaria en este procedimiento: la matriz de transición \hat{W} es independiente de la función de partición Z . La matriz α_{mn} no es única y se puede elegir de muchas formas. Por ejemplo, puede tomarse $\alpha_{mn} = 1 \quad \forall n, m$.

Si suponemos válida la estadística de Boltzmann, entonces tenemos que

$$p_n \propto e^{-\beta E_n} \quad (3.15)$$

donde E_n es la energía del estado n y $\beta = kT$. Aplicando la expresión con $\alpha_{nm} = 1$, la expresión final para las probabilidades de transición w_{mn} es:

$$w_{mn} = \begin{cases} 1 & m \neq n \quad E_n \leq E_m \\ e^{-\beta(E_n - E_m)} & m \neq n \quad E_n \geq E_m \\ 1 - \sum_{n \neq m} w_{mn} & m = n \end{cases} \quad (3.16)$$

La implementación de esta última expresión es como sigue:

- Partiendo de una configuración inicial (1) se genera otra configuración de prueba aleatoriamente (2).
- Se calcula la variación de energía entre el estado final y el inicial, $\Delta E = E_2 - E_1$.
- Si esta variación de energía es negativa, entonces el nuevo estado está favorecido energéticamente y es aceptado sin más.
- En caso contrario, se genera un número aleatorio ξ distribuido uniformemente en el intervalo unidad y se compara con $e^{-\beta(E_2 - E_1)}$. Si el número aleatorio es menor que esta exponencial, la nueva configuración es aceptada. En caso contrario, el sistema permanece en el estado original.
- Se repite todo el procedimiento anterior.

Cuando el sistema está formado por muchas partículas, en teoría deberíamos desplazarlas todas hacia la nueva configuración y comprobar entonces si ésta es o no aceptada. Sin embargo, este procedimiento conlleva un gran tiempo de cálculo porque muchas configuraciones son rechazadas y es preferible realizar el test para cada partícula por separado.

3.2.3. Métodos de dinámica Browniana

En disoluciones y mezclas con distintos tipos de partículas tales como dispersiones de macromoléculas o coloides, la escala de tiempo que caracteriza el movimiento de cada especie puede diferir en varios órdenes de magnitud. Para simular tales sistemas usando los métodos estándares, como dinámica molecular, sería necesario emplear intervalos de tiempo extremadamente cortos para seguir el movimiento de las especies más rápidas, y por tanto simulaciones muy largas que permitan el estudio de la evolución temporal de las especies lentas. Para este tipo de sistemas es más conveniente emplear un método aproximado, como puede ser la dinámica Browniana, que ya hemos tratado en el primer capítulo. En dinámica Browniana, el movimiento rápido de las partículas del solvente no se incluye en la simulación y sólo se considera su efecto incluyendo términos de fuerza (de fricción y aleatoria) [44, 47].

Para el caso particular de que las partículas no interaccionen hidrodinámicamente, la ecuación que rige el movimiento de las partículas es la ecuación de Langevin (1.67). Si suponemos que la fuerza de interacción \vec{F} entre partículas es nula, o que sólo interaccionan a muy cortas distancias, entonces la probabilidad de que una partícula (u otra especie de mayor tamaño) con coeficiente de difusión D se mueva un vector $\vec{r}_0 \rightarrow \vec{r}_0 + \vec{r}$ en un paso de tiempo Δt viene dada por la expresión (1.79):

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D\Delta t)^{d/2}} e^{-|\vec{r}-\vec{r}_0|^2/(4D\Delta t)} \quad (3.17)$$

donde D representa el coeficiente de difusión de la partícula y d es la dimensión del espacio. Nótese que la ecuación anterior está restringida al régimen difusivo, en el cual $\Delta t \gg M/\gamma \sim 10^{-9} s$.

3.3. Descripción de las simulaciones

Las primeras simulaciones de agregación coloidal utilizaban modelos en red [23, 26, 95]. Estos modelos suponen que el espacio donde difunden las partículas está discretizado en cada una de las direcciones del espacio. Por tanto, en tres dimensiones las partículas son cubos, y en dos dimensiones cuadrados que se mueven por la red. Estos algoritmos son bastante sencillos de implementar por varios motivos:

- Las partículas y agregados se mueven a saltos de tamaño de una celda de la red en las direcciones marcadas por ésta.
- La coagulación entre agregados se comprueba fácilmente: ha tenido lugar una colisión si, después de un movimiento, alguna de las cuadrículas está ocupada por 2 partículas de distintos agregados a la vez.

Pese a estas ventajas, los modelos de simulación en red son inadecuados cuando dos agregados se encuentran muy próximos entre sí porque se sobrestima el tiempo que permanecen cerca el uno del otro.

Los modelos fuera de la red, en el continuo, son más difíciles de implementar y el tiempo de simulación es mucho mayor. Sin embargo, en este trabajo de investigación usaremos este tipo de métodos, ya que no presentan el inconveniente anterior de la sobrestimación del tiempo y las simulaciones son mucho más realistas.

Esencialmente, las simulaciones que aquí se describen se inician con un conjunto de N_0 partículas esféricas de radio unidad situadas en una caja cuadrada de lado L . N_0 debe ser lo suficientemente grande como para que podamos extraer una buena estadística de la distribución de tamaños de los agregados, $n_i(t)$. Los datos de interés que se obtienen de una simulación son:

Datos cinéticos: Distribución de tamaños $n_i(t)$. Evolución temporal de $S_w(t)$, $S_n(t)$ y $N(t)$. Exponentes cinéticos z , ω , τ . Función de escalado $\phi(i/S_w(t))$.

Datos estructurales: Radios de giro de los agregados R_g . Dimensión fractal D_F .

Datos topológicos: Número medio de lados de las celdas $\langle n \rangle$ y segundo momento central de la distribución $\mu_2(t)$. Área media de las celdas $\langle A(t) \rangle$ y área media de las celdas de n lados $A(n; t)$. Correlaciones entre celdas adyacentes $m(n)$ y a grandes distancias $C_j(n, m)$.

La obtención de datos puede realizarse de distintas formas. Una de ellas es extraer la información cada cierto período de tiempo, constante o no. Otra forma es imprimir cada vez que el número de agregados ha disminuido un determinado tanto por ciento.

Configuración inicial y condiciones de contorno

La simulación de la agregación coloidal en dos dimensiones se ha realizado siempre bajo condiciones iniciales monoméricas, aunque podría estudiarse el efecto de una distribución de tamaños no monomérica sobre la evolución de la distribución de tamaños. Sin duda, el efecto de la polidispersidad inicial en tamaños afectará principalmente a los primeros estadios de la agregación, ya que cuando el sistema alcance el escalado dinámico se pierde la memoria de la configuración inicial.

Las N_0 partículas de radio unidad son distribuidas aleatoriamente en un recinto cuadrado de lado L con la precaución de que no existan solapes de una partículas con otras. La fracción de superficie vendrá dada por

$$\varphi = \frac{N_0\pi}{L^2} \quad (3.18)$$

Obviamente, cuanto mayor sea la fracción de superficie, más rápidamente transcurrirá la agregación, tanto en términos cinéticos como en tiempo de ejecución del programa. Si se aumenta mucho la fracción de superficie, puede ocurrir que se forme un agregado tan grande que conecte las paredes de la caja. Este fenómeno es conocido como **percolación** y no vamos a estudiarlo en esta tesis doctoral.

En toda simulación hay que tener en cuenta que el sistema es finito, en nuestro caso una caja de lado L , y esto puede plantear problemas de borde si

el tamaño de la caja no es lo suficientemente grande. El efecto de las paredes es dramático cuando tenemos partículas que interactúan entre sí: las partículas que se encuentran en el borde experimentan fuerzas bastante diferentes con respecto a las partículas que están en el centro del recinto, y suele ocurrir que los resultados difieren mucho de las propiedades de los sistemas reales.

Un método efectivo propuesto por Born y von Karman (1912) para minimizar estos efectos de borde es emplear *condiciones de contorno periódicas* [96]. En este método el recinto de simulación es copiado en todas las direcciones del espacio formando una red infinita (figura 3.2). Como resultado, cuando una partícula o agregado se mueven en el espacio de la caja original, sus imágenes o réplicas se mueven exactamente lo mismo. Si una partícula abandona la caja original atravesando uno de sus bordes, una de las imágenes de la partícula atravesará el borde opuesto entrando dentro de la caja. Las condiciones de contorno periódicas también implican que cada partícula interactúa no sólo con las otras partículas de la caja, sino también con las imágenes de las partículas en la caja réplica. De esta forma desaparecen los efectos superficiales no deseados y conseguimos que el sistema sea cerrado (se conserva el número de partículas N_0 dentro de la caja).

Es importante decir que este método está restringido a sistemas donde las fuerzas de interacción entre partículas son nulas o de corto alcance en comparación con las dimensiones de la caja.

3.3.1. Mecanismo de movimiento

En esta sección se va a describir el mecanismo de movimiento de los agregados y de las partículas en la superficie. Dependiendo de la trayectoria que siguen las partículas y agregados que forman el sistema se pueden distinguir varios modelos. Las diferentes trayectorias que siguen las partículas quedan determinadas a partir de su dimensión fractal, la cual toma los valores 0, 1 ó 2. Cuando la dimensión fractal de la trayectoria es 2, el movimiento de las partículas es Browniano. Si la dimensión es 1, las trayectorias son líneas rectas y los agregados colisionan como las partículas de un gas: movimiento balístico. Finalmente, si la trayectoria tiene dimensión fractal 0, realmente no se considera el

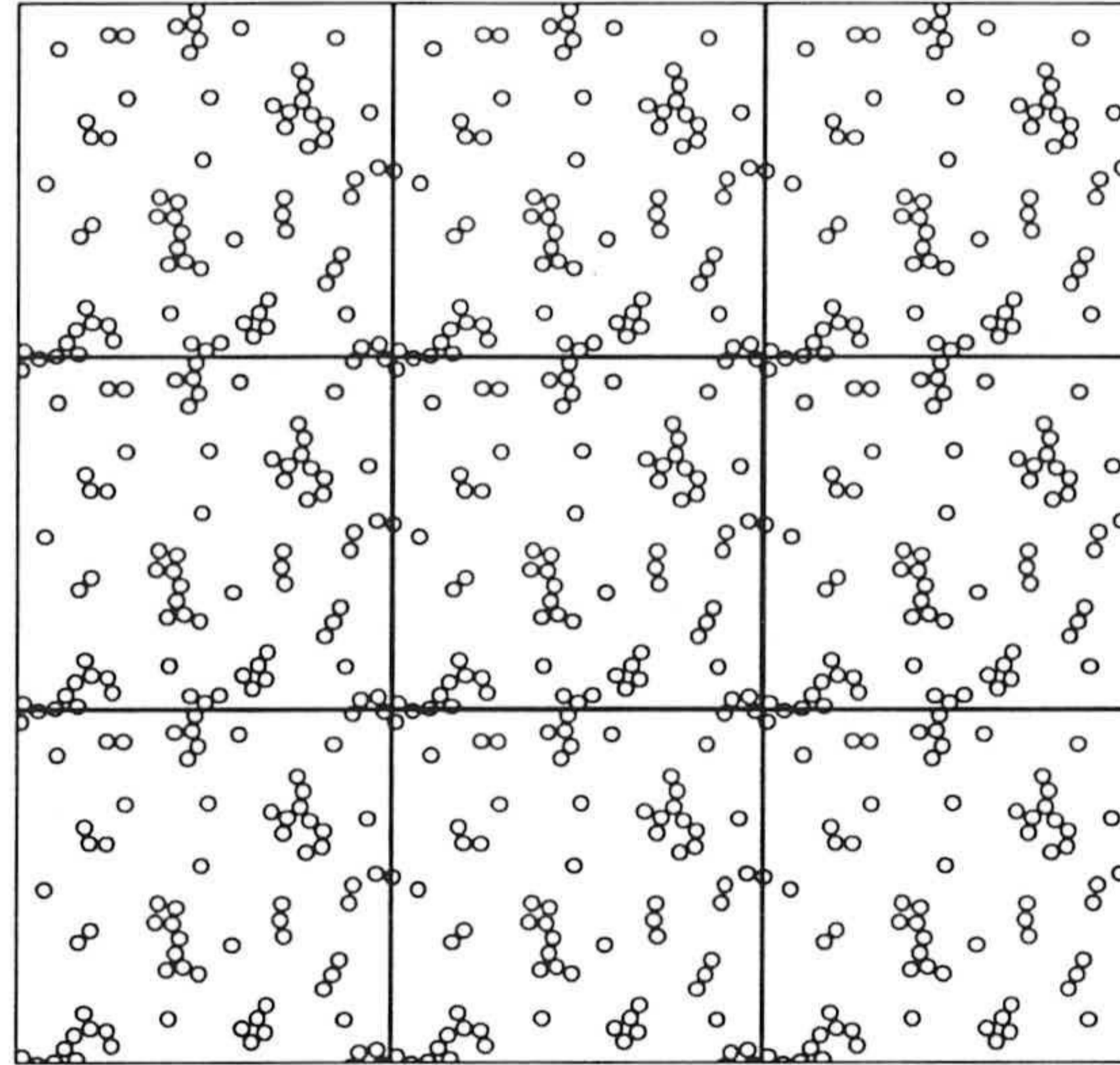


Figura 3.2: Los agregados y partículas se copian en las cajas que rodean el recinto de simulación: condiciones de contorno periódicas.

movimiento de la partícula y la elección del punto de contacto entre dos agregados o partículas se realiza al azar de entre las zonas que forman parte de las fronteras mutuas.

La elección de un modelo u otro afecta de forma importante a las propiedades de los agregados. Como regla general, los agregados formados tendrán mayor dimensión fractal D_F cuanto menor sea la dimensión fractal de la trayectoria seguida por las partículas d_w . Este fenómeno se debe a que, cuando la trayectoria de las partículas es Browniana, la probabilidad de que el encuentro entre dos agregados se produzca en las partes más externas de los agregados es mayor que cuando la trayectoria es lineal.

Por otra parte, también tendrán mayor dimensión fractal aquellos modelos que permitan el movimiento simultáneo de sólo una partícula frente a los que permiten moverse a todas las especies: si se mueven todos los agregados del sistema, cuando dos de ellos se encuentren el acercamiento de sus centros de masa es menor que el que puedan tener las partículas individuales, debido a que

las ramas o brazos de los mismos lo impiden.

La escala temporal en la que se han realizado las simulaciones de agregación coloidal ha sido siempre la escala difusiva, para la cual sólo será necesario considerar las posiciones de las partículas \vec{r} y no sus momentos (que se suponen en equilibrio con el solvente). Los choques de las moléculas del disolvente son el origen del movimiento Browniano de éstas, el cual viene caracterizado por el coeficiente de difusión D . Por tanto, la dimensión fractal de la trayectoria será $d_w = 2$.

En la realidad todos los agregados que constituyen el sistema se mueven simultánea y continuamente. Sin embargo, es poco probable que se produzcan colisiones que involucren a más de dos agregados simultáneamente. Por este motivo, en las simulaciones se ha optado por mover a los agregados de una forma individualizada en lugar de moverlos todos a la vez. Los agregados son elegidos de forma ordenada de la lista hasta recorrerlos todos.

Dependiendo de cómo se realicen las simulaciones se pueden considerar incrementos de tiempo de observación constantes, o bien saltos de tamaño constante. En el caso de las simulaciones utilizadas en este trabajo se ha utilizado la técnica de saltos de longitud fija. Como se va a demostrar a continuación, ambas técnicas son equivalentes: la probabilidad de que un agregado en la superficie se mueva de \vec{r}_0 a \vec{r} en un lapso de tiempo Δt es

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi D \Delta t} e^{-|\vec{r} - \vec{r}_0|^2 / (4D \Delta t)} \quad (3.19)$$

En esta expresión ya hemos particularizado que el espacio es bidimensional $d = 2$. D puede representar tanto el coeficiente de difusión de una partícula como de un agregado del sistema. Mediante este procedimiento se trabaja a un paso de tiempo Δt fijo, mientras que la longitud de movimiento $|\vec{r} - \vec{r}_0|$ es variable.

El desplazamiento cuadrático medio de un agregado bidimensional durante un tiempo Δt es

$$\langle |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 \rangle \equiv \Delta L^2 = 4D \Delta t$$

Esta cantidad es la que vamos a utilizar en nuestras simulaciones para mover los

agregados un salto de tamaño fijo. El tiempo medio que necesita un agregado para que su desplazamiento cuadrático medio coincida con $\langle |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 \rangle$ será

$$\Delta t = \frac{\langle |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 \rangle}{4D}$$

Cuanto más grande sea el coeficiente de difusión del agregado menor será el tiempo necesario para que se produzca en promedio dicho desplazamiento, por lo que el incremento de tiempo dependerá del agregado movido. Con el objetivo de evitar esa dependencia del paso de tiempo con el tamaño del agregado, se suele tomar una unidad de tiempo mínima t_{min} , definida como el tiempo medio que necesita el agregado de mayor coeficiente de difusión D_{max} en recorrer el desplazamiento anterior. Entonces, el tiempo necesario para cualquier otro agregado será

$$\Delta t = \frac{\langle |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 \rangle}{4D} \frac{\Delta t_{min}}{\frac{\langle |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 \rangle}{4D_{max}}} = \frac{D_{max}}{D} \Delta t_{min} \quad (3.20)$$

de donde se tiene que

$$0 < \frac{\Delta t_{min}}{\Delta t} = \frac{D}{D_{max}} < 1 \quad (3.21)$$

Esta expresión se puede interpretar de la siguiente manera: transcurrido un tiempo $\Delta t'$ el agregado de máximo coeficiente de difusión (un monómero) habrá realizado $\Delta t' / \Delta t_{min}$ saltos mientras que la partícula de coeficiente de difusión D habrá dado $\Delta t' / \Delta t$, de modo que la fracción de los saltos realizados por dicha partícula respecto a los de la partícula de máximo coeficiente será

$$\frac{\Delta t' / \Delta t}{\Delta t' / \Delta t_{min}} = \frac{\Delta t_{min}}{\Delta t} = \frac{D}{D_{max}} \leq 1 \quad (3.22)$$

En el tiempo elegido como unidad la partícula de máximo coeficiente de difusión ha realizado un salto, otra cualquiera realizará en promedio D/D_{max} saltos. Este valor promedio se puede interpretar como la probabilidad de que el agregado dé o no el salto. Así pues, para decidir si un agregado de coeficiente de difusión D se mueve o no simplemente hay que generar un número aleatorio ξ uniformemente distribuido en $[0, 1]$. Si ocurre que $\xi \leq D/D_{max}$ se realiza el desplazamiento. En caso contrario el agregado no se mueve y se pasa al siguiente agregado.

Al principio de la simulación, el coeficiente de difusión máximo corresponde al de una partícula individual (monómero), pero al ir progresando la agregación todos los monómeros terminan por coagular formando especies de mayor tamaño, y D_{max} corresponderá al agregado más rápido del sistema.

Tanto si se mueve un agregado como si no, el tiempo es incrementado en:

$$\Delta t = \frac{1}{ND_{max}} \quad (3.23)$$

donde N es el número de agregados en ese instante. Con el factor $1/N$ conseguimos que el tiempo avance una unidad cuando se ha pasado por todos y cada uno de los agregados y con el factor $1/D_{max}$ evitamos que el proceso de agregación se acelere en los estadios finales: al principio de la simulación, el coeficiente de difusión máximo corresponde al de una partícula individual (monómero), pero al ir progresando la agregación todos los monómeros terminan por coagular formando especies de mayor tamaño, y D_{max} corresponderá al agregado más rápido del sistema. Por tanto, el tiempo debe estar normalizado por este factor para tener en cuenta que el tiempo que tarda un agregado en recorrer un salto de longitud es mayor que el que tarda un monómero [23, 34, 95, 15, 97].

Este mecanismo de movimiento permite reducir el tiempo de simulación en estadios avanzados del proceso de la coagulación, donde han desaparecido las especies de menor tamaño: el test de movimiento se acepta más veces y como consecuencia se producen más colisiones.

Longitud del salto

Una vez decidido que un agregado se va a mover, simplemente se genera una dirección aleatoria en el plano y se desplaza toda la estructura en esa dirección rígidamente. La longitud del salto, como ya se ha comentado, es fija para todos los agregados y para toda la simulación, pero ¿cual es la longitud adecuada?.

En la escala de tiempo difusiva la resolución espacial no puede ser menor que la distancia que una partícula Browniana recorre durante un tiempo igual a la escala de tiempo difusiva $\tau_D \gg M/\gamma$. El promedio sobre la colectividad de esta distancia, la *escala de longitud difusiva* l_D puede deducirse fácilmente

de la expresión (1.62) del capítulo primero [44]

$$\vec{p}(t) = \vec{p}(0)e^{-\gamma t/M} + \int_0^t dt' \vec{f}(t')e^{-\gamma(t-t')/M}$$

Promediando esta igualdad y usando (1.60)

$$\langle \vec{p}(t) \rangle = \vec{p}(0)e^{-\gamma t/M} + \int_0^t dt' \langle \vec{f}(t') \rangle e^{-\gamma(t-t')/M} = \vec{p}(0)e^{-\gamma t/M} \quad (3.24)$$

luego

$$l_D = \int_0^\infty dt \frac{|\langle \vec{p}(t) \rangle|}{M} = \frac{|\vec{p}(0)|}{\gamma} \quad (3.25)$$

Un valor típico para $|\vec{p}(0)|$ viene dado por el teorema de equipartición de la energía,

$$|\vec{p}(0)| \approx \sqrt{\langle |\vec{p}(t)|^2 \rangle} = \sqrt{2Mk_B T} \quad (3.26)$$

Así, una estimación para la escala de longitud difusiva es

$$l_D \approx \sqrt{2Mk_B T}/\gamma = \sqrt{2Mk_B T}/(6\pi\eta_0 R_0) \quad (3.27)$$

donde R_0 es el radio de la partícula Browniana. Asignando valores típicos de temperatura, viscosidad y masa se llega a que

$$\frac{l_D}{R_0} \approx 10^{-4} - 10^{-3} \quad (3.28)$$

l_D nos proporciona el mínimo valor del salto para el que podemos asegurar que estamos en el régimen difusivo. Sin embargo, en nuestras simulaciones necesitamos un valor de paso bastante más grande que l_D con el fin de que los procesos no demoren un tiempo excesivo. Por otra parte, debemos tener especial precaución si elegimos un paso demasiado grande, ya que puede ocurrir que las partículas salten por encima de las otras sin coagular. Teniendo en cuenta estos factores se encontró que una longitud de paso adecuada era $l \approx 0,5R_0$.

Elección del coeficiente de difusión

En ausencia de interacciones hidrodinámicas, el coeficiente de difusión de un agregado no se ve afectado por la presencia de otro cercano a él. Si suponemos

además que los agregados formados poseen simetría circular, el coeficiente de difusión traslacional D es el único que aparece en la función densidad de probabilidad.

Para realizar las simulaciones es importante determinar la dependencia de D con el tamaño y la forma del agregado. En este trabajo se ha supuesto que el valor del coeficiente de difusión de los agregados se puede obtener a partir de la ley de Stokes para partículas esféricas:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \sim \frac{1}{R} \quad (3.29)$$

donde ahora R representa el radio característico del agregado, que en nuestro caso será el radio de giro (ecuación (1.23)). Si consideramos el carácter fractal de la estructura de los agregados se tiene que $s \propto R_g^{D_F}$, donde s , R_g y D_F son el tamaño, radio de giro y dimensión fractal del agregado respectivamente. Entonces

$$D \sim s^\gamma \sim s^{-1/D_F} \quad (3.30)$$

Es decir, si se acepta la ecuación de Einstein-Stokes para el caso de los agregados al igual que para las partículas individuales, el exponente difusivo es $\gamma = -1/D_F$.

Aunque las ecuaciones (3.29) y (3.30) son formalmente equivalentes para el caso de agregación coloidal fractal, en las simulaciones de este trabajo hemos decidido tomar la primera de ambas. Los motivos de esta elección son

- La expresión (3.30) necesita suponer un valor de la dimensión fractal a priori (y que en general no es conocido hasta que no se realizan varias simulaciones) que no requiere ser conocido en (3.29).
- En (3.30) no se tiene en cuenta que agregados con un mismo número de partículas pueden tener distinto radio de giro y por tanto moverse de forma distinta.

Finalmente, haciendo uso de que el radio de giro de una partícula esférica es $R_g^2 = \frac{3}{5}R^2$:

$$D = \sqrt{\frac{3}{5}} \frac{k_B T}{6\pi\eta R_g} \sim \frac{1}{R_g} \quad (3.31)$$

Nótese que el coeficiente que acompaña al radio de giro no es esencial ya que el movimiento de un agregado sólo depende de la razón entre su coeficiente de difusión y D_{max} .

3.3.2. Colisiones entre agregados: coagulación

Cuando un agregado es movido un paso de longitud en una dirección determinada, puede ocurrir que una o varias de sus partículas solapen a uno o varios agregados. Cuando esto ocurre, decimos que ha tenido lugar un choque entre los agregados. El test de solape se ha realizado en tres fases:

1. *Test de los centros de masa:* Determinamos la distancia entre los centros de masa de los dos agregados $d_{CM1,CM2}$. Si esta distancia es mayor o igual que la suma de los radios máximos r_1^{max} y r_2^{max} de los dos agregados

$$d_{CM1,CM2} \geq r_1^{max} + r_2^{max}$$

entonces es imposible que tenga lugar un solape entre estos dos agregados.

2. *Test de solape de partículas:* Por el contrario, si ocurre que la distancia entre centros de masas es menor que la suma de los radios máximos,

$$d_{CM1,CM2} < r_1^{max} + r_2^{max}$$

puede que alguna de las ramas de un agregado haya invadido la superficie del otro. Es necesario entonces realizar un test de solape partícula por partícula. Para ello recorreremos cada una de las partículas del primer agregado y comparamos la distancia entre sus centros d_{ij} con la suma de sus radios R_i y R_j . Si para algún par de partículas se tiene que

$$d_{ij} < R_i + R_j$$

es seguro que estas dos partículas han colisionado.

3. *Selección del enlace*: De todos los pares de partículas solapadas elegimos el par que se encuentra más solapado, es decir aquel para el que d_{ij} es mínima.

El nuevo agregado formado continuará su movimiento en el siguiente paso de tiempo.

El test de solapamiento arriba descrito presenta un gran inconveniente: es extremadamente lento cuando se aumenta el número de partículas del sistema. Si el número de agregados del sistema en un instante determinado es N , el número de veces que se repite la fase 1 en cada paso de tiempo es proporcional a N^2 , todo ello sin tener en cuenta que la fase 2 también puede realizarse en algunos casos. Este efecto dispara el tiempo de simulación cuando el número de partículas asciende a algunos miles. La solución a este problema es dividir la caja en *zonas*, de forma que la fase 1 se realiza únicamente en las zonas que intersectan las partículas del agregado movido, acelerándose el tiempo de simulación significativamente.

Si el número de zonas es grande, entonces el número de partículas por zona será pequeño y la simulación será rápida inicialmente. Sin embargo, cuando se formen agregados de mayor tamaño, éstos intersectarán varias zonas a la vez, con lo cual se ralentizará la simulación. Por el contrario, si el número de zonas es pequeño, habrá muchas partículas por zona y el proceso irá más lento en los estadios iniciales. Por lo tanto, para la selección del número óptimo de zonas, hay que llegar a un compromiso entre estos dos efectos.

Implementación de los regímenes DLCA y RLCA

En el capítulo 1 explicamos la diferencia existente entre el régimen de agregación controlado por difusión (DLCA) y el controlado por reacción (RLCA). En el primero no existía interacción entre las partículas y el movimiento era puramente Browniano. En RLCA, sin embargo, la barrera de interacción repulsiva entre las partículas influía en el movimiento Browniano de éstas, impidiendo el acercamiento mutuo y la posterior colisión.

Generalmente, en el régimen RLCA la interacción repulsiva entre partículas coloidales es de muy corto alcance. Partiendo de esta hipótesis, es posible reem-

plazar el efecto de la barrera de potencial por una probabilidad de coagulación P , de modo que sólo serán aceptadas las colisiones entre partículas con probabilidad P [34, 95, 97]. Cuanto más alta sea la barrera, más difícil será que una partícula Browniana tenga la suficiente energía cinética para saltarla y menor será la probabilidad de agregación. Por el contrario, cuando la barrera de energía sea muy baja, P será próxima a 1 y todos los choques serán aceptados. Este último límite se corresponde con el régimen de agregación controlada por difusión.

Con este modelo de simulación, el movimiento de las partículas será Browniano tanto en DLCA y RLCA. El efecto de las interacciones para el régimen RLCA sólo se tendrá en cuenta cuando los agregados entren en contacto a través de una colisión. Así pues, después de un choque el algoritmo realiza los siguientes cálculos:

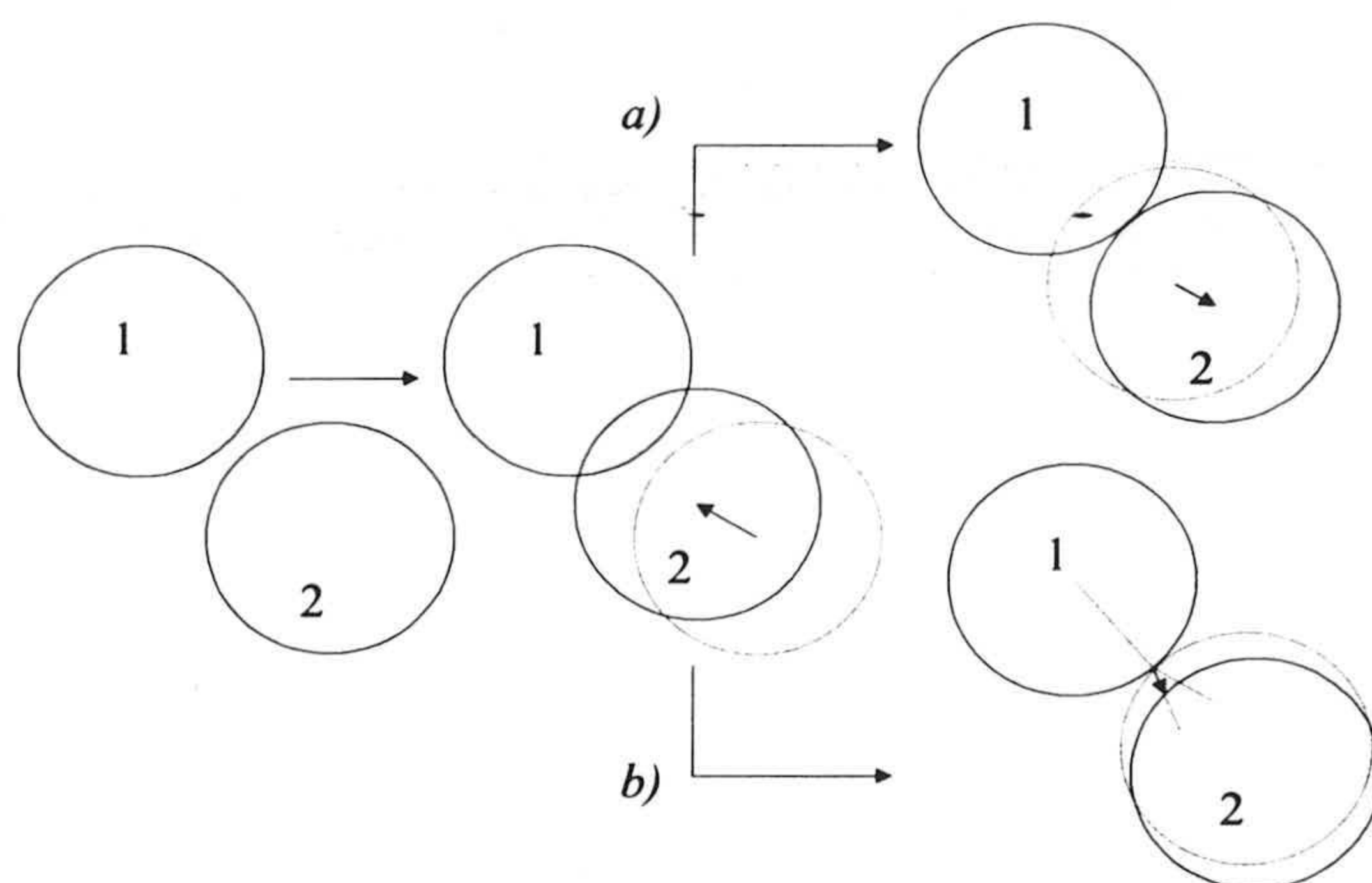


Figura 3.3: Cuando dos partículas coloidales se solapan tras el movimiento de un agregado se interpreta que ha ocurrido una colisión. La posición del agregado movido se corrige en la dirección del paso hasta que las partículas involucradas en el choque quedan en contacto. Si la agregación es aceptada el algoritmo finaliza aquí (a). Sin embargo, si no hay agregación el agregado se mueve la porción de paso restante en la dirección determinada por la reflexión (b).

4. *Test de agregación:* Cuando el régimen de agregación es RLCA es necesario comprobar si las dos partículas más solapadas formarán un enlace. Para ello se genera un número aleatorio ξ uniformemente distribuido en $[0, 1]$. Si $\xi \leq P$ entonces la agregación es aceptada. En caso contrario interpretamos que la partícula no ha superado la barrera de potencial repulsiva.

5. *Contacto/reflexión:* En el caso de que la agregación sea aceptada, se pasa a corregir la posición del agregado movido en la misma dirección de movimiento hasta que las partículas más solapadas se toquen superficialmente. Si la agregación no es aceptada entonces el agregado movido recorre la porción de longitud de solape en la dirección de reflexión, como si se tratara de un choque elástico entre esferas rígidas (figura 3.3). En este último caso se comprueba si la reflexión del agregado ha producido un nuevo solapamiento con cualquier otro par de partículas y se repite el proceso desde el punto 2. Además, los puntos 1-5 se volverán realizar con todos los posibles agregados solapados por el agregado movido.

Mediante este procedimiento las partículas se mueven y coagulan entre sí formando estructuras ramificadas (agregados) con una clara naturaleza fractal, como se aprecia en la figura 3.4.

Condiciones de contorno periódicas

Tanto para mover un agregado como para comprobar todos los posibles contactos con otros se ha de tener especial precaución con las condiciones de contorno periódicas. Por ejemplo, puede ocurrir que un agregado este muy lejos de otro dentro de la caja, pero muy cerca de alguna de sus imágenes en las réplicas que rodean la caja. Por esa razón es necesario definir una nueva distancia d' .

Si el sistema es una caja cuadrada de lado L cuyos lados están dirigidos en el eje x y y respectivamente, entonces cada vector de posición \vec{r} de una partícula cumplirá $0 \leq r_i \leq L$. Además, cada partícula tendrá un conjunto de imágenes

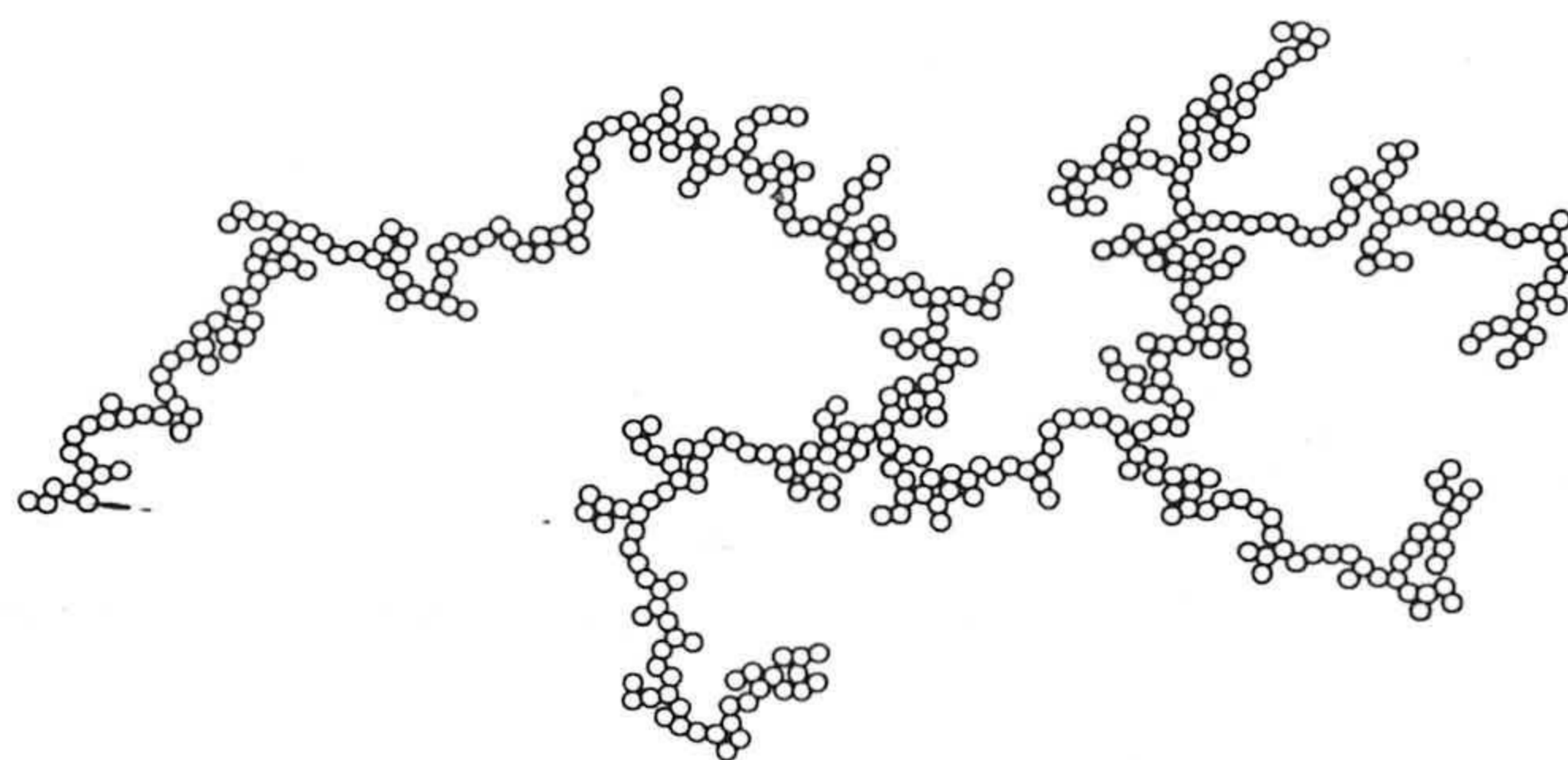


Figura 3.4: Agregado típico obtenido a partir de una simulación de la agregación.

en diferentes réplicas de la caja. La posición \vec{r}' de las imágenes de la partícula en las cajas adyacentes a la caja original serán

$$(r'_x, r'_y) = (r_x \pm L, r_y \pm L)$$

La distancia verdadera d' entre dos puntos A y B que deberemos considerar en la simulación para realizar los test de solape no es más que:

$$d = \min_{\alpha} \sqrt{(r_x(A) - r_x(B) + \alpha L)^2 + (r_y(A) - r_y(B) + \alpha L)^2} \quad (3.32)$$

donde $\alpha \in \{-1, 0, 1\}$. Mediante esta definición de distancia evitamos los problemas que aparecen cuando hay agregados cerca de alguno de los bordes de la caja.

Algoritmo de simulación

El algoritmo de simulación ha sido escrito en C++. Con la programación orientada a objetos es posible implementar algoritmos fáciles de interpretar y de reestructurar. Así, para realizar cualquier cambio al programa, no hay que modificar el código en muchos sitios, sino solamente en las funciones u objetos involucrados. En la figura 3.5 se muestra el diagrama de flujo asociado a las simulaciones.

Las imágenes 3.6, 3.7 y 3.8 ilustran los resultados de un proceso de agregación en condiciones de alta fracción superficial de partículas ($\varphi = 0,063$).

3.4. Simulaciones con un potencial de interacción

Hemos visto que una forma de simular el efecto de un potencial de interacción entre partículas con forma de barrera repulsiva era reemplazar dicha barrera por una probabilidad de agregación equivalente P . Sin embargo, ¿qué ocurre cuando la barrera no es de corto alcance? En este caso, el movimiento de un agregado en un determinado instante de tiempo estará afectado por la fuerza determinista que actúa en ese momento sobre él. Dicho de otra forma, el movimiento de un

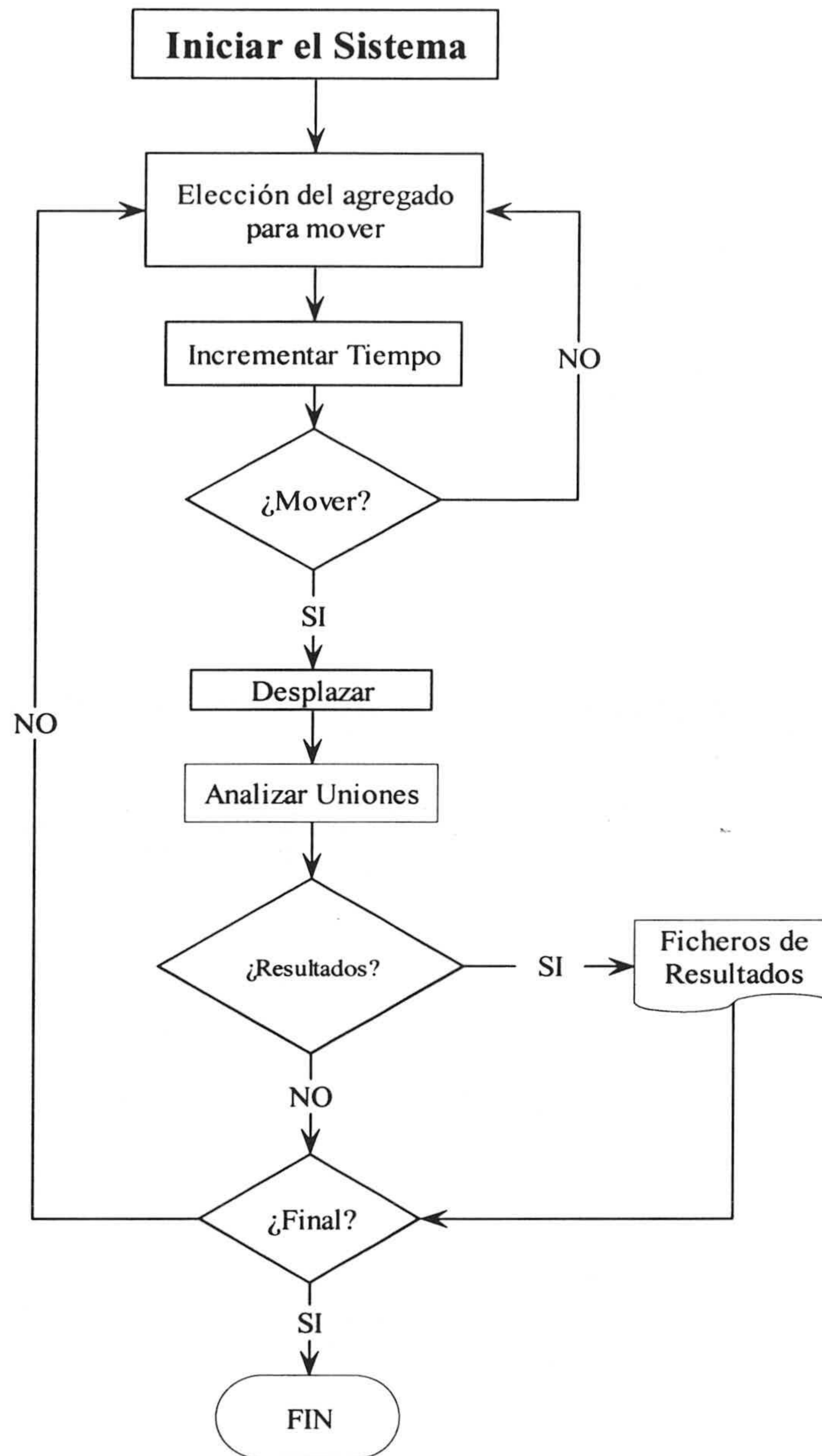


Figura 3.5: Diagrama de flujo del programa utilizado en la simulación de la agregación coloidal.

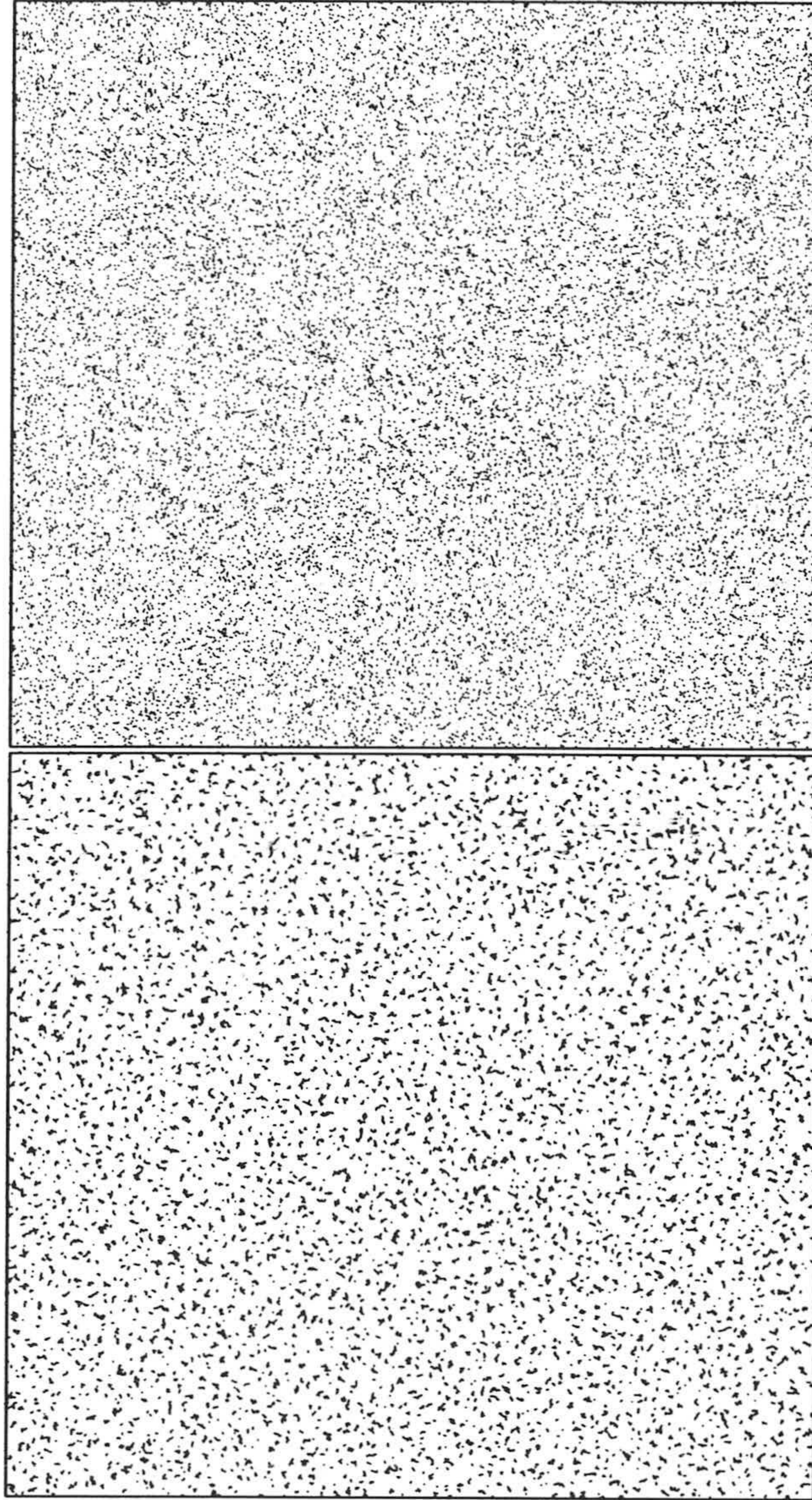


Figura 3.6: Imágen superior: $t = 3$; imágen inferior: $t = 781$.

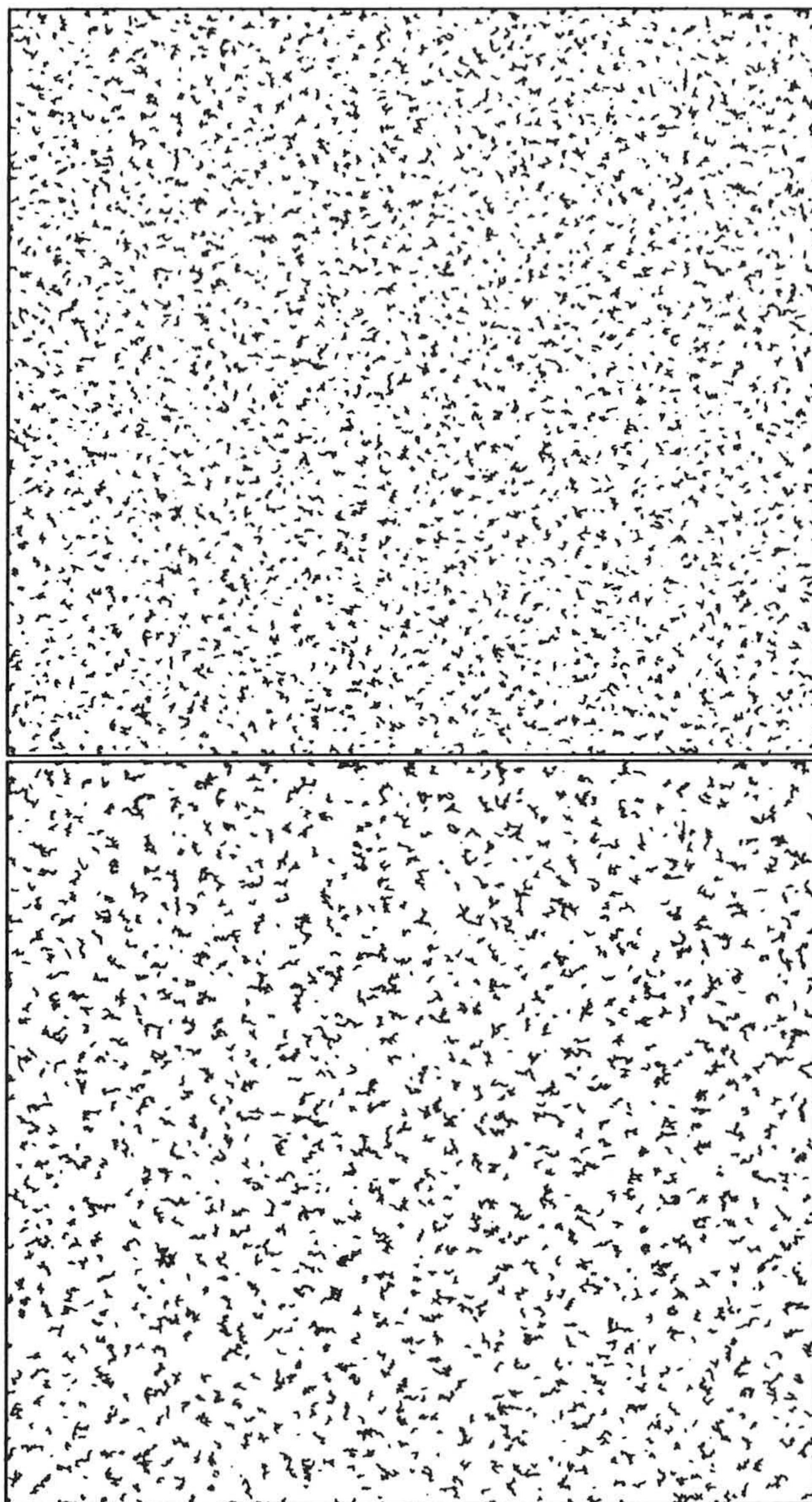


Figura 3.7: Imágen superior: $t = 1935$; imágen inferior: $t = 5506$.

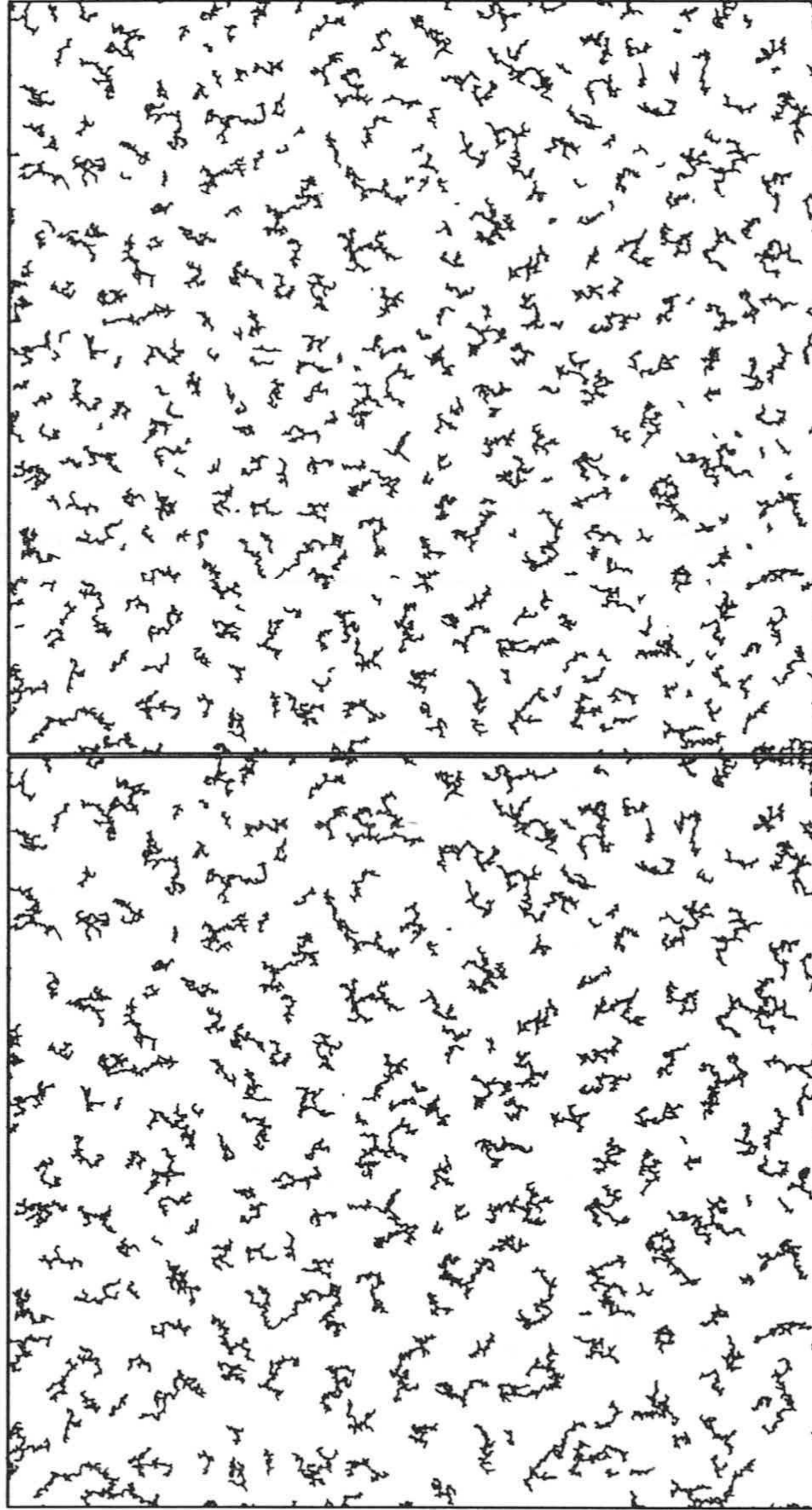


Figura 3.8: Imágen superior: $t = 27813$; imágen inferior: $t = 76347$.

agregado ya no será puramente aleatorio, sino que poseerá una componente determinista que, en promedio, le hará moverse en una cierta dirección. En la figura 3.9 aparece un ejemplo típico de este tipo de interacción partícula-partícula. Cuando las partículas se encuentran suficientemente alejadas, el desplazamiento determinista será despreciable. Cerca de la barrera la fuerza repulsiva es de mayor intensidad y por tanto el desplazamiento es considerablemente más grande. Si las partículas logran superar esta barrera, entonces las fuerzas atractivas producirán la agregación de las dos partículas. Si suponemos que se verifica el principio de superposición, entonces el potencial de interacción que siente un agregado será la superposición de las interacciones de las partículas que lo constituyen con las partículas pertenecientes a los agregados que le rodean.

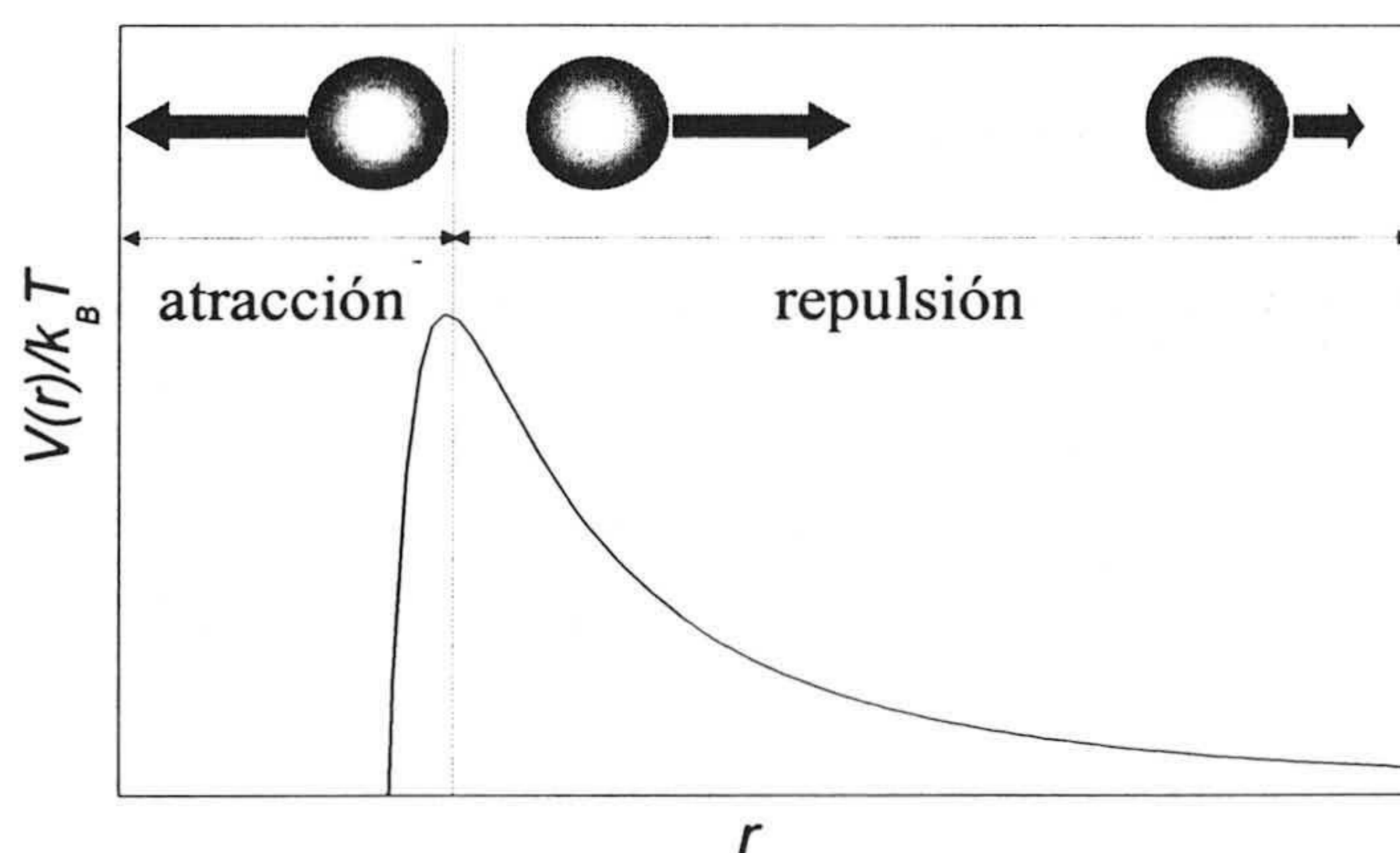


Figura 3.9: Ejemplo de un potencial de interacción típico entre dos partículas. La fuerza entre ambas partículas será repulsiva o atractiva dependiendo de sus posiciones relativas.

No sólo el movimiento de los agregados será diferente por el efecto del potencial, sino que además, debido al alcance no nulo, ya no será posible sustituir la barrera repulsiva por una probabilidad de agregación efectiva. Todas estas nuevas complejidades que surgen cuando se introduce un potencial de interacción realista entre partículas hacen que los procedimientos descritos anteriormente

en lo que respecta al movimiento de los agregados ya no puedan ser aplicados en parte. Es necesario diseñar, por tanto, un nuevo algoritmo de simulación.

En presencia de fuerzas de interacción, la probabilidad de que un agregado se mueva de \vec{r}_0 a \vec{r} ya no vendrá dada por la expresión (3.19), sino por

$$\begin{aligned}
 P(\vec{r}, t) &= \frac{1}{4\pi D\Delta t} e^{-|\vec{r}-\vec{r}_0-\vec{F}t/\gamma|^2/(4D\Delta t)} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi(2D\Delta t)}} e^{-\frac{1}{2}(x-x_0-F_x\Delta t/\gamma)^2/(2D\Delta t)} \\
 &\times \frac{1}{\sqrt{2\pi(2D\Delta t)}} e^{-\frac{1}{2}(y-y_0-F_y\Delta t/\gamma)^2/(2D\Delta t)}
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

donde recuérdese que $1/\gamma = D/(k_B T)$. La fuerza \vec{F} es la resultante de todas las fuerzas deterministas que actúan sobre la partícula o agregado en ese instante de tiempo.

Aunque el método de simulación también está basado en la dinámica Browniana, ahora el mecanismo de movimiento de los agregados debe realizarse de forma distinta. Antes suponíamos que no existía ningún potencial de interacción y los agregados se movían siempre una misma distancia constante, pero con una probabilidad que dependía del coeficiente de difusión. Ahora, sin embargo, no es el desplazamiento lo que consideraremos constante, sino el paso de tiempo Δt . El desplazamiento relativo del agregado con un radio de giro R_g en la dirección x en ese paso de tiempo, $x - x_0$, vendrá dado por la distribución gaussiana con media $\mu = F_x\Delta t/\gamma = F_x\Delta t/(6\pi\eta R_g)$ y varianza $\sigma^2 = 2D\Delta t = k_B T\Delta t/(3\pi\eta R_g)$, e igualmente para el desplazamiento en la dirección y . La obtención de números aleatorios Gaussianos a partir de números aleatorios distribuidos uniformemente en $[0, 1]$ es, afortunadamente, una tarea sencilla. Mediante el método de Box-Muller se puede demostrar que si ξ_1 y ξ_2 están distribuidos uniformemente en $[0, 1]$, entonces

$$\begin{aligned}
 \chi_1 &= \mu + \sigma\sqrt{-2\ln\xi_1}\cos(2\pi\xi_2) \\
 \chi_2 &= \mu + \sigma\sqrt{-2\ln\xi_1}\sin(2\pi\xi_2)
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

son dos números aleatorios Gaussianos con media μ y varianza σ^2 [99]. Si bien con cualquiera de las dos fórmulas ya se obtiene lo que buscamos, los mejores

resultados se consiguen empleando ambas alternativamente. En la figura 3.10 se muestra una prueba preliminar de procedimiento que se empleará posteriormente en las simulaciones. Efectivamente, la distribución de puntos generada a partir de (3.34) se ajusta perfectamente a una Gaussiana bidimensional.

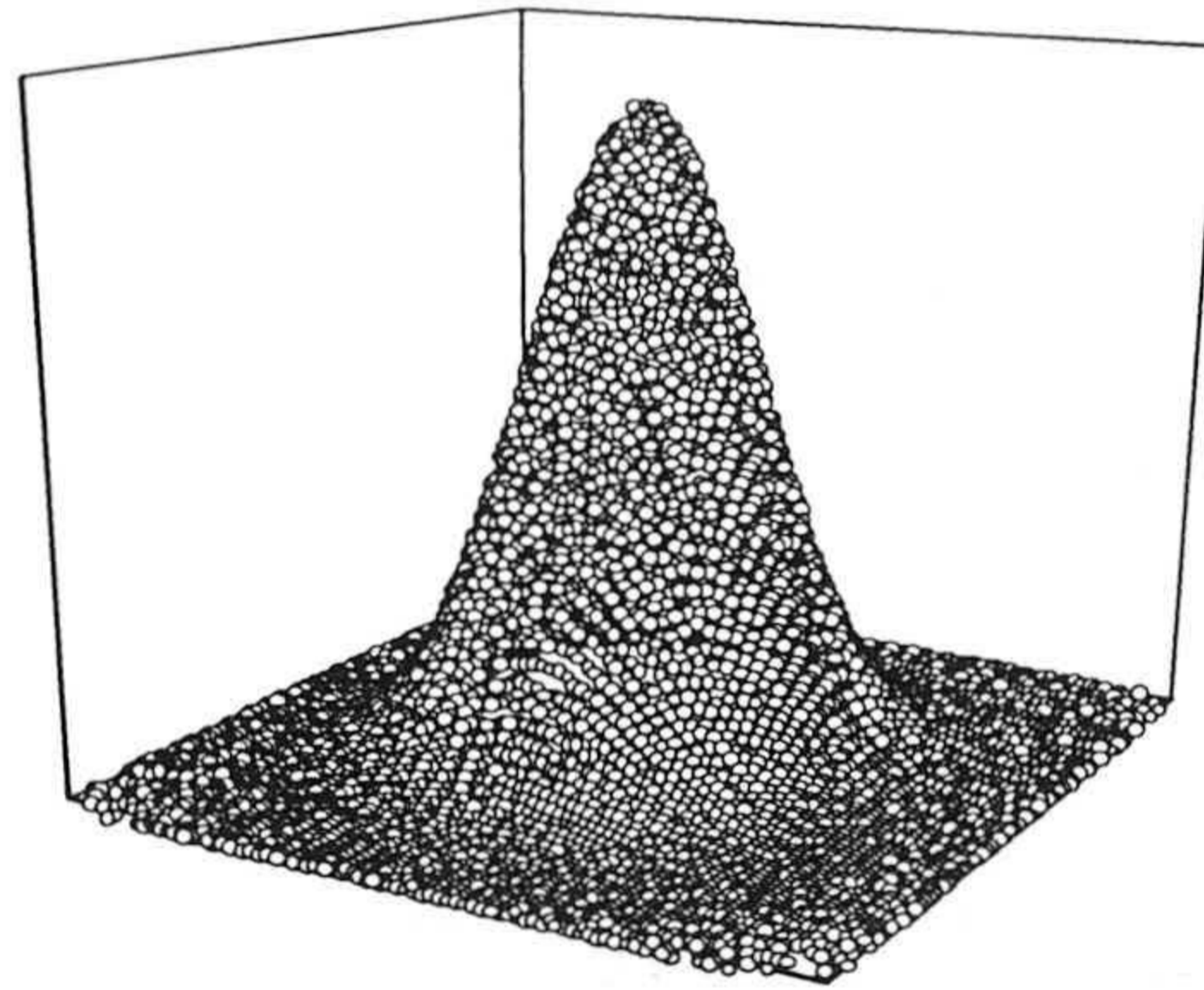


Figura 3.10: Distribución Gaussiana generada mediante las expresiones (3.34).

El paso de tiempo Δt debe ser elegido adecuadamente, de forma que se cumplan las siguientes condiciones:

1.: Debe ser mayor que $\tau_D \approx 10^{-9}$ para asegurarnos de que estamos en el régimen difusivo y que por tanto el momento de la partícula está en equilibrio con el medio.

2.: Ya que la ecuación (3.33) es la solución de la ecuación de Fokker-Planck (1.81) para una fuerza constante y uniforme, es necesario que Δt sea lo suficientemente pequeño como para que la variación de la fuerza antes y después del desplazamiento sea despreciable.

3.: Este algoritmo presenta el inconveniente de que el tiempo de

duración de las simulaciones es mucho más largo que el correspondiente a las simulaciones sin potencial de interacción, sobre todo para barreras repulsivas altas y elevado número de partículas. Con el propósito de minimizar el tiempo de computación, es preferible escoger un paso de tiempo lo más alto posible para acelerar el movimiento de los agregados, siempre y cuando las dos condiciones anteriores se verifiquen.

Dejando de lado el problema del largo tiempo de simulación, este procedimiento presenta grandes ventajas. De entrada, no es necesario introducir ninguna probabilidad de agregación ya que la coagulación ocurre cuando una partícula rebasa la barrera repulsiva y choca con otra. Además, es posible simular procesos de agregación coloidal más realistas en diferentes condiciones (campos de fuerza externos, interacciones entre partículas...) y sea cual sea la forma del potencial de interacción. Por último, tanto el paso de tiempo Δt como las otras magnitudes que aparecen en la ecuación (3.33) vienen dadas con sus respectivas dimensiones. Ya no se trata, por ejemplo, de un tiempo de simulación abstracto, sino de un tiempo medido en segundos. Todo esto permite que la interpretación de los resultados y la comparación con resultados experimentales sean tareas más directas.

Nótese que en estas simulaciones únicamente se han modificado los detalles relacionados con el mecanismo de movimiento de los agregados y la probabilidad de agregación. La implementación de las condiciones de contorno periódicas, la división del recinto de simulación en zonas y la corrección de la posición de los agregados tras un choque siguen siendo iguales y se aplicarán de la misma forma.

3.4.1. Simulaciones en sistemas de partículas con interacciones monopolares eléctricas

Generalmente, el potencial de interacción entre las partículas es de corto alcance y a partir de un determinado radio de acción podemos suponer que es nulo. La distancia desde el centro de la partícula a la cual se realiza este *cut-off* dependerá de las características del potencial y del grado de precisión que

busquemos en el algoritmo. El problema surge cuando las fuerzas entre partículas son de largo alcance, ya que entonces la anterior aproximación es completamente errónea e introduce graves perturbaciones en la evolución dinámica del sistema, así como en las propiedades estacionarias en los casos en los que se estudie la estabilidad coloidal. Éste es el caso la fuerza de Coulomb ejercida sobre la partícula i por j :

$$F_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} q_i q_j \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \quad (3.35)$$

donde q_i y q_j son las cargas de las partículas, $\vec{r}_{ij} \equiv \vec{r}_i - \vec{r}_j$ el vector que va de la partícula j a la i y ϵ_r la constante dieléctrica relativa del medio.

Esta fuerza de interacción decae tan lentamente que la cola del potencial supera las dimensiones del recinto de simulación y por tanto es imposible definir una distancia de *cut-off* razonablemente pequeña. Teóricamente, siempre es posible implementar una simulación eligiendo un recinto de tamaño lo suficientemente grande como para que la cola decaiga a una distancia de corte igual al tamaño de la caja, pero en la práctica esto es totalmente inviable ya que sería necesario un número de partículas desorbitado, con el elevado coste en tiempo de computación que ello conlleva.

Una alternativa a este problema es suponer la existencia de condiciones de contorno periódicas. En este caso la longitud de la caja, L , ya no tiene porqué ser grande. No obstante, ahora la fuerza que siente la partícula i debido a la partícula j debe incluir a su vez a todas las imágenes de la partícula j en las sucesivas celdas periódicas que rodean al recinto original:

$$\vec{F}_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} q_i q_j \sum_{\text{celdas}} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \quad (3.36)$$

Debido al largo alcance de la fuerza, el efecto que tienen las imágenes periódicas de la partícula j no es en absoluto despreciable y deben por tanto ser consideradas en el cálculo. Definiendo las distancias adimensionales $\xi = (x_i - x_j)/L$ y $\eta = (y_i - y_j)/L$, podemos escribir que la fuerza que siente la partícula i debido a la j es

$$\begin{aligned} F_x &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{L^2} X(\xi, \eta) \\ F_y &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{L^2} Y(\xi, \eta) \end{aligned} \quad (3.37)$$

donde

$$\begin{aligned} X(\xi, \eta) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{\xi + l}{[(\xi + l)^2 + (\eta + m)^2]^{3/2}} \\ Y(\xi, \eta) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{\eta + m}{[(\xi + l)^2 + (\eta + m)^2]^{3/2}} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Las dos sumas anteriores presentan el gran inconveniente de ser lentamente convergentes en algunos casos, siendo necesarios muchos términos para obtener una buena estimación de la fuerza. Por este motivo, no es posible implementarlas directamente en el algoritmo de simulación. Normalmente, en la literatura estas sumas se suelen reemplazar por otras equivalentes que convergen más rápido. Uno de las técnicas más utilizadas es el método de Ewald, en la que se requieren de 100 a 200 términos para evaluar las componentes de la fuerza [100]. En otros tratamientos matemáticos, como el desarrollado por J. Lekner [101], las sumas se sustituyen por otras expresadas en términos de las funciones modificadas de Bessel de orden cero, $K_0(x)$. En este artículo, el autor afirma que es suficiente con considerar los 10 términos de la serie para conseguir una precisión de uno por millón. Esta afirmación es sin embargo errónea, ya que en aquellos casos en los que el argumento de las funciones de Bessel es próximo a cero (lo cual ocurre con bastante frecuencia en cualquier simulación) aparecen divergencias que conducen a resultados absurdos.

En lugar de realizar las sumas durante el proceso simulación o de recurrir a otras series numéricas, es más conveniente calcularlas previamente y tabularlas. De esta forma, no hay más que interpolar los valores numéricos de las tablas a lo largo de la simulación para conseguir una buena estimación de la fuerza. En primer lugar, decir que no es necesario construir dos tablas, una para la suma X y otra para la Y , sino que basta con la primera gracias a la propiedad

$$Y(\xi, \eta) = X(\eta, \xi) \quad (3.39)$$

Además, aunque las variables ξ y η están en el intervalo $[-1, 1]$, es posible y muy conveniente para realizar la tabulación reducir este intervalo a $[0, 0,5]$

teniendo en cuenta las propiedades:

$$\begin{aligned}
 X(-\xi, \eta) &= -X(\xi, \eta) \\
 X(\xi, -\eta) &= X(\xi, \eta) \\
 X(\xi \pm 1, \eta) &= X(\xi, \eta) \\
 X(\xi, \eta \pm 1) &= X(\xi, \eta) \\
 X(0, \eta) &= X(0,5, \eta) = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.40}$$

Finalmente, si el potencial de interacción posee un término de corto alcance y otro monopolar, siempre es posible definir un *cut-off* para el cálculo de la fuerza de corto alcance, mientras que la interacción monopolar se deduce a partir de las sumas tabuladas. Pese al gran ahorro en tiempo CPU que se consigue con este procedimiento, el hecho de que cada partícula del sistema interactúe con todas y cada una de las restantes obliga a reducir el número total de partículas de las simulaciones, con el consiguiente empeoramiento en la estadística de los resultados cinéticos y estructurales.

3.5. Construcción de los diagramas de Voronoi

Como se ha estudiado en el capítulo 2, la información topológica de la agregación coloidal es extraída a partir de los diagramas de Voronoi. En esta sección describimos brevemente el método seguido para la construcción de los diagramas de Voronoi y obtención de las magnitudes estadísticas de las celdas.

El procedimiento consta de los siguientes pasos:

- Para distintos tiempos, el algoritmo de simulación de la agregación imprime en un fichero la posición de todos y cada uno de los centros de masa de los agregados que se encuentran dentro de la caja. Este fichero es el punto de partida del tratamiento topológico de la agregación.
- *Ampliación del sistema: algoritmo maxt*. Las simulaciones han sido realizadas bajo condiciones de contorno periódicas, las cuales queremos que también se verifiquen en nuestro diagrama de Voronoi. Imponiendo estas condiciones también evitamos la pérdida de las celdas asociadas a los

agregados cercanos al borde de la caja. Por este motivo es necesario, antes de construir el diagrama de Voronoi, ampliar el tamaño de la caja con el fin de incluir las imágenes de los agregados próximos a los bordes. De esta forma completamos las celdas que intersectan los lados del recinto y convertimos al diagrama en un sistema de celdas cerrado.

- *Construcción del diagrama de triangulación de Delaunay: algoritmo qhull.* El fichero con el conjunto ampliado de centros de masa se triangula, uniendo cada punto con sus vecinos próximos. El resultado es un fichero con todos y cada uno de los triángulos que constituyen el diagrama de triangulación.
- *Construcción del diagrama de Voronoi y obtención de datos estadísticos: algoritmo Voronoi.* Con el diagrama de Delaunay y los datos de las posiciones de los centros de masa se obtienen los circuncentros de los triángulos (vértices de las celdas). Los circuncentros son unidos entre sí adecuadamente para formar las celdas del diagrama de Voronoi (diagrama dual de la triangulación de Delaunay). El algoritmo guarda la información del número de lados y área de cada celda, así como de las celdas vecinas. La estadística de estos datos nos da finalmente toda la información topológica.

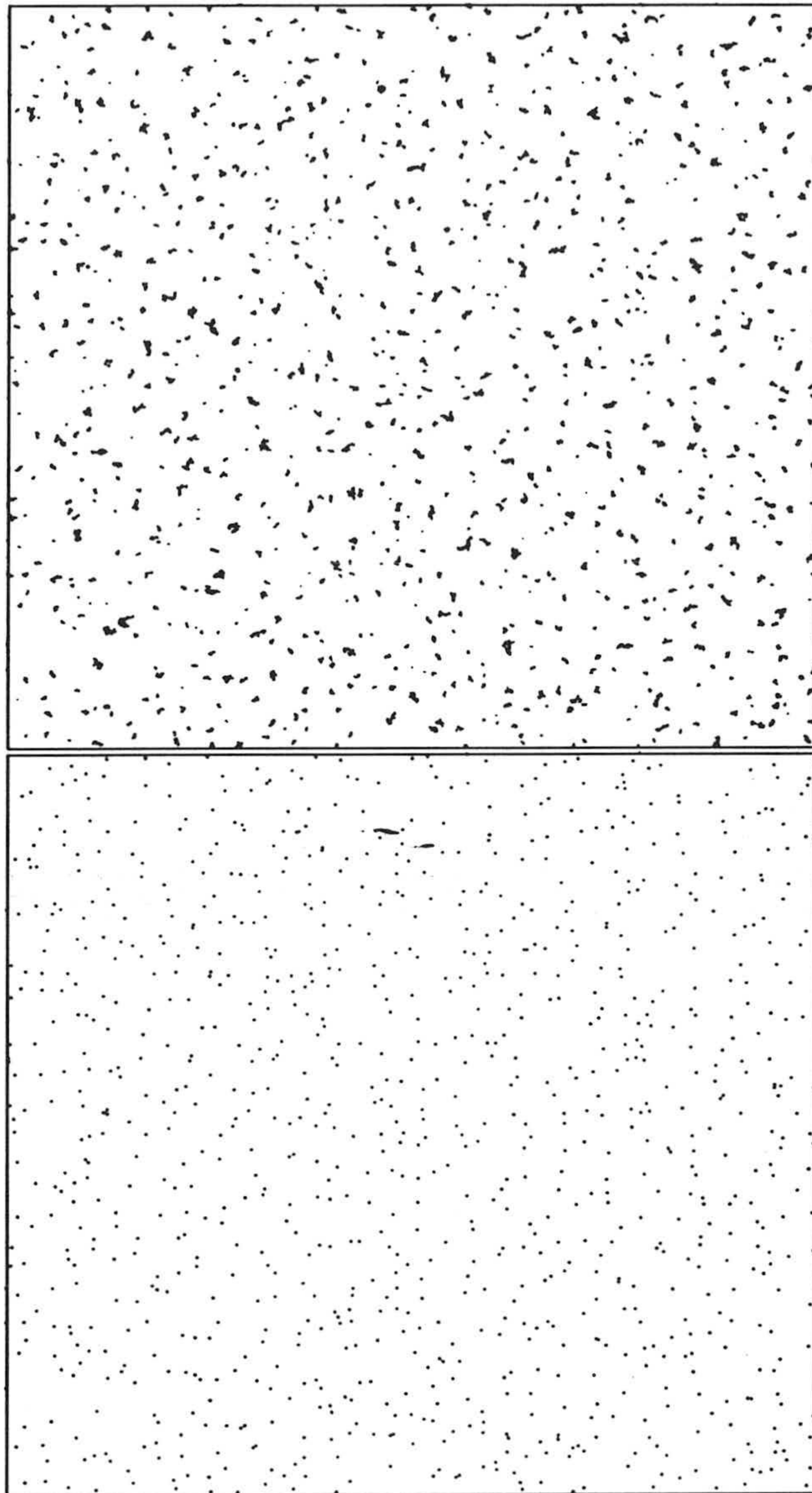


Figura 3.11: La figura superior corresponde a un conjunto de 1000 agregados a un tiempo intermedio en una simulación. La inferior muestra los centros de masa de estos agregados: este es el punto de partida de la construcción de Voronoi.

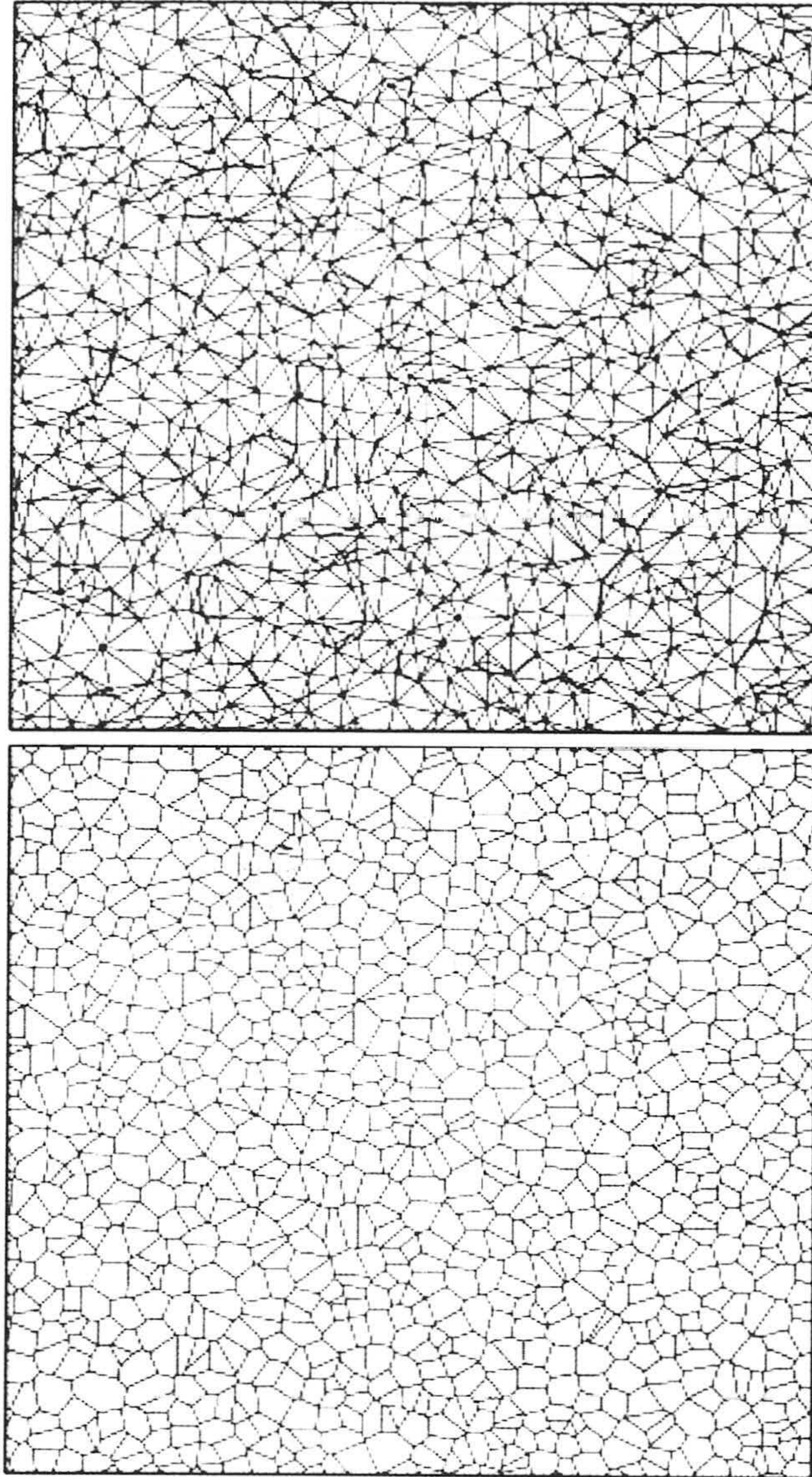


Figura 3.12: De la triangulación de Delaunay (figura superior) se obtiene el diagrama dual, el diagrama de Voronoi (figura inferior). Todas las propiedades topológicas se extraen de este último diagrama.

3.6. Resolución estocástica de la ecuación de Smoluchowski

Los procesos de agregación coloidal son generalmente tratados, como antes se ha visto, usando la ecuación de Smoluchowski. Sin embargo, esta ecuación diferencial únicamente involucra los valores medios de las concentraciones de cada una de las especies y no considera posibles fluctuaciones en la población de tamaños en torno a éstos. Por este motivo es necesario un método que tenga en cuenta no solo los valores medios, sino también los momentos de orden superior.

En esta sección demostraremos que el método de simulación estocástica basado en la ecuación maestra es una herramienta ideal para el estudio de las propiedades cinéticas de la agregación coloidal.

3.6.1. La ecuación macroscópica

Sea Y una cantidad física (energía, concentración de una determinada especie, ...) cuyos posibles valores son $\{y_n\}$. Para $t = 0$ sabemos con certeza que esta magnitud vale y_0 . Si Y es de carácter Markoviano (es decir, su valor a un tiempo determinado sólo depende del valor en el instante de tiempo inmediatamente anterior), entonces la probabilidad de encontrar a Y en el estado y_n en el tiempo t , $p_n(t)$, obedece la **ecuación maestra** [?]:

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = \sum_{n'} \{W_{nn'} p_{n'}(t) - W_{n'n} p_n(t)\} \quad (3.41)$$

donde $W_{nn'}$ es la *probabilidad de transición por unidad de tiempo desde el estado n' al n* . Esta ecuación está formada por dos términos. El primero de ellos es un término de ganancia debido a transiciones desde los otros estados n' al estado n , mientras que el segundo de pérdida ya que refleja las transiciones desde el estado n a cualquier otro estado.

Si Y toma valores continuos en lugar de discretos, entonces debemos hablar de una densidad de probabilidad $P(y, t)$, que para $t = 0$ es $P(y, 0) = \delta(y - y_0)$. La ecuación maestra se escribe ahora en términos de integrales en lugar de

sumas:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int \{W(y|y')P(y', t) - W(y'|y)P(y, t)\} dy' \quad (3.42)$$

donde de nuevo $W(y|y')$ representa la probabilidad de transición por unidad de tiempo desde el estado y' al estado y .

La ecuación maestra determina la distribución de probabilidad para $t > 0$. Sin embargo, las ecuaciones macroscópicas ignoran las fluctuaciones y tratan a la variable Y como si fuera una magnitud no estocástica, con un valor y bien definido. La evolución de $y(t)$ viene entonces dada por una ecuación diferencial determinista denominada la **ecuación macroscópica**. ¿Cuál es, entonces, la conexión lógica entre la ecuación macroscópica y la ecuación maestra? Ya que la ecuación maestra determina totalmente la distribución de probabilidad, debería ser posible deducir la ecuación macroscópica como una aproximación para el caso de que las fluctuaciones sean despreciables.

En general, $P(y, t)$ será una función picuda centrada en el valor medio de la distribución, $y(t)$

$$y(t) = \langle Y \rangle_t = \int y P(y, t) dy \quad (3.43)$$

y cuya anchura nos dará la incertidumbre de este valor medio. Cuando el tiempo aumenta, el pico de la distribución se desplazará desde su posición inicial $\bar{y}(0) = y_0$ y la anchura también cambiará con el tiempo. Este movimiento determina la evolución temporal de $y(t)$ y, en consecuencia, de la ecuación macroscópica. Deduzcamos la forma de ésta última. Derivando (3.43) con respecto al tiempo y usando la ecuación maestra (3.42):

$$\begin{aligned} \frac{d\langle Y \rangle_t}{dt} &= \int y \frac{\partial P(y, t)}{\partial t} dy \\ &= \int \int y \{W(y|y')P(y', t) - W(y'|y)P(y, t)\} dy dy' \quad (3.44) \\ &= \int \int (y' - y) W(y'|y) P(y, t) dy dy' \end{aligned}$$

y definiendo $a_\nu(y)$ como

$$a_\nu(y) = \int (y' - y)^\nu W(y'|y) dy' \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (3.45)$$

se llega a que

$$\frac{d\langle y \rangle_t}{dt} = \int a_1(y) P(y, t) \equiv \langle a_1(y) \rangle_t \quad (3.46)$$

Expandiendo la función $a_1(y)$ en torno al valor medio $\langle y \rangle$ y promediando se tiene que

$$\langle a_1(y) \rangle = a_1(\langle y \rangle) + \frac{1}{2} \langle (y - \langle y \rangle)^2 \rangle a_1''(\langle y \rangle) + \dots \quad (3.47)$$

Con todo este desarrollo concluimos que en la evolución temporal del valor medio $\langle y \rangle$ dada por la ecuación (3.46), no sólo aparece este valor medio, sino también los momentos de orden superior. Es decir, la evolución de $\langle y \rangle$ no está determinada sólo por $\langle y \rangle$ en sí mismo, sino por las fluctuaciones en torno a este valor medio. La aproximación macroscópica consiste en ignorar esas fluctuaciones y quedarse únicamente con el primer término de la expansión. Con esta aproximación uno obtiene finalmente la ecuación macroscópica

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = a_1(\mathbf{y}) \quad (3.48)$$

Es obvio que para que esta aproximación sea válida es necesario que las fluctuaciones sean lo suficientemente pequeñas y que no crezcan excesivamente con el tiempo. La condición de validez de (3.48) es que el segundo término en la expansión en serie de Taylor sea despreciable,

$$\left| \frac{a_2 a_1''}{4a_1'} \right| \ll |a_1| \quad (3.49)$$

En el caso que nos ocupa, las concentraciones para cada tamaño de agregado son las variables estocásticas, y la ecuación de Smoluchowski la ecuación macroscópica que describe la evolución temporal de estas concentraciones. Según lo demostrado en este apartado es conveniente reescribir las ecuaciones en la forma de una ecuación maestra para de este modo incluir las fluctuaciones en las poblaciones de cada especie. Por tanto, en primer lugar necesitamos deducir la forma de esta ecuación maestra y en segundo lugar encontrar un método capaz de resolverla para el caso concreto de la agregación coloidal.

3.6.2. Fundamentos físicos del método estocástico para sistemas reaccionantes

En general, un proceso de agregación coloidal se puede describir mediante el siguiente esquema de reacción:



donde A_i denota un agregado de tamaño i y k_{ij} es el kernel de la reacción irreversible.

En muchos de los casos la evolución temporal del sistema puede realizarse considerando que el proceso es determinista y que tiene lugar en el continuo. Sin embargo, ya hemos visto que en algunos casos la inestabilidad de las ecuaciones para describir las fluctuaciones de los niveles de población de las distintas especies puede ser un serio inconveniente. Es más, no existen garantías de que las ecuaciones de reacción proporcionen una descripción lo suficientemente detallada de los valores medios de las poblaciones. Lo que está ocurriendo es que la evolución temporal de un sistema homogéneo es un proceso **discreto** y **estocástico** y por tanto necesitamos un método que tenga en cuenta estas propiedades. La formulación estocástica de la cinética de la agregación es una simple consecuencia de tener en cuenta el hecho de que las colisiones ocurren de una forma aleatoria.

Colisiones entre partículas

Supongamos un sistema de volumen V a temperatura constante formado por dos especies de partículas, S_1 y S_2 , que consideraremos esféricas y con radios r_1 y r_2 respectivamente. Una colisión 1-2 ocurre cuando la distancia entre los centros de las esferas es menor que $r_{12} = r_1 + r_2$. Bajo estas condiciones podemos preguntarnos cuál es el número de colisiones por unidad de tiempo que tienen lugar en ese volumen V . Para ello elegimos un par 1-2 de partículas y llamamos v_{12} a la velocidad relativa de la esfera 1 con respecto a la 2. En un pequeño paso de tiempo δt la partícula 1 barre un "volumen de colisión" $\delta V_{col} = \pi r_{12}^2 v_{12} \delta t$ (ver figura 3.13). Si la partícula 2 posee su centro dentro de ese volumen entonces ha tenido lugar una colisión 1-2 en el intervalo temporal $[t, t + \delta t]$. El procedimiento

habitual es estimar el número de partículas tipo 2 cuyo centro cae dentro de este volumen δV_{col} , dividirlo por δt y tomar el límite $\delta t \rightarrow 0$ para así obtener el ritmo de choques de una partícula 1 con las partículas 2. Sin embargo, este procedimiento tiene un problema: cuando $\delta V_{col} \rightarrow 0$ el número de partículas 2 que se encuentran en ese volumen tiende a 1 ó 0, siendo la segunda posibilidad más y más probable cuando más tendemos al límite continuo. Estrictamente hablando, no tiene sentido físico hablar del número de partículas cuyos centros caen en δV_{col} cuando el intervalo de tiempo tiende a cero.

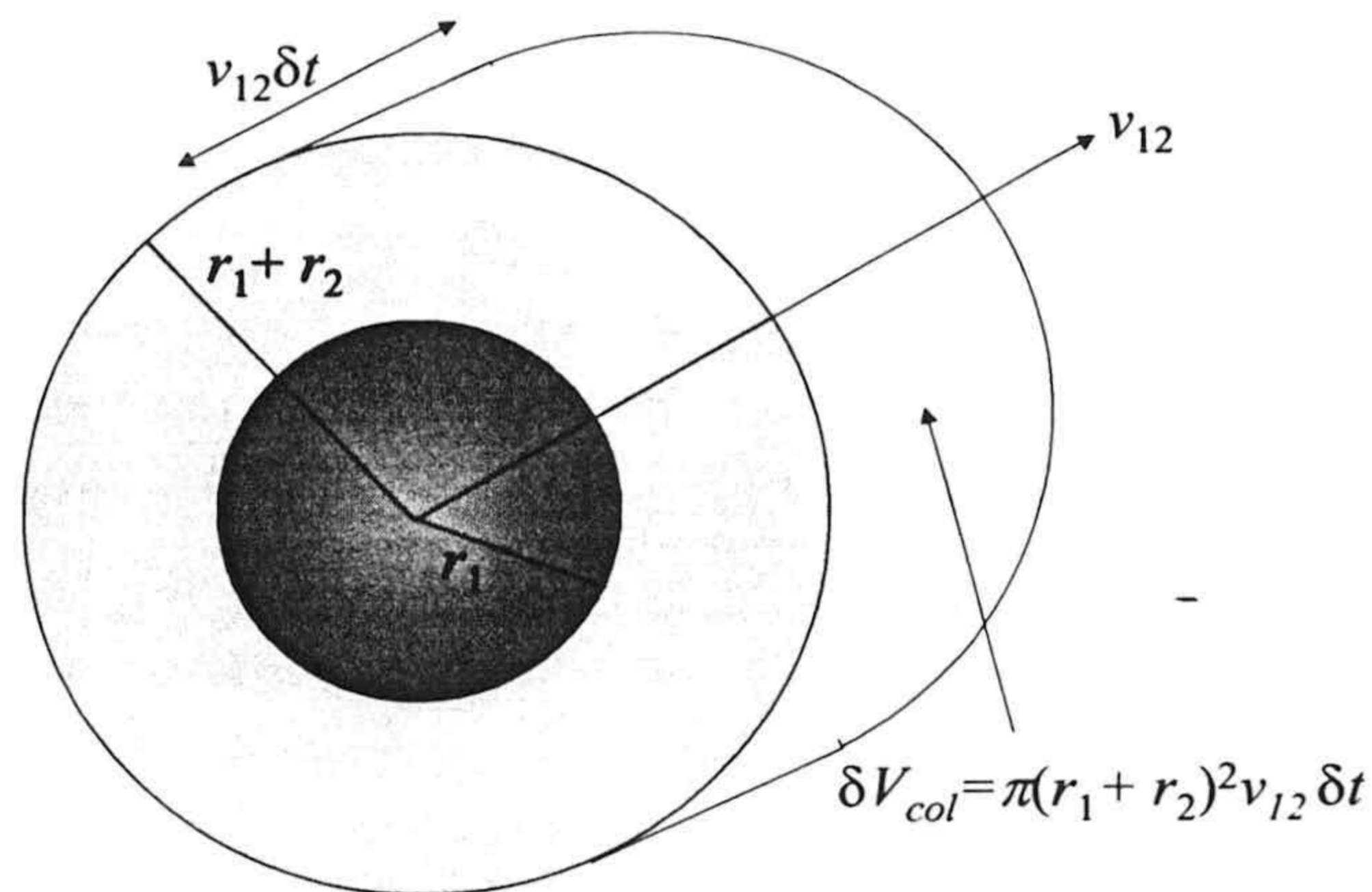


Figura 3.13: Volumen de colisión producido por el desplazamiento de la partícula de radio r_1 en un tiempo δt .

Para resolver este problema supondremos que el sistema se encuentra en equilibrio térmico y que las partículas están distribuidas aleatoria y uniformemente en el volumen V . La probabilidad de que el centro de una partícula 2 cualquiera esté en el volumen de colisión en un tiempo t vendrá dada por $\delta V_{col}/V$, y esto es cierto incluso en el límite $\delta V_{col} \rightarrow 0$. Si ahora promediamos esta razón sobre la distribución de velocidades de las partículas S_1 y S_2 tenemos que la *probabilidad promedio de que un par cualquiera de partículas 1-2 colisione en el intervalo $\delta t \rightarrow 0$* viene dada por [102]

$$\overline{\delta V_{col}/V} = \pi r_{12}^2 \overline{v_{12}} \delta t / V \quad (3.51)$$

Si en el tiempo t hay N_1 partículas de tipo 1 y N_2 de tipo 2 en el volumen V , tendremos un total de $N_1 N_2$ pares posibles, por tanto la *probabilidad de que una colisión 1-2 ocurra dentro del volumen V en el intervalo $[t, t + \delta t]$* es

$$N_1 N_2 \pi r_{12}^2 \overline{v_{12}} \delta t / V \quad (3.52)$$

Obsérvese que, aunque no podamos calcular rigurosamente el número de colisiones 1-2 en V para un tiempo infinitesimal, si podemos determinar su probabilidad. Para ello, caracterizaremos los choques en el sistema mediante la probabilidad de colisión por unidad de tiempo $N_1 N_2 \pi r_{12}^2 \overline{v_{12}} V^{-1}$

Constantes de reacción

Complicuemos un poco más el anterior esquema suponiendo que existen especies diferentes dentro del volumen V . En el caso de un proceso de agregación coloidal estas especies se corresponderán con los distintos tamaños de agregado. En analogía con la ecuación (3.51), podemos definir la constante c_{ij} de modo que $c_{ij} dt$ sea la *probabilidad media de que un par de agregados de tamaños i y j respectivamente reaccione en el intervalo temporal $[t, t + dt]$* . Ésto implica que si en el tiempo t hay N_i agregados de tamaño i y N_j agregados de tamaño j en V , entonces la *probabilidad media de que dos agregados cualesquiera del volumen reaccione a través de la reacción c_{ij} en el intervalo $[t, t + dt]$* es $N_i N_j c_{ij} dt$.

Estos argumentos son válidos siempre y cuando el sistema de partículas se encuentre "bien mezclado", es decir, cuando el número de choques de las moléculas del disolvente sea mucho mayor que los choques entre partículas y agregados.

Conexión con las constantes de reacción deterministas k_{ij}

Las constantes de reacción estocásticas c_{ij} están relacionadas con las constantes deterministas k_{ij} . Así, para el caso de $i \neq j$ tenemos que

$$k_{ij} = V c_{ij} \frac{\langle N_i N_j \rangle}{\langle N_i \rangle \langle N_j \rangle} \quad (3.53)$$

donde $\langle \cdot \rangle$ denota el promedio sobre una colectividad de sistemas idénticos. Sin embargo, en la descripción determinista no hay distinción entre el promedio

de un producto y el producto de los promedios. Por tanto, si la formulación determinista es adecuada la ecuación (3.53) se simplifica a:

$$k_{ij} = V c_{ij} \quad (3.54)$$

Nótese que se ha introducido el factor V ya que las ecuaciones diferenciales-deterministas generalmente se escriben para las concentraciones de las distintas especies en lugar de para el número total.

En el caso de que las especies reaccionantes sean la misma debemos corregir el cálculo anterior. El número total de pares distintos de agregados de tamaño i que se pueden formar no es $N_i N_i$ sino $N_i(N_i - 1)/2!$. Por tanto, la probabilidad de que la reacción $i - i$ tenga lugar durante un intervalo dt es $\frac{1}{2} N_i(N_i - 1) c_{ij} dt$. Esto conduce al siguiente resultado:

$$k_{ii} = V c_{ii} \frac{\langle N_i(N_i - 1) \rangle / 2}{\langle N_i \rangle \langle N_i \rangle} = V c_{ii} / 2 \quad (3.55)$$

3.6.3. La ecuación maestra

El método tradicional de calcular la evolución temporal estocástica de un sistema reaccionante es resolver la **ecuación maestra** del sistema. El elemento fundamental del formalismo de la ecuación maestra es la probabilidad $P(N_1, N_2, \dots, N_k; t)$, definida como la probabilidad de que en el volumen V y en el tiempo t existan N_1 agregados de tamaño 1, N_2 de tamaño 2, ... y N_k de tamaño k . Conocer esta función proporciona una caracterización completa del estado estocástico del sistema en el tiempo t . Usando esta probabilidad podemos calcular, por ejemplo, el número medio de agregados de tamaño i dentro de V en el tiempo t :

$$\langle N_i(t) \rangle = \sum_{N_1=0}^{\infty} \dots \sum_{N_k=0}^{\infty} N_i P(N_1, N_2, \dots, N_k; t) \quad (3.56)$$

La ecuación maestra es simplemente la evolución temporal de la función $P(N_1, N_2, \dots, N_k; t)$. La probabilidad en el tiempo $t + dt$ se calcula estimando el número de diferentes caminos que conducen al estado $\vec{N} \equiv (N_1, N_2, \dots, N_k)$ (contribución positiva) y el número de caminos que nos llevan del anterior estado

a otros diferentes (contribución negativa). Para el caso concreto de la agregación coloidal la ecuación maestra es [103]

$$\begin{aligned} \frac{dP(\vec{N}, t)}{dt} &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{k_{ij}}{V} [(N_i + 1)(N_j + 1 + \delta_{ij})P(\vec{N}_{ij}^+, t) - N_i(N_j - \delta_{ij})P(\vec{N}, t)] \end{aligned} \quad (3.57)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker. El vector \vec{N}_{ij}^+ hace referencia al estado que, tras una agregación entre un agregado de tamaño i y otro de tamaño j , conduce al estado $\vec{N} \equiv (N_1, N_2, \dots, N_k)$:

$$\vec{N}_{ij}^+ = \begin{cases} (\dots, N_i + 1, \dots, N_j + 1, \dots, N_{i+j} - 1, \dots) & \text{para } i \neq j \\ (\dots, N_i + 2, \dots, N_{2i} - 1, \dots) & \text{para } i = j \end{cases}$$

El primer término es de ganancia, mientras que el segundo es de pérdida. El factor $1/2$ es para tener en cuenta el caso $i = j$.

Aunque la ecuación maestra es sencilla de escribir, resolverla es algo bastante más difícil. Así, el número de problemas para los que la ecuación maestra es resoluble analíticamente es mucho menor que los que se pueden resolver mediante ecuaciones deterministas.

La función densidad de probabilidad de reacción

Dada la dificultad práctica para resolver la ecuación maestra, es conveniente tomar un camino alternativo y preguntarnos cómo se podría simular la evolución temporal estocástica de un sistema en reacción. Si nuestro sistema está en un estado cualquiera $(N_1, N_2 \dots N_k)$ y queremos hacerlo evolucionar hacia otro estado, debemos saber cuándo tiene lugar la siguiente reacción y qué agregados se van a ver involucrados en esa reacción (en un sentido probabilístico). Para ello vamos a introducir la llamada **función densidad de probabilidad de reacción** $P(\tau, i, j)$ de forma que $P(\tau, i, j)d\tau$ es la *probabilidad de que, estando el sistema en el estado $(N_1, N_2 \dots N_k)$ en el tiempo t , la siguiente reacción en V suceda dentro del intervalo temporal infinitesimal $[t + \tau, t + \tau + d\tau]$ y a través de una agregación entre un agregado de tamaño i y otro de tamaño j* [104].

El método estocástico que estamos buscando consiste en elegir los valores de τ , i y j de manera adecuada, de modo que la evolución temporal estocástica sea totalmente compatible con la ecuación maestra (3.57). A partir de esta ecuación se deduce que la probabilidad de que, estando en el estado $(N_1, N_2 \dots N_k)$, ocurra en V una coagulación en el intervalo temporal $[t, t+dt]$ que involucre un agregado de tamaño i y otro de tamaño j es

$$\frac{1}{1 + \delta_{ij}} N_i(N_j - \delta_{ij}) c_{ij} dt \quad (3.58)$$

Definamos ahora la probabilidad $P_0(\tau)$ de que, estando el sistema en $(N_1, N_2 \dots N_k)$ en el tiempo t , no ocurra ninguna agregación en el intervalo $[t, t + \tau]$ posterior. Con todas las definiciones anteriores es fácil darse cuenta de que

$$P(\tau, i, j) d\tau = \frac{P_0(\tau)}{1 + \delta_{ij}} N_i(N_j - \delta_{ij}) c_{ij} d\tau \quad (3.59)$$

Para encontrar una expresión de $P_0(\tau)$ es conveniente notar que $[1 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} N_i(N_j - \delta_{ij}) c_{ij} d\tau]$ es igual a la probabilidad de que no suceda ninguna agregación durante el tiempo $d\tau$ desde el estado $(N_1, N_2 \dots N_k)$, luego

$$P_0(\tau + d\tau) = P_0(\tau) [1 - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^k N_i(N_j - \delta_{ij}) c_{ij} d\tau] \quad (3.60)$$

e integrando esta última ecuación diferencial

$$P_0(\tau) = e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j}^k N_i(N_j - \delta_{ij}) c_{ij} \tau} \quad (3.61)$$

Insertando (3.61) en (3.59) y definiendo $c_0 \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j}^k N_i(N_j - \delta_{ij}) c_{ij}$ se obtiene finalmente que

$$P(\tau, i, j) = \frac{1}{1 + \delta_{ij}} N_i(N_j - \delta_{ij}) c_{ij} e^{-c_0 \tau} \quad (3.62)$$

siendo $c_{ij} \equiv k_{ij}/V$.

Como se puede observar, $P(\tau, i, j)$ depende del valor tanto de todas las constantes de reacción k_{ij} como de la distribución de tamaños de los agregados.

Algoritmo de simulación estocástica

Para simular la evolución temporal de un sistema en coagulación es necesario, como ya se ha comentado antes, especificar cuál va a ser la siguiente reacción

y cuándo ocurrirá. En términos matemáticos, lo que queremos es generar los valores de τ , i y j aleatoriamente distribuidos según $P(\tau, i, j)$ a partir de 2 números aleatorios uniformemente distribuidos en el intervalo $[0, 1]$, uno de ellos para seleccionar el canal de reacción y el otro para calcular el tiempo al cual ocurre dicha reacción [102].

Sean ξ_1 y ξ_2 dos números aleatorios distribuidos uniformemente en el intervalo unidad. El tiempo τ vendrá entonces dado por

$$\tau = (1/c_0)\ln(1/\xi_1) \quad (3.63)$$

Para la elección del canal de reacción, se tomarán el par de valores (i, j) que verifiquen

$$\xi_2 c_0 \leq \frac{1}{2} \sum_{p=1}^i \sum_{p \square q}^j N_q (N_p - \delta_{pq}) k_{pq} / V \quad (3.64)$$

Esta elección hace que los valores de (i, j, τ) se distribuyan según la probabilidad $P(i, j, \tau)$ dada por la ecuación (3.62). Con el fin de implementar este procedimiento se ha diseñado un algoritmo programado en lenguaje C que se puede resumir en los siguientes pasos [104]:

1. *Inicialización.* Se introducen los valores de las constantes de reacción k_{pq} , la distribución de tamaños inicial, y el generador de números aleatorios.
2. Se calcula c_0 y las cantidades $\frac{1}{1+\delta_{pq}} N_p (N_q - \delta_{pq}) k_{pq} / V$ para el estado en el que nos encontramos.
3. Tras generar los números aleatorios ξ_1 y ξ_2 se determina τ y el canal de agregación (i, j) .
4. Se incrementa el tiempo t en τ y se determina la nueva distribución de tamaños, actualizando las poblaciones de agregados de los distintos tamaños involucrados en la última agregación.
5. Regresamos al punto 2 hasta que terminen todas las coagulaciones.

Con este algoritmo de resolución de la ecuación maestra obtenemos la evolución estocástica de la distribución de tamaños con tan sólo proponer un modelo de kernel k_{ij} e indicar un estado inicial. Puesto que trata de un proceso estocástico, serán necesarias varias realizaciones con unas mismas condiciones

3.6. Resolución estocástica de la ecuación de Smoluchowski 125

para conseguir soluciones sin excesivas fluctuaciones, especialmente es los estadios finales de la agregación. Pese a esto, este método es bastante rápido, siendo el tiempo de cada simulación de unos pocos minutos.

Capítulo 4

Resultados de las simulaciones de la agregación en 2D.

En este capítulo se analizan los resultados de las simulaciones de la agregación coloidal en 2 dimensiones. En primer lugar, los regímenes DLCA y RLCA son caracterizados cinética, estructural y topológicamente. Para la cinética se ha hecho uso de la teoría de escalado descrita en el capítulo 1, la estructura interna ha sido estudiada utilizando la dimensión fractal como parámetro fundamental y en la topología se ha recurrido al método de los diagramas de Voronoi. El estudio topológico divide el proceso de agregación en dos regiones temporales. En la primera (antes del escalado dinámico) el sistema de agregados se ordena progresivamente con el tiempo. En la segunda (después del comienzo del escalado) las propiedades topológicas alcanzan un estado ordenado estacionario que maximiza la entropía configuracional. En segundo lugar, el efecto de la concentración inicial de partículas sobre la cinética de la agregación es analizado en detalle para el régimen DLCA. Finalmente, se propone un modelo teórico capaz de describir tanto los límites DLCA y RLCA co-

mo los estadios intermedios. Dicho modelo predice que el régimen RLCA converge al DLCA cuando el tiempo es suficientemente grande.

4.1. Introducción

Este capítulo está dividido en cuatro apartados. En el primero de ellos se analizan los resultados de las simulaciones correspondientes a los límites DLCA y RLCA desde un punto de vista cinético (exponente z , w , función de escalado) y estructural (dimensión fractal de los agregados). En ambos regímenes se observa la existencia del escalado dinámico, aunque tanto el valor de los exponentes como el de la dimensión fractal en cada caso es distinto.

El anterior estudio puede ser completado caracterizando topológicamente el proceso de coagulación. Como ya se ha comentado en la sección 2.4, es un hecho comprobado que en sistemas densos, el proceso de agregación en el régimen DLCA induce una ordenación espacial de los agregados, apareciendo un máximo en el factor de estructura, $S(q)$ [11, 12, 13]. Este máximo indica que todos los agregados tienen aproximadamente el mismo tamaño y que están espaciados regularmente a una distancia aproximadamente igual a q_{max}^{-1} . Para el régimen RLCA, sin embargo, esta estructuración no se manifiesta debido a la alta polidispersidad de la distribución de tamaños y no existe ninguna longitud característica en el sistema [105]. Generalmente, dicho fenómeno está asociado también a un estado en el que ciertas propiedades físicas alcanzan un valor estacionario.

Esta estructuración del sistema durante el proceso de agregación debe ponerse de manifiesto de alguna forma desde el punto de vista topológico. Así, es de esperar que existan ciertas propiedades del sistema de celdas de los diagramas de Voronoi que se mantengan invariantes en el tiempo. Pero, ¿qué diferencias hay entre el régimen DLCA y el RLCA en lo que respecta a las propiedades topológicas? ¿Aparece alguna ordenación de las celdas en el régimen RLCA, o por el contrario sólo hay una tendencia a incrementar el desorden, como afirman Carpineti y Giglio [105]? Todas estas cuestiones serán respondidas en el segundo apartado de este capítulo, donde se demostrará además que los aspectos topológicos de la agregación coloidal dependen fuertemente de la cinética, y con-

stituyen por tanto una herramienta alternativa en el estudio de las propiedades de los fenómenos de coagulación.

Cuando se pretende comparar los resultados de simulación con las soluciones de la ecuación de Smoluchowski hay que restringirse al caso particular de baja concentración de partículas. Es sólo en este límite cuando podemos asegurar que la proporción de choques que involucran a más de dos agregados es despreciable (hipótesis fundamental en la deducción de dicha ecuación). El tercer apartado trata precisamente de esto, del efecto que la densidad inicial de monómeros tiene sobre la dimensión fractal, el exponente cinético z y la distribución de tamaños para simulaciones en el régimen DLCA. Como veremos, únicamente en el límite de baja densidad es factible relacionar los resultados de la simulaciones con el modelo del kernel Browniano (ecuación (1.84)).

Hasta el momento siempre hemos centrado nuestro estudio en los regímenes DLCA y RLCA. Pero, ¿qué ocurre cuando la agregación transcurre en un régimen intermedio a estos dos límites? ¿es la transición entre estos dos límites repentina, o por el contrario podemos pasar de un régimen a otro progresivamente? Estas preguntas son contestadas en el cuarto apartado de este capítulo, donde se desarrolla un nuevo modelo cinético mediante la deducción del denominado *kernel de la transición*. El modelo se basa fundamentalmente en la estimación del tiempo de vida medio de los agregados en función de la probabilidad de la agregación P . El kernel así obtenido no sólo es capaz de describir los límites DLCA y RLCA, sino también la transición entre ellos. Dicho modelo teórico es comparado con los resultados de las simulaciones para distintos valores de la probabilidad de agregación.

4.2. Los límites DLCA y RLCA

En esta sección presentamos los resultados de las simulaciones de agregación coloidal en dos dimensiones para los regímenes DLCA y RLCA [106]. Como se ha comentado en el capítulo anterior, las simulaciones son en el continuo y con condiciones de contorno periódicas. En el instante inicial se colocaron aleatoriamente $N_0 = 25000$ partículas de radio unidad en una recinto cuadrado de lado L evitando el solapamiento. Las simulaciones se pararon cuando el número de

agregados N estaba por debajo del 1% del número inicial de partículas. Con el objetivo de conseguir una fracción de superficie $\varphi = 0,01$ se ajustó el tamaño de la caja a $L = 2800$. La longitud de salto de las partículas y agregados se tomó $l_0 = 0,4$, lo suficientemente grande como para que el proceso de agregación sea rápido, y lo suficientemente pequeño para evitar que las partículas salten sobre otras sin colisionar.

Las simulaciones para el régimen RLCA se realizaron utilizando la probabilidad $P_{ij} = P(ij)^\sigma$. El exponente σ controla la dependencia de la probabilidad con el tamaño de los agregados: si $\sigma > 0$ los agregados grandes poseen más afinidad para agregar como consecuencia del mayor número de puntos de contacto sobre su superficie. Como ya se ha comentado previamente, la probabilidad de agregación está relacionada con la forma de la barrera repulsiva del potencial de interacción entre pares de partículas. Si nos restringimos al caso de barreras de potencial de corto alcance, la probabilidad de agregación sólo dependerá de las dos partículas más cercanas entre sí, y no de los agregados en su totalidad. Además, el efecto del mayor número de puntos de contacto de los agregados grandes ya es tenido en cuenta cuando éstos chocan una y otra vez al encontrarse próximos entre sí. Por estos dos motivos podemos asegurar que, para barreras de corto alcance, la probabilidad de agregación es independiente del tamaño de los agregados involucrados en el choque. Por tanto, tomaremos $\sigma = 0$ y $P_{ij} = P$.

Necesitamos escoger un valor adecuado de P . Por un lado, debe ser lo suficientemente pequeño como para representar adecuadamente el régimen RLCA. Por otro lado, el tiempo de computación es excesivamente elevado para simulaciones con valores demasiado bajos de P . Puesto que estudios previos de simulación indican que no se observan cambios muy significativos en la dimensión fractal y los exponentes cinéticos para $P \leq 0,01$ [95], finalmente se ha fijado un valor $P = 0,01$ en las simulaciones para RLCA.

El valor crítico del exponente λ , λ_c , correspondiente a $\sigma = 0$ es $\lambda_c \approx -0,25$. Ya que $\lambda = -1/d_f < \lambda_c$ tanto para DLCA como RLCA, podemos afirmar que todas las simulaciones realizadas se encuentran en el régimen 2 descrito en el capítulo 1 y por tanto esperamos que la función de escalado tenga en todos los casos una forma de campana [29].

4.2.1. Estructura fractal de los agregados

La estructura fractal de los agregados ha sido determinada mediante el método del radio de giro. También se ha utilizado la técnica de los anillos anidados y se ha comprobado que proporciona los mismos resultados para la dimensión fractal, por lo que sólo se expondrá aquí la primera de las técnicas. En el método del radio de giro, cada vez que se forma un nuevo agregado se determina su radio de giro mediante la expresión (1.23) y el número de partículas que lo constituyen. La representación en escala doble logarítmica del radio de giro en función del tamaño muestra un comportamiento lineal para tamaños lo suficientemente grande y la pendiente de la recta de ajuste proporciona la inversa de la dimensión fractal. En la figura 4.1 mostramos este comportamiento para dos simulaciones típicas de DLCA y RLCA.

La dimensión fractal obtenida es $d_f = 1,44 \pm 0,02$ para DLCA y $d_f = 1,54 \pm 0,02$ para RLCA. Estos resultados coinciden con los valores aceptados en la literatura de 1.45 y 1.55, respectivamente.

Como cabía esperar, en RLCA la estructura interna es más compacta (y por tanto de mayor dimensión fractal) debido a que en este régimen los agregados pueden interpenetrarse mutuamente antes de coagular.

4.2.2. Cinética de la agregación

Un primer método para identificar el régimen de escalado en el que se encuentran las simulaciones DLCA y RLCA es seguir la evolución temporal del tamaño medio en número S_n y el tamaño medio en peso S_w . En la figura 4.2 aparecen estas magnitudes para dos simulaciones DLCA y RLCA. Durante los estadios iniciales de la agregación S_n y S_w crecen lentamente, aunque este crecimiento se va acelerando a medida que el tiempo progresa. Después de un cierto tiempo, t_{esc} , las curvas alcanzan un comportamiento potencial con el tiempo. Este tiempo t_{esc} indica el instante en el cual el escalado dinámico entra en juego: para $t > t_{esc}$ el sistema ha olvidado su configuración inicial monomérica y la distribución de tamaños muestra el fenómeno de escalado dinámico.

El ajuste de las curvas de acuerdo a la ley de potencias $S_n \sim t^z$, $S_w \sim t^{z'}$

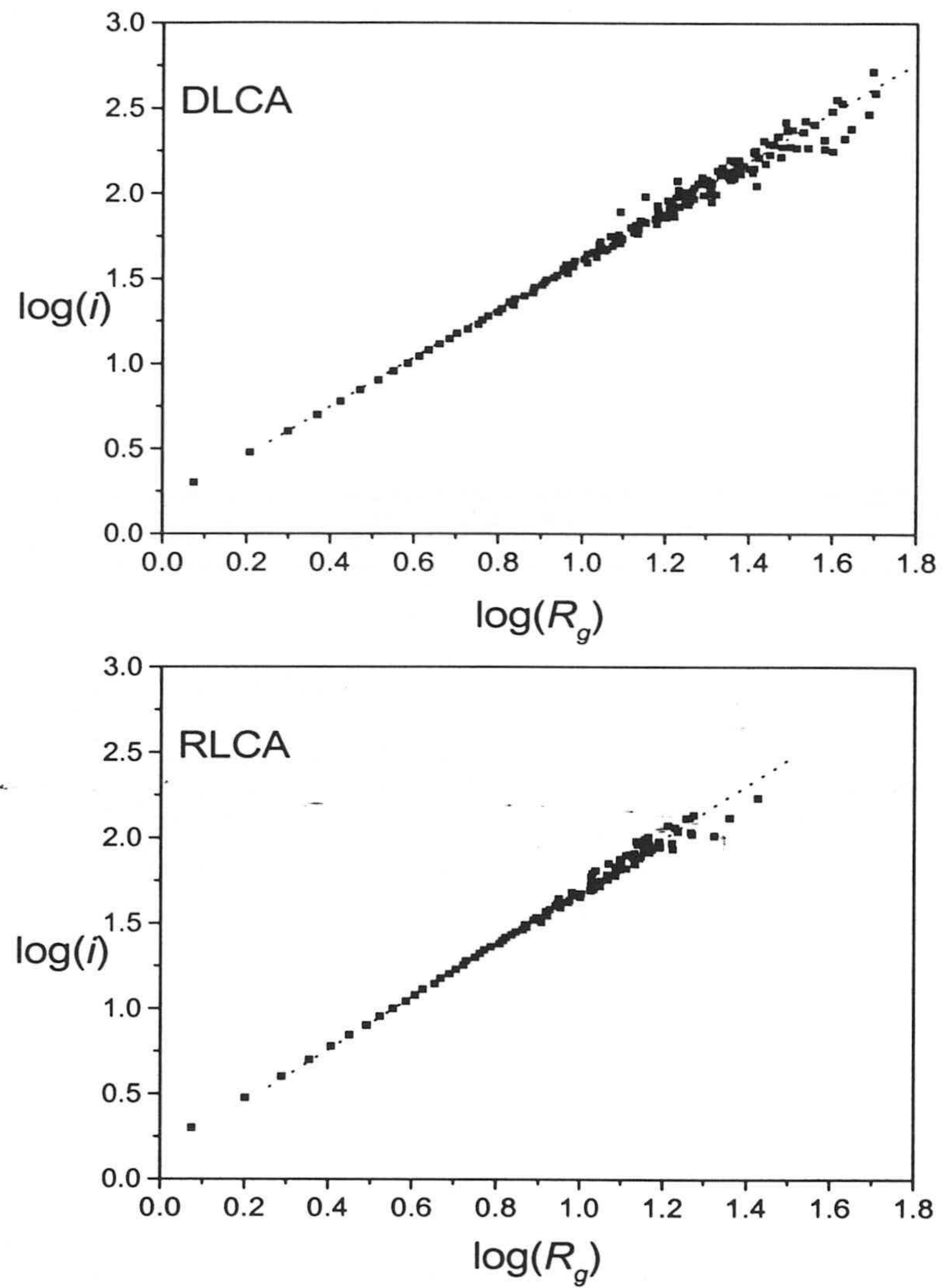


Figura 4.1: Determinación de la dimensión fractal por el método del radio de giro. El ajuste de la distribución de puntos a una recta proporciona la dimensión fractal de los agregados en cada caso.

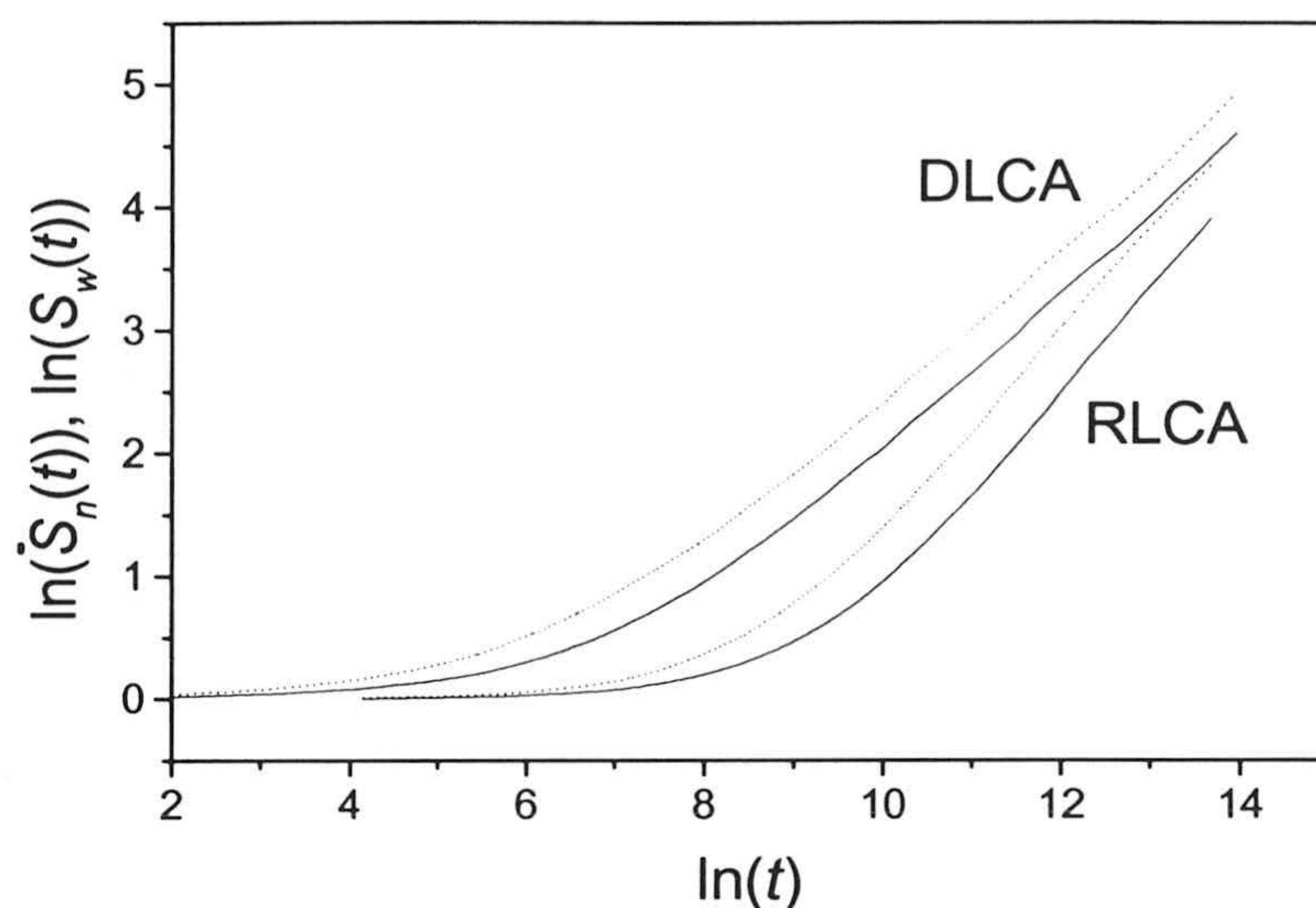


Figura 4.2: Evolución temporal de S_n (líneas continuas) y S_w (líneas discontinuas) para simulaciones correspondientes al régimen DLCA y RLCA.

Cuadro 4.1: Exponentes cinéticos z y z'

	z	z'
DLCA	$0,630 \pm 0,005$	$0,633 \pm 0,008$
RLCA	$0,852 \pm 0,003$	$0,853 \pm 0,005$

para $t > t_{esc}$ conduce a los siguientes exponentes z y z' mostrados en la tabla 4.1

Los exponentes z y z' son iguales y por tanto S_n y S_w siguen el mismo comportamiento asintótico a tiempos grandes. Este resultado indica algo ya esperado: DLCA y RLCA en 2 dimensiones pertenecen al régimen 2.

Como cabía esperar, el escalado dinámico tarda más tiempo en alcanzarse en el régimen RLCA: la eficiencia de las colisiones es muy baja. Es interesante resaltar que, aunque en RLCA la agregación es más lenta, a tiempos grandes $S_n(t)$ y $S_w(t)$ crecen más rápidamente que en DLCA: $z_{RLCA} > z_{DLCA}$. Este hecho aparentemente contradictorio tiene una explicación lógica: en RLCA los agregados y partículas se interpenetran más profundamente (son necesarias un

gran número de colisiones para que ocurra una agregación) y los agregados son más compactos con un menor radio de giro. Como consecuencia, para un mismo número de partículas, los agregados formados en RLCA poseen un coeficiente de difusión mayor que los agregados de DLCA y difunden más rápidamente, incrementando a su vez la velocidad de la reacción.

Distribución de tamaños

En el estudio estadístico de la distribución de tamaños $n_i(t)$ es necesario agrupar convenientemente los agregados en grupos de tamaños parecido: aunque la estadística es muy buena para los agregados de tamaño pequeño, a medida que pretendemos caracterizar las especies con más partículas se va empobreciendo debido a que en la simulación el número de partículas es finito. Por esta razón se decidió agrupar los agregados en intervalos logarítmicos de tamaño constante $\Delta \log i = 0,2$. La distribución de tamaños queda dividida en clases cuya anchura va aumentando progresivamente [22]:

$$i = \{1, 2, 3, [4, 6], [7, 10], [11, 15], [16, 25], [26, 39], [40, 63], [64, 100], \dots\} \quad (4.1)$$

Así, el número de agregados promedio en la clase $[i_{min}, i_{max}]$, $n_{[i_{min}, i_{max}]}$, vendrá dado por:

$$n_{[i_{min}, i_{max}]}(t) = \frac{\sum_{i=i_{min}}^{i_{max}} n_i(t)}{i_{max} - i_{min} + 1} \quad (4.2)$$

Este procedimiento permite analizar la distribución $n_i(t)$ hasta grandes valores de i sin perder información estadística.

Comportamiento asintótico de $n_i(t)$ en función de t

El exponente dinámico ω que regula la dependencia temporal de la distribución de tamaños se puede obtener a partir de la pendiente de la recta envolvente a las curvas de $n_i(t)$ en función de t en escala doble logarítmica para distintos tamaños i (ver ecuación (1.48) y figura 4.3). Los ajustes para varias simulaciones conducen a un valor promedio de $\omega = 1,26 \pm 0,05$ para DLCA y $\omega = 1,72 \pm 0,04$ para RLCA.

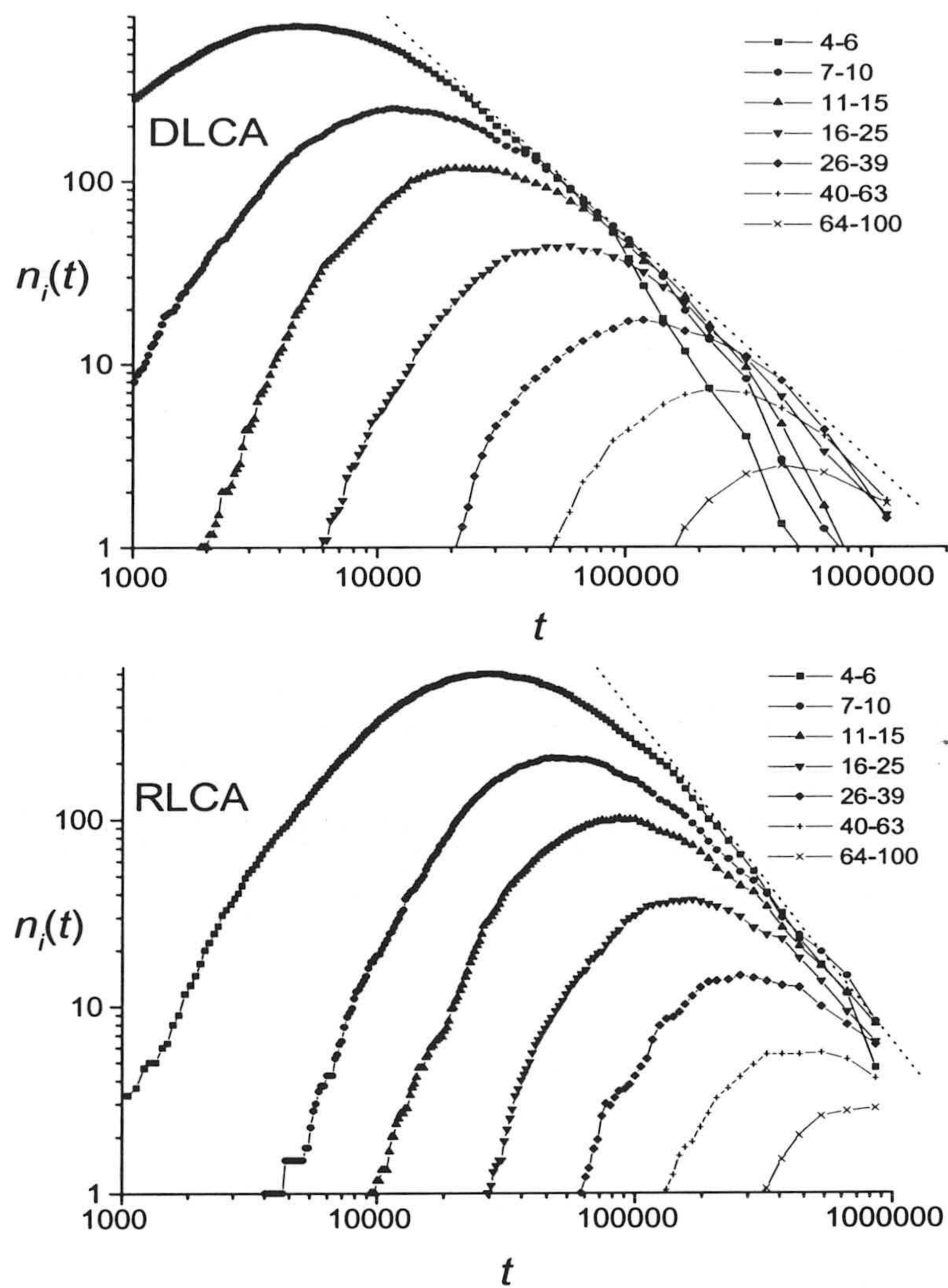


Figura 4.3: Dependencia de la distribución de tamaños $n_i(t)$ con respecto al tiempo para simulaciones DLCA y RLCA. La envolvente común a las curvas es una recta de pendiente $-\omega$.

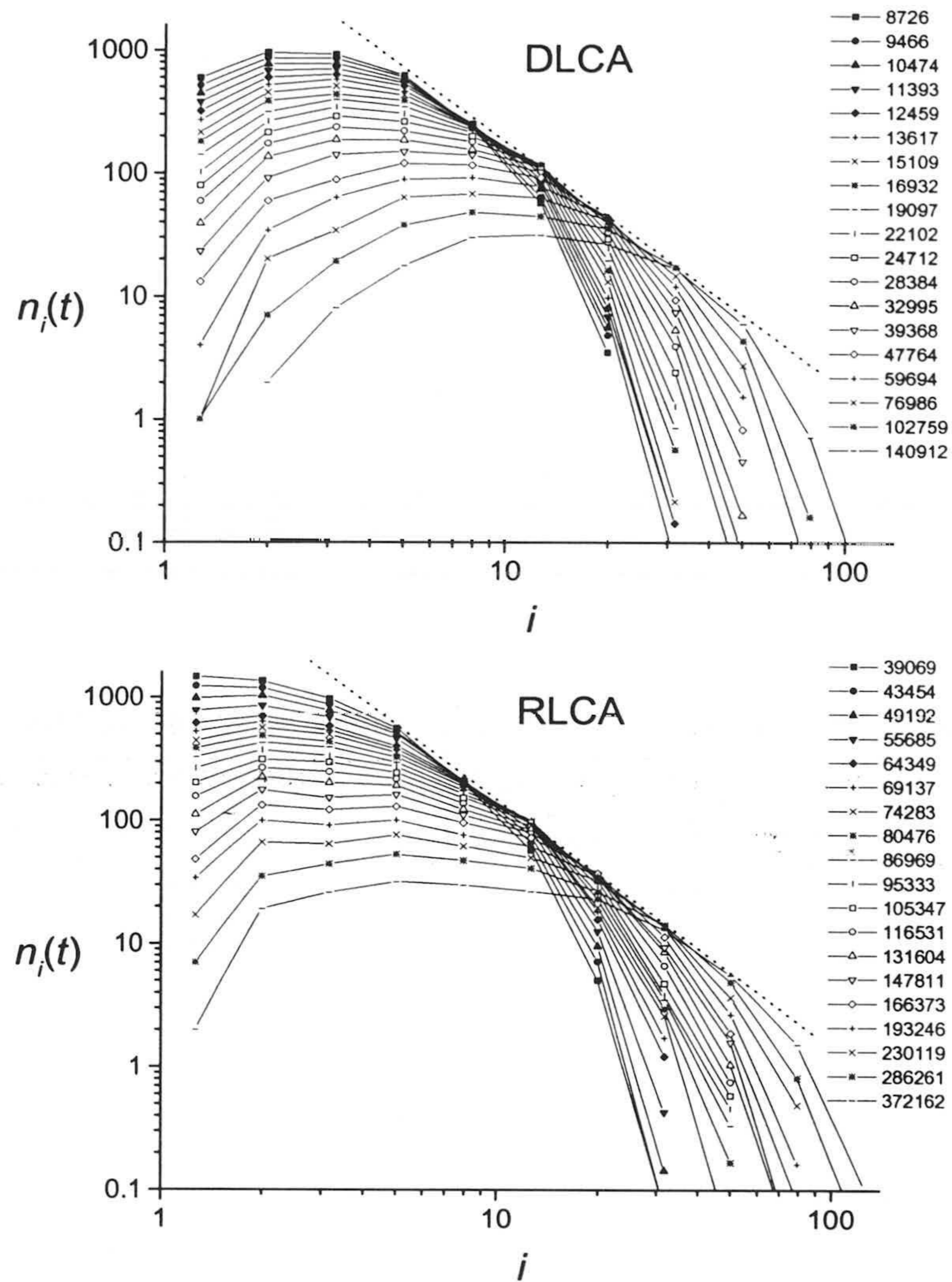


Figura 4.4: Dependencia de la distribución de tamaños $n_i(t)$ con respecto al tamaño i para simulaciones DLCA y RLCA. La envolvente común a las curvas es una recta de pendiente -2 .

Como es fácil comprobar, la relación $\omega \approx 2z$ se verifica tanto en DLCA como en RLCA, lo cual es algo en un principio inesperado dada la gran diferencia existente en el mecanismo de difusión-reacción entre ambos regímenes.

Comportamiento asintótico de $n_i(t)$ en función de i : escalado dinámico

La distribución de tamaños no sólo posee determinados comportamientos potenciales asintóticos sino que además como veremos a continuación verifica el escalado dinámico.

La tangente común a las curvas de $n_i(t)$ en función de i para distintos tiempos por encima del tiempo de escalado t_{esc} es una línea recta cuya pendiente coincide con el valor teórico $-2,0$ predicho en el capítulo teórico para DLCA y RLCA (figura 4.4). Este resultado indica claramente que la distribución de tamaños se ha reestructurado a lo largo de la agregación como consecuencia del escalado dinámico.

Esta afirmación queda totalmente comprobada al representar la función de escalado $\phi(i/S_w(t)) = S_w(t)^2 n_i(t)$ en función de $i/S_w(t)$. Como se puede apreciar en la figura 4.5, la distribución de tamaños para diferentes tiempos en la región de escalado ($t > t_{esc}$) colapsa en una única curva universal. Tanto para DLCA como para RLCA la función de escalado ϕ posee forma de campana. La diferencia más significativa es que la función de escalado para RLCA es más ancha que para DLCA y por tanto la distribución de tamaños es más polidispersa: los agregados grandes y pequeños coexisten en estadios avanzados de la agregación.

Los resultados $S_n(t) \sim S_w(t)$, $\omega = 2z$ y la forma de campana de ϕ confirman que las simulaciones DLCA y RLCA se encuentran enmarcadas dentro del régimen 2 y que en ambos casos aparece el fenómeno del escalado dinámico.

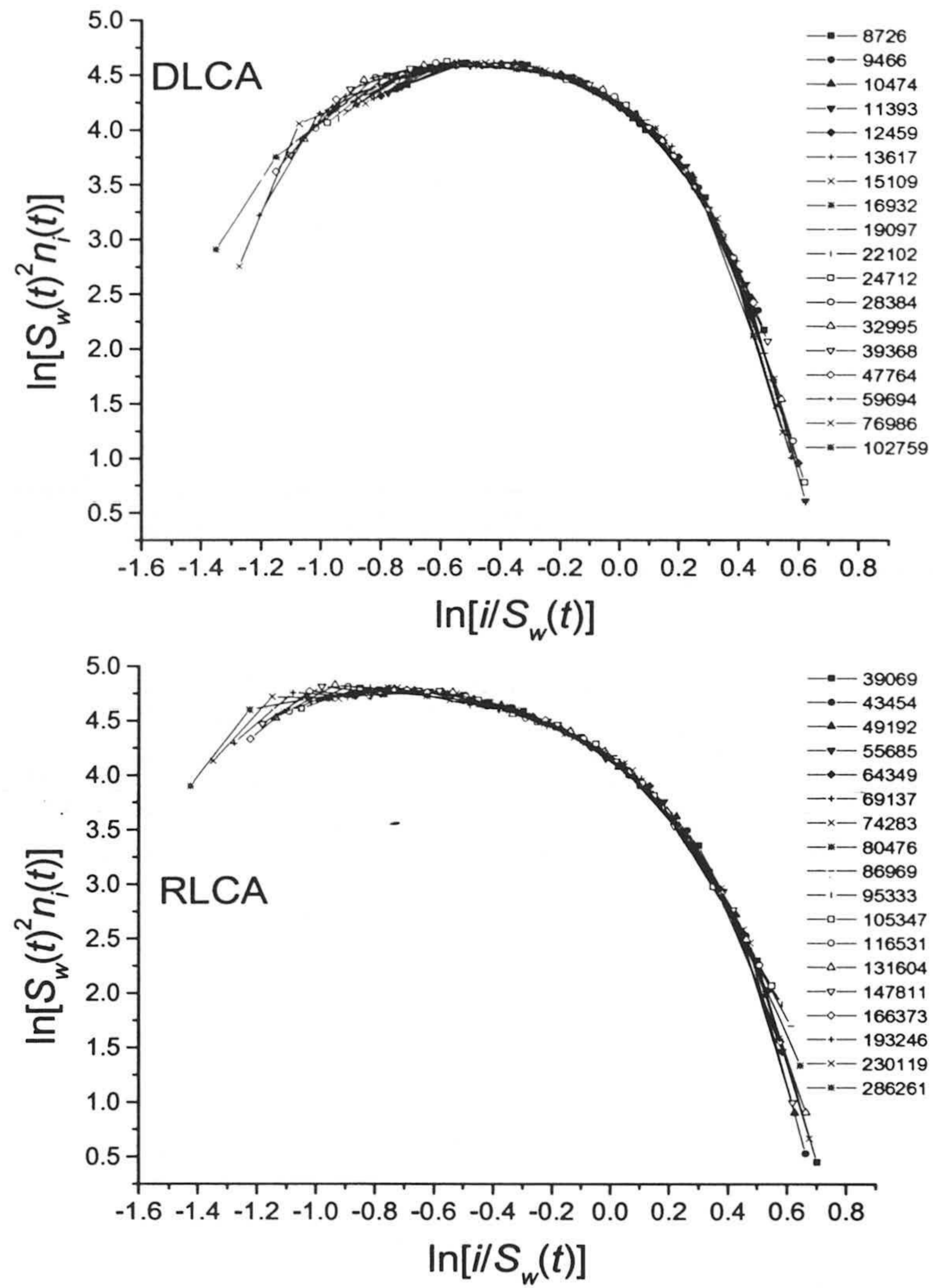


Figura 4.5: Función de escalado $\phi(i/S_w(t))$ obtenida a partir del colapso de la distribución de tamaños para distintos tiempos $t > t_{esc}$. En el régimen DLCA la función ϕ es más picuda que para RLCA.

4.3. Propiedades topológicas de los regímenes DLCA y RLCA

Mediante la técnica de los diagramas de Voronoi aplicada a los centros de masa de los agregados obtenemos todas las magnitudes topológicas de interés. Cada celda del diagrama está caracterizada por su número de lados n y su área a . Durante el proceso de agregación la estructura de celdas se va alterando de la siguiente forma (véase el apartado 2.3):

- Las celdas varían de forma y número de lados mediante procesos T1 como consecuencia de que los agregados se están moviendo por difusión.
- Hay celdas que desaparecen a través de procesos T2 cuando tiene lugar alguna agregación. El número de celdas disminuye progresivamente y el área media por celda aumenta.

4.3.1. Distribución de probabilidad del número de lados

En este apartado pretendemos estudiar cómo afecta el proceso de agregación a la forma de las celdas y las magnitudes estadísticas que las caracterizan. La primera magnitud de interés es la probabilidad de encontrar una celda de n lados, $P(n; t)$ (es decir, la probabilidad de encontrar un agregado con n vecinos próximos).

Como se puede observar en la figura 4.6, $P(n; t)$ es una función centrada alrededor de un valor máximo para $n = 6$ tanto para DLCA como para RLCA.

El número medio de lados de las celdas es siempre $\langle n \rangle = 6$ para casi todos los tiempos estudiados. Únicamente cuando el número de celdas es muy bajo empiezan a aparecer desviaciones respecto de 6 debido a la pobre estadística de celdas. Este resultado confirma uno de los resultados teóricos del capítulo 2: el *teorema de Euler* siempre se verifica para una dispersión aleatoria de puntos para la cual no existan vértices de Voronoi degenerados ($\alpha = 3$).

La forma de $P(n; t)$ es cualitativamente similar en DLCA y RLCA; sin embargo, realmente existen diferencias significativas que distinguen ambos

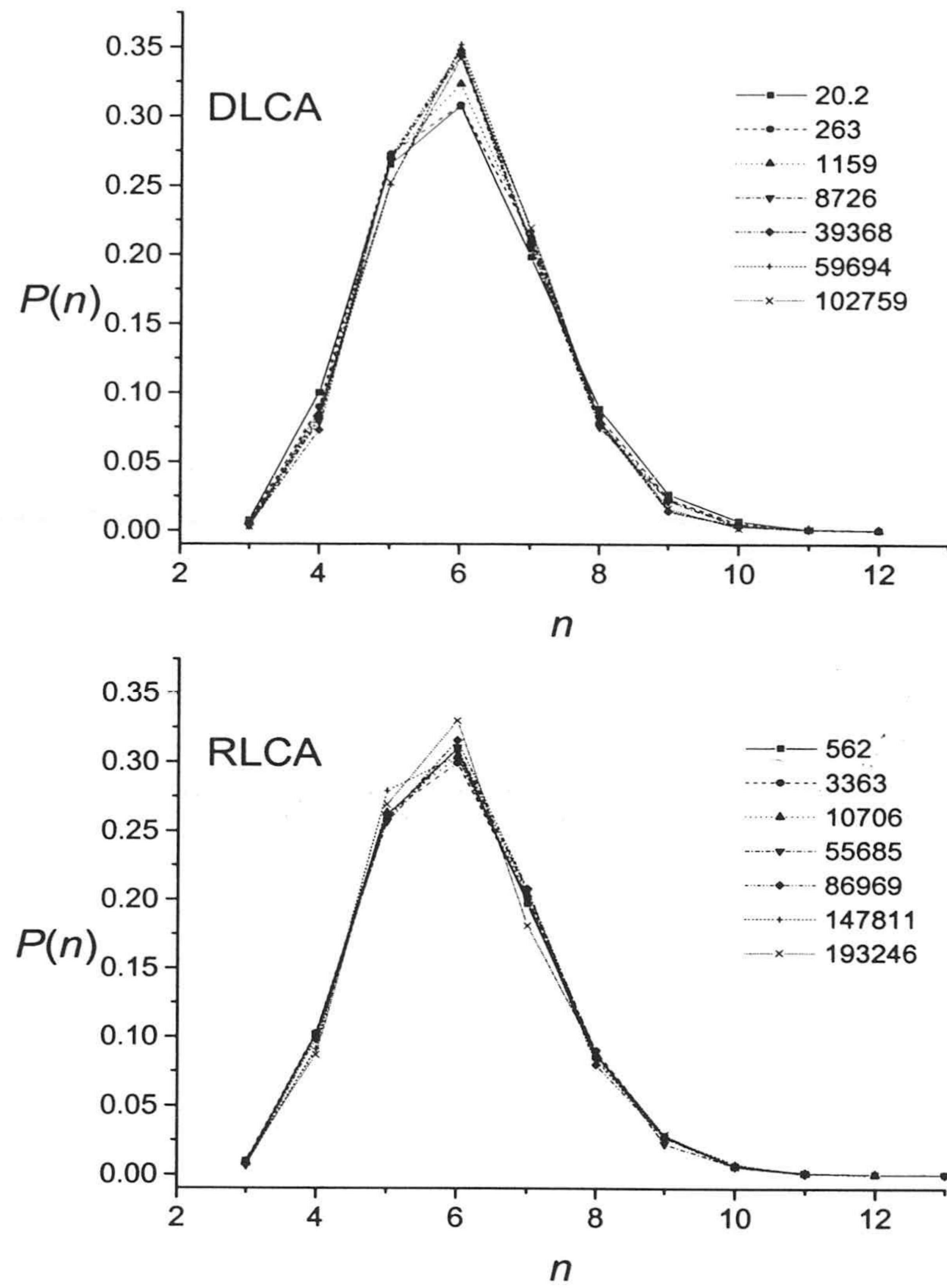


Figura 4.6: Distribución de probabilidad del número de lados de las celdas $P(n)$ para diferentes tiempos en simulaciones DLCA y RLCA.

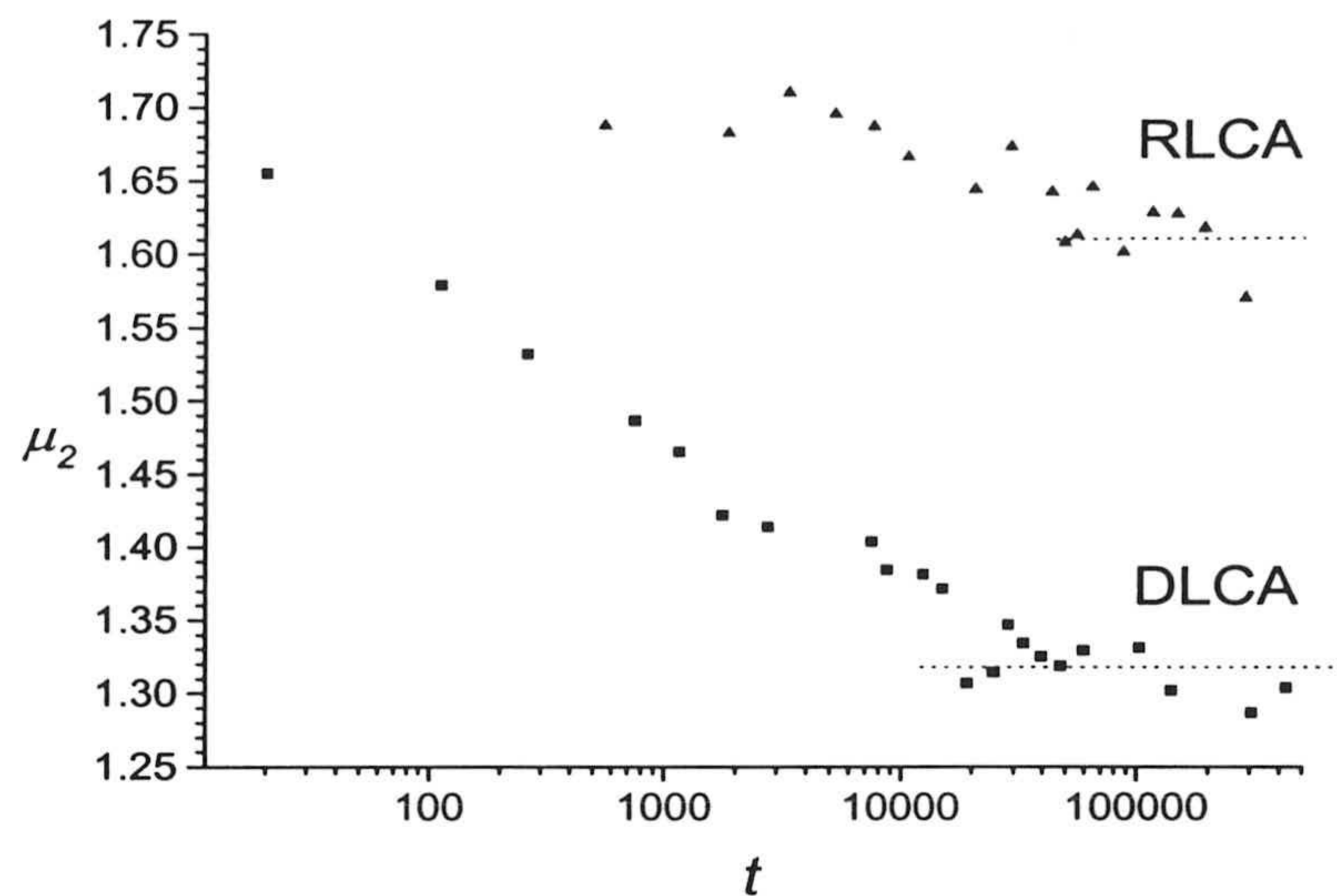


Figura 4.7: Evolución temporal del segundo momento central de la distribución μ_2 en los regímenes DLCA (cuadrados) y RLCA (triángulos). Después del tiempo de escalado μ_2 alcanza un estado estacionario en ambos regímenes.

regímenes de agregación. Para DLCA la probabilidad $P(n; t)$ se va estrechando en torno al valor medio $n = 6$ y la altura del máximo aumenta a medida que avanza el proceso de agregación. Sin embargo, para RLCA $P(n; t)$ no varía mucho durante el proceso de agregación. Este comportamiento puede confirmarse si se estudia la evolución temporal del segundo momento de la distribución, $\mu_2(t)$, el cual caracteriza la anchura de la distribución $P(n; t)$. En la figura 4.7 se presenta $\mu_2(t)$ en función de t para simulaciones en el régimen DLCA y RLCA. Al inicio de la agregación el valor de μ_2 es el mismo para ambos regímenes de agregación ya que todas las simulaciones empiezan bajo las mismas condiciones iniciales: partículas aleatoriamente distribuidas en una caja. Las diferencias aparecen al transcurrir el tiempo: para DLCA, $\mu_2(t)$ decrece con el tiempo fuertemente para tiempos por debajo de la región de escalado $t < t_{esc}$. Cuando el sistema entra en la región de escalado dinámico la probabilidad $P(n; t)$ alcanza un estado estacionario y deja de evolucionar; lo mismo ocurre para el segundo momento central, que se estabiliza en $\mu_2(t) = 1,318 \pm 0,017$. Para RLCA el decrecimiento inicial de μ_2 es mucho menos significativo y, aunque parece

alcanzarse un valor estacionario final $\mu_2 = 1,613 \pm 0,022$ bastante mayor que el obtenido en el régimen DLCA, éste no está tan bien definido.

Aunque la agregación es un proceso irreversible, en el espacio de configuraciones del número de lados el sistema parece evolucionar hacia un estado más ordenado. Cuando el sistema manifiesta el fenómeno del escalado dinámico este mecanismo de ordenación finaliza y el sistema alcanza un estado topológico estacionario. Esta tendencia al orden entre los agregados inducida por la agregación es muy importante en el régimen DLCA. Por el contrario, para RLCA la ordenación entre agregados es débil y el sistema permanece prácticamente desordenado todo el tiempo. Este fenómeno es una consecuencia de la distribución de tamaños. Para RLCA $n_i(t)$ es más polidispersa ya que los agregados pequeños nunca desaparecen y conviven con los grandes a tiempos grandes. Como resultado de esto, los diagramas de Voronoi tienen celdas grandes y pequeñas mezcladas a cualquier tiempo y la anchura de $P(n; t)$ sólo disminuye ligeramente. Para DLCA, cuando el sistema evoluciona la distribución de tamaños se va haciendo más centrada en torno al tamaño medio e igual ocurre con $P(n; t)$.

Como veremos a continuación, el escalado dinámico genera una reestructuración de la superficie que a su vez hace que varias magnitudes topológicas, además de $P(n; t)$ y μ_2 lleguen a un estado de equilibrio.

4.3.2. Correlaciones topológicas entre celdas adyacentes

El número medio de lados de las celdas adyacentes a una celda con n lados, $m(n; t)$, también ha sido estudiado en función del tiempo en la región de escalado dinámico.

En la figura 4.8 aparece $m(n)$ en función de $1/n$ para varios tiempos $t > t_{esc}$ para simulaciones DLCA y RLCA. Las curvas muestran que $m(n)$ depende linealmente con $1/n$, aunque se observan desviaciones de esta ley para las celdas con mayor número de lados $n > 8$. Para tiempos posteriores al tiempo de escalado t_{esc} todas las curvas de $m(n)$ están muy próximas entre sí y pueden ajustarse según la ley de Aboav-Weaire para $n \in [3, 8]$:

$$m(n) = 6 - b_0 + \frac{6b_0 + \mu_2}{n}$$

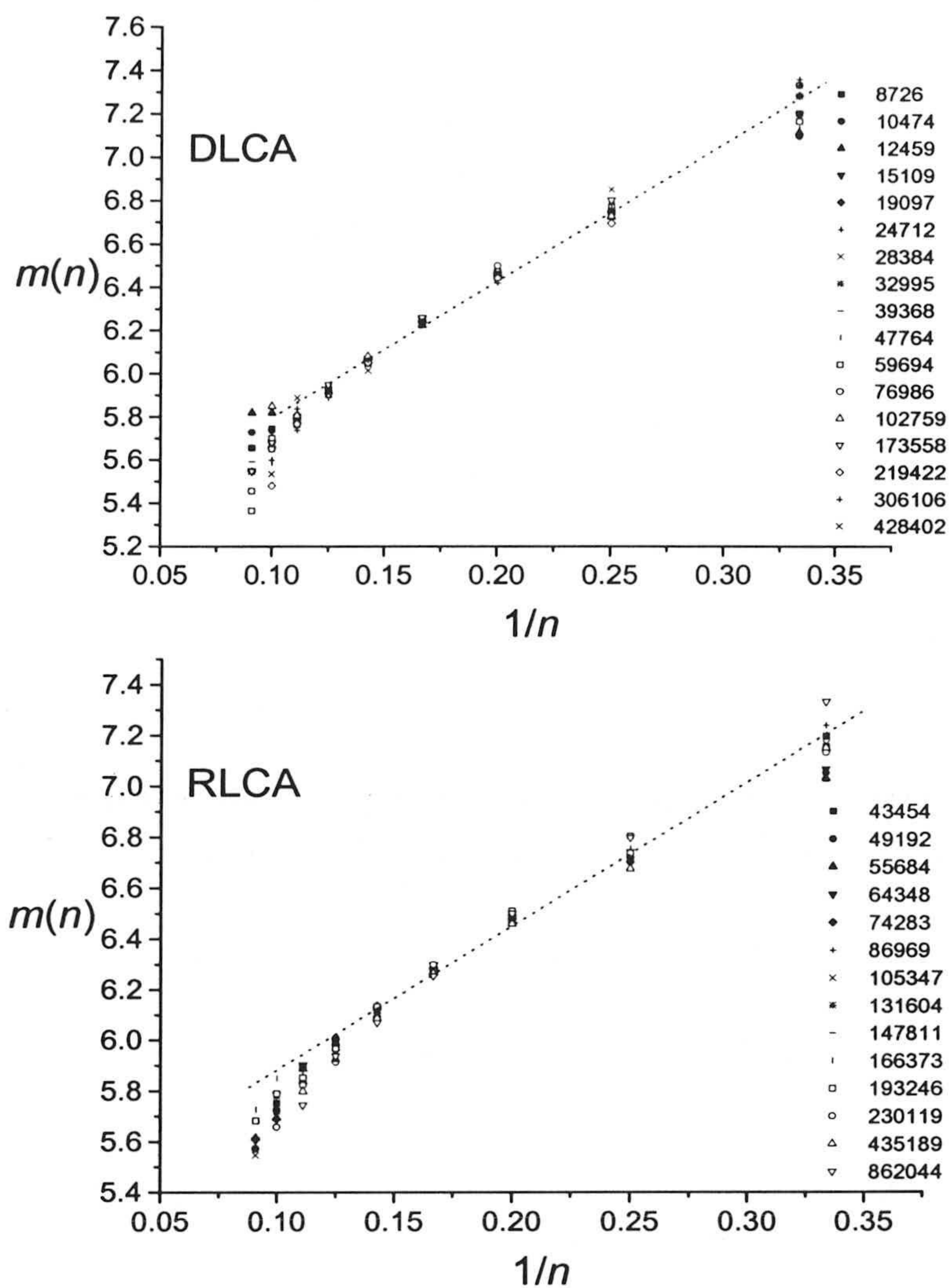


Figura 4.8: Correlaciones entre celdas adyacentes $m(n)$ para diferentes tiempos después del escalado en los regímenes DLCA y RLCA. La recta discontinua representa el ajuste según la ley de Aboav-Weaire de los valores promedio de todas las curvas.

Cuadro 4.2: μ_2 obtenidos a partir de $P(n; t)$ y $m(n)$ y tiempo de escalado t_{esc}

	μ_2 de $P(n; t)$	μ_2 de $m(n)$	t_{esc}
DLCA	$1,318 \pm 0,017$	$1,3 \pm 0,4$	8500
RLCA	$1,613 \pm 0,022$	$1,6 \pm 0,4$	28000

Los valores de los parámetros b_0 y μ_2 obtenidos del ajuste de la curva promediada sobre los distintos tiempos son $b_0 = 0,84 \pm 0,04$ y $\mu_2 = 1,3 \pm 0,4$ para DLCA y $b_0 = 0,68 \pm 0,04$ y $\mu_2 = 1,6 \pm 0,4$ para RLCA. Estos valores de μ_2 determinados a partir de $m(n)$ en la región de escalado coinciden con los valores estacionarios (1,318 en DLCA y 1,613 en RLCA) deducidos a partir de la anchura de la distribución $P(n; t > t_{esc})$, aunque tienen un error mucho mayor (véase la tabla 4.2).

Estos resultados demuestran que la ley de Aboav-Weaire describe adecuadamente las correlaciones entre celdas adyacentes y que $m(n)$ también alcanza un estado estacionario cuando el sistema entra en la región de escalado dinámico. Efectivamente, los agregados grandes (que están ligados generalmente a celdas grandes) tienden a rodearse preferentemente por pequeños (celdas pequeñas) y viceversa, produciendo una estructuración que conduce a la ley de Aboav-Weaire.

El modelo teórico presentado en el capítulo 2 afirmaba que la evolución del tamaño y forma de las celdas estaba producida por sucesiones de dos tipos de transformaciones. Las transformaciones T1 eran desplazamientos de las celdas debido al movimiento de los agregados en la superficie, mientras que las transformaciones T2 eran desapariciones de las celdas como consecuencia de la coagulación de dos agregados. Estas transformaciones conducían a la ley de Aboav-Weaire con $b_0 = 1$. Sin embargo, allí se partió de la hipótesis de que la desaparición de las celdas por transformaciones T2 únicamente afectaba a las celdas de 3 lados, hipótesis que no es cierta siempre [55, 69], como ocurre por ejemplo en nuestros procesos de agregación, donde el número de lados de la celda del sistema que desaparece debido a que un agregado coagula con algún vecino próximo es en general distinto de 3.

El principal efecto de la desaparición de celdas con $n > 3$ es que $b_0 \leq 1$

en DLCA y RLCA. Para DLCA los agregados pequeños (y por tanto con un bajo número de lados) tienen preferencia a ser absorbidos por los grandes y por tanto las celdas que desaparecen son en general pequeñas y con pocos lados. Sin embargo en RLCA los agregados pequeños persisten a todos los tiempos y la agregación está más favorecida entre los agregados grandes y con muchos puntos de contacto: desaparecen una mayor cantidad de celdas con muchos lados. Por este motivo el régimen RLCA está más alejado que el régimen DLCA respecto del modelo teórico propuesto, esto es, $b_0^{RLCA} < b_0^{DLCA} < 1$.

4.3.3. Área de las celdas

El área de las celdas y su evolución durante el proceso de agregación se van a estudiar en función del número de lados n , es decir, consideraremos el área media de una celda de n lados en el tiempo t , $A(n; t)$. La primera pregunta que nos podemos formular es si se cumple la *ley de Lewis* para el caso de la agregación coloidal. Para responder a esta cuestión se ha representado $A(n; t)$ en función de n (figura 4.9) para varios tiempos desde el principio de la agregación para las simulaciones en DLCA y RLCA.

En ambos casos se observa una dependencia lineal del área media $A(n; t) = \square(t)(n - n_0(t))$ a cualquier tiempo: la ley de Lewis ofrece una buena descripción del proceso de agregación tanto para DLCA y RLCA y puede ser considerada como una *ecuación de estado* de la estructura topológica entre agregados.

Las simulaciones DLCA reproducen bastante bien los resultados experimentales. Sin embargo, en estudios experimentales previos acerca de las propiedades topológicas de la agregación en el régimen RLCA se han obtenido resultados cualitativamente distintos de los que aquí se exponen [14, 80]. En dichos experimentos el régimen RLCA (agregación lenta) se consiguió mediante condiciones de baja fuerza iónica en la subfase y los autores no observaron ningún estado estacionario del segundo momento de la distribución μ_2 y de las correlaciones $m(n)$ a tiempos grandes. Además, se encontró una dependencia cuadrática de $A(n; t)$ con n en lugar de la ley de Lewis. Estas discrepancias entre resultados experimentales y de simulación son debidas a que los experimentos para RLCA se realizaron en condiciones de interacciones repulsivas de largo alcance entre las

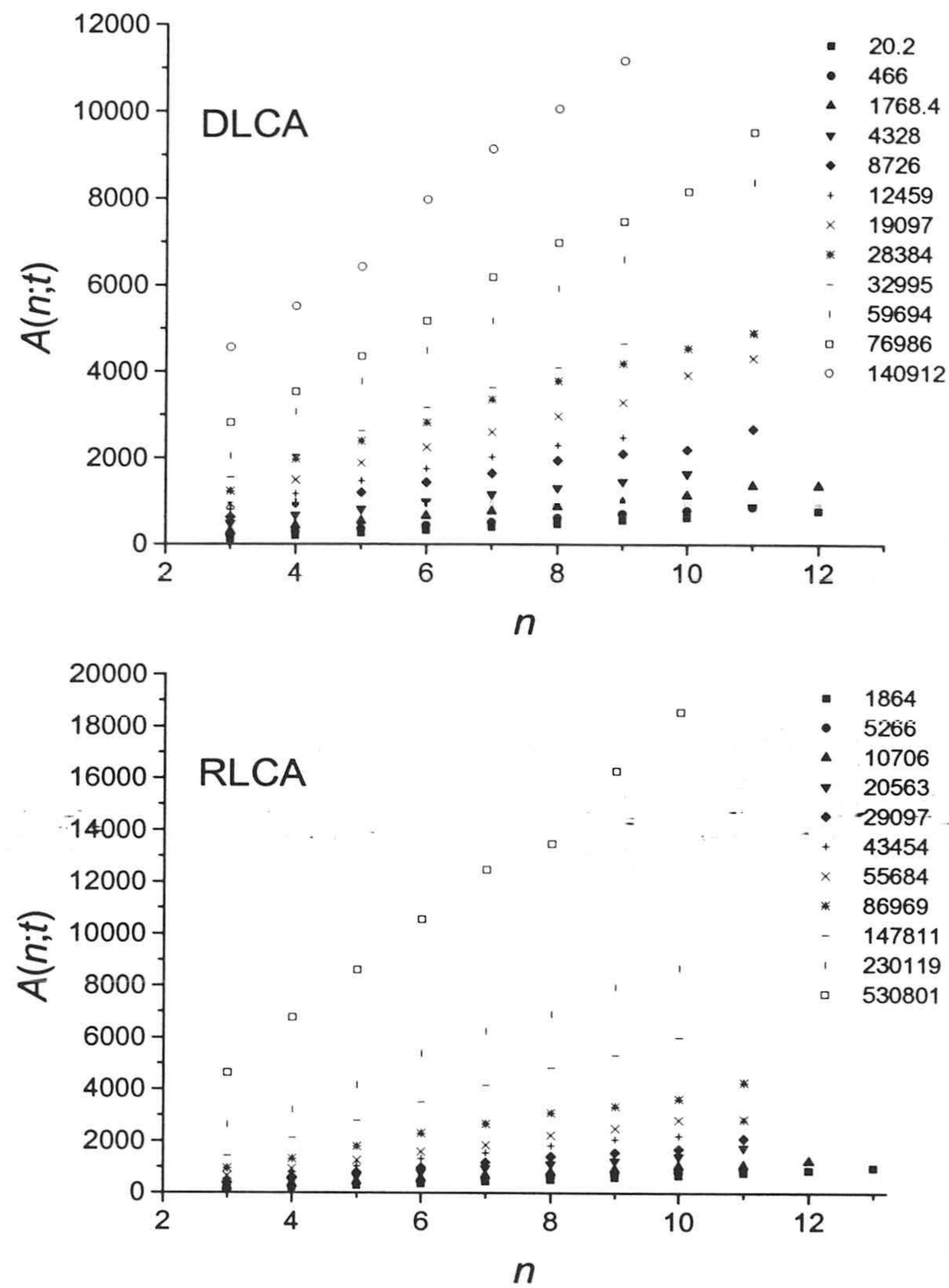


Figura 4.9: Area media de las celdas con n lados en función de n para distintos valores del tiempo antes y después del escalado en simulaciones DLCA y RLCA. En ambos regímenes se encuentra una dependencia lineal con n .

partículas y agregados. Como resultado, el movimiento de los agregados no era Browniano puro, sino que se encontraba influenciado por las fuerzas repulsivas de los agregados vecinos. Este tipo de interacciones no sólo tienen un importante efecto sobre la distribución de tamaños de los agregados, sino que también afectan a la organización espacial de los agregados en la interfase, y parecen ser el motivo por el cual el sistema nunca alcanzó un estado estacionario al llegar a la región de escalado.

La dependencia cuadrática de $A(n; t)$ con n es también consecuencia de las interacciones. De hecho, este comportamiento ha sido encontrado en otros sistemas con interacciones, como por ejemplo los sistemas de granos ferromagnéticos, en los cuales la energía de interacción es proporcional al perímetro de las celdas [63]. Se ha observado que para este tipo de sistemas la ecuación de estado es

$$R(n) = \square'(n - n'_0) \quad (4.3)$$

donde $R(n)$ es el radio medio de un grano con n lados, siendo $A(n) \sim R(n) \sim n^2$.

En nuestras simulaciones para RLCA los agregados interactúan sólo cuando entran en contacto, lo cual sólo tiene aplicación a sistemas en los que las interacciones son de corto alcance. Por tanto, el movimiento de los agregados en RLCA no se ve afectado por la presencia de los agregados vecinos y el mecanismo de organización es similar al del régimen DLCA. Esto explica porqué la ley de Lewis es aplicable tanto a las simulaciones DLCA como RLCA.

4.3.4. **Conexión de la topología con la cinética**

La ley de Lewis conduce a importantes consecuencias topológicas. Según se ha demostrado en el apartado anterior, la ley de Lewis se verifica a lo largo de todo el proceso de agregación (antes y después del escalado), por lo que la expresión (2.52) que relaciona el tamaño medio en número de los agregados $S_n(t)$ con el área media de las celdas de 6 lados $A(6; t)$ debe ser cierta en cualquier instante.

Para comprobar este resultado teórico se ha representado $S_n(t)$ y $(N_0/A_0)A(6; t)$ en función del tiempo (véase la figura 4.10). Ambas curvas se superponen perfectamente durante toda la agregación en ambos regímenes DLCA

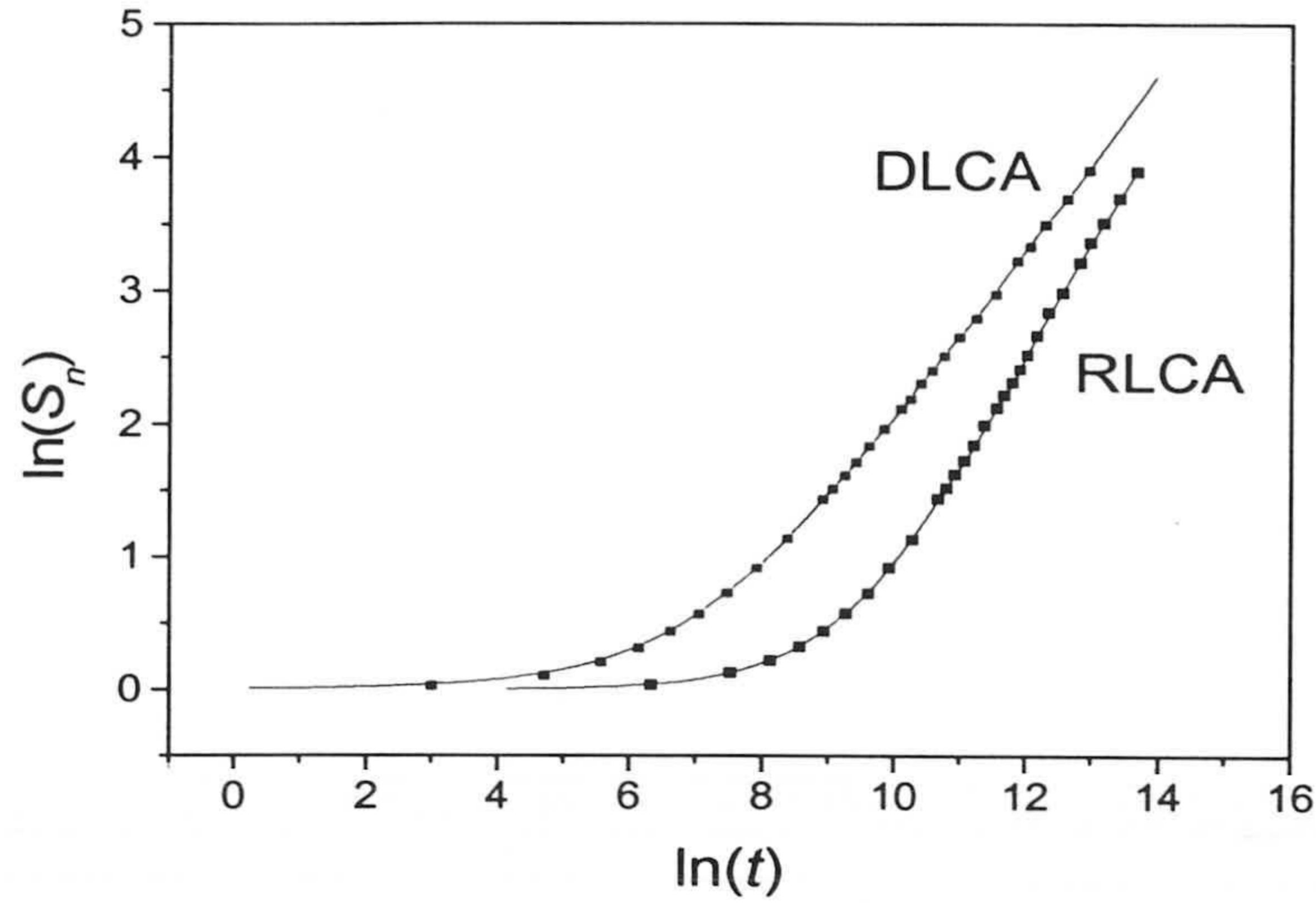


Figura 4.10: Comparación del tamaño medio en número $\ln(S_n(t))$ (línea continua) con $\ln[(N_0/A_0)A(6;t)]$ (cuadrados). Ambas curvas se superponen perfectamente.

y RLCA. Este resultado implica que, de todo el sistema de celdas, únicamente necesitamos la información topológica proporcionada por las celdas con 6 lados para determinar la evolución temporal del tamaño medio $S_n(t)$. Esta relación establece un primer puente entre los aspectos cinéticos y topológicos de la agregación.

De los ajustes de las curvas de la figura 4.9 a la forma $A(n;t) = \square(t)(n-n_0(t))$ se pueden obtener los parámetros $n_0(t)$ y $\square(t)$.

En la figura 4.11 se muestra la dependencia de $n_0(t)$ con el tiempo. El comportamiento obtenido es similar al que se encontró para $\mu_2(t)$. Para los dos regímenes de agregación estudiados $n_0(t)$ parte de un mismo valor cercano a 1,4 al principio de la agregación. Al progresar la agregación se observa un decrecimiento progresivo de este parámetro, que finaliza cuando el sistema llega al escalado dinámico. En la región de escalado $t > t_{esc}$ el parámetro n_0 alcanza un valor estacionario, $n_0 = 0,1 \pm 0,3$ para DLCA y $n_0 = 0,92 \pm 0,10$ para RLCA. De nuevo se pone de manifiesto que el mecanismo DLCA induce una mayor ordenación de los agregados en la superficie.

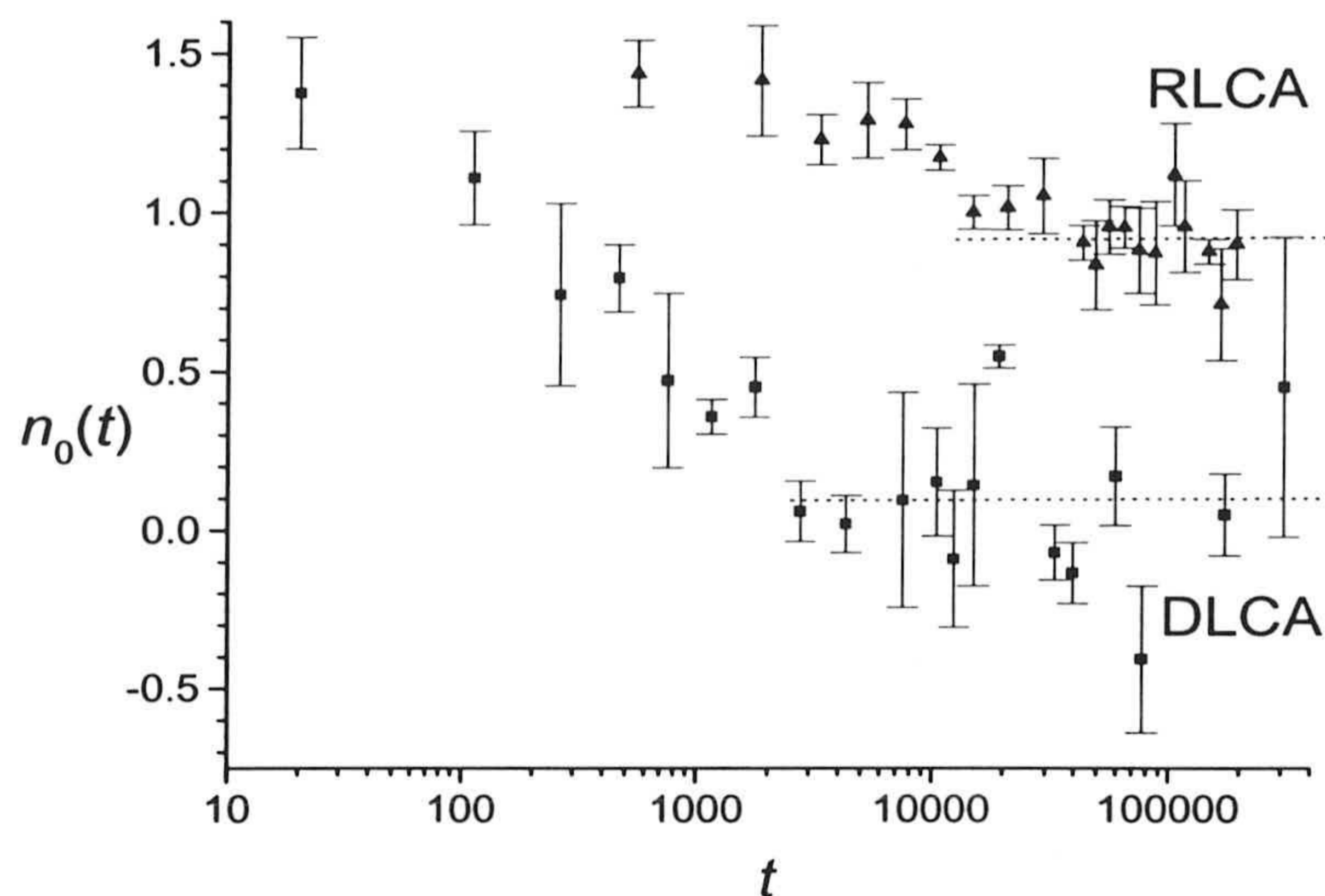


Figura 4.11: Evolución temporal del parámetro $n_0(t)$ en los regímenes DLCA (cuadrados) y RLCA (triángulos). Al igual que μ_2 , $n_0(t)$ alcanza un estado estacionario en ambos regímenes después del escalado dinámico.

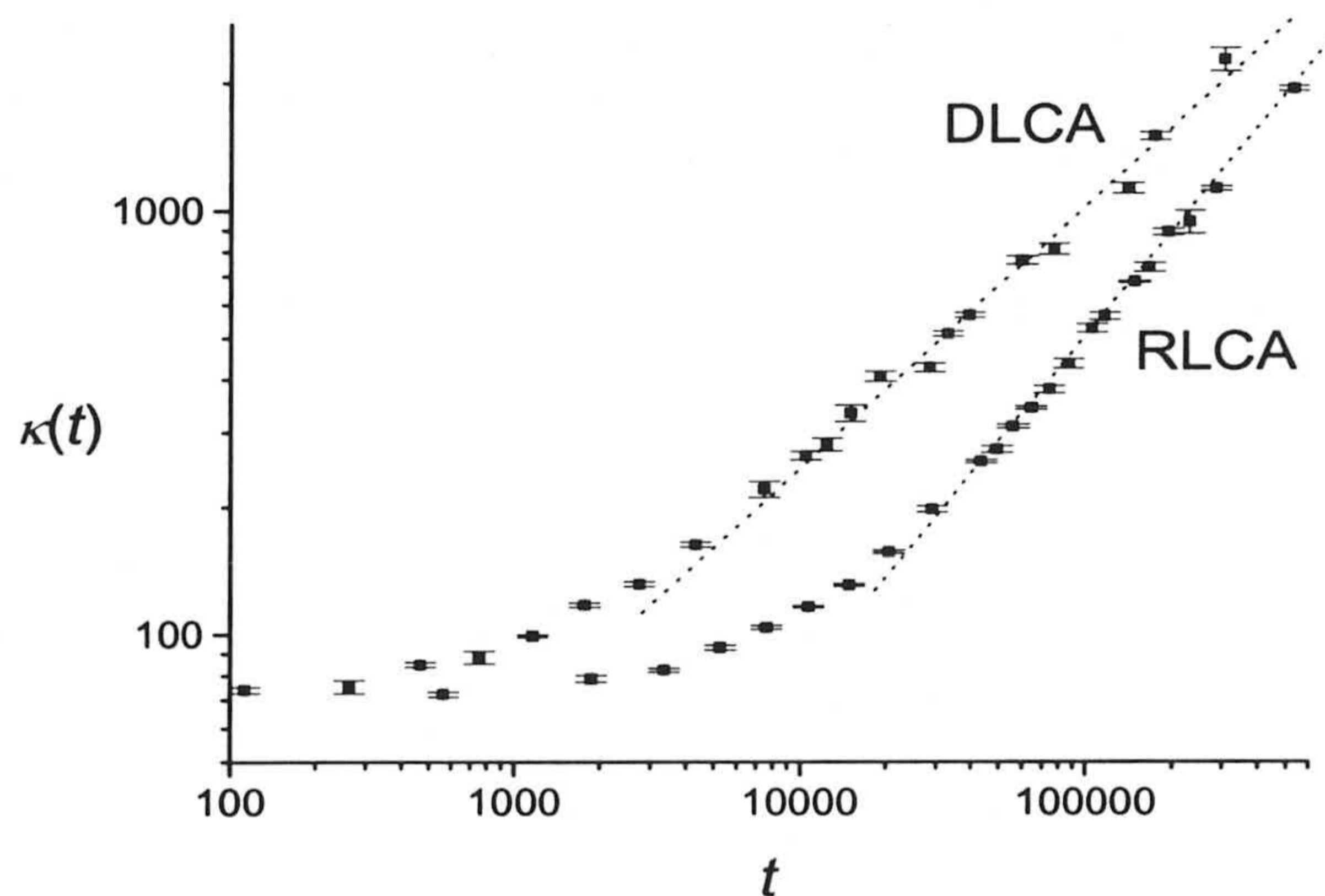


Figura 4.12: Evolución temporal del parámetro $\kappa(t)$ en los regímenes DLCA y RLCA. Después del escalado dinámico $\kappa(t)$ crece como una ley de potencias con el mismo exponente que el exponente dinámico z .

El comportamiento del coeficiente $\square(t)$ es radicalmente distinto al de n_0 . $\square(t)$ crece monótonamente con el tiempo como resultado de que el número de agregados, $N_C(t)$, decrece durante la simulación de la agregación, produciendo una disminución del área media por celda. En la figura 4.12 se ha representado la dependencia temporal de $\square(t)$. Este comportamiento es bastante parecido al de las magnitudes cinéticas $S_n(t)$ y $S_w(t)$: una etapa inicial de crecimiento que termina alcanzando una dependencia en forma de ley de potencias cuando el sistema entra en la región de escalado dinámico. El ajuste $\square(t) \sim t^\alpha$ para tiempos grandes conduce a un exponente $\alpha = 0,620 \pm 0,023$ para DLCA y $\alpha = 0,835 \pm 0,015$ para RLCA. Estos valores coinciden (dentro del error) con los valores de los exponentes cinéticos z del comportamiento asintótico de $S_w(t)$ en DLCA y RLCA respectivamente, de lo que se concluye que *el proceso de agregación induce el escalado de la variable topológica $\square(t)$ con el mismo exponente que el exponente dinámico z obtenido a partir de las propiedades cinéticas.*

Implicaciones del principio de máxima entropía

Tanto la ley de Aboav-Weaire como la ley de Lewis son consecuencia de maximizar la entropía configuracional sometida a determinadas ligaduras topológicas. Puesto que estas leyes también se verifican a lo largo del proceso de agregación es obvio deducir que, aunque la agregación es un proceso fuera del equilibrio, desde un punto de vista topológico el sistema alcanza un estado estacionario de máxima probabilidad que puede identificarse como un estado de equilibrio.

Así, podemos dividir la agregación en dos regiones:

- La primera parte corresponde al período temporal que va desde el principio de la agregación hasta que el sistema llega al escalado dinámico $t < t_{esc}$. En esta región el sistema pasa de un estado desordenado inicial a un estado estructurado. Esta estructuración se manifiesta tanto en los aspectos cinéticos (la distribución de tamaños $n_i(t)$ se aproxima al escalado dinámico) como en los topológicos (el sistema de celdas se ordena progresivamente, $\mu_2(t)$ y $n_0(t)$ disminuye, $P(n;t)$ y $m(n;t)$ tienden a la distribución de equilibrio).
- En la segunda región el sistema ya ha alcanzado el escalado dinámico,

4.3. Propiedades topológicas de los regímenes DLCA y RLCA 151

$S_n(t) \sim S_w(t) \sim t^z$ y tiene lugar el colapso de la distribución de tamaños en una curva de escalado independiente del tiempo. Desde el punto de vista topológico, el escalado dinámico equivale a un estado estacionario final, para el que las magnitudes $P(n; t)$, $\mu_2(t)$, $n_0(t)$ y $m(n)$ son independientes del tiempo y $\kappa(t)$ escala con el exponente dinámico z . Además, este estado final es el que parece maximizar la entropía configuracional del sistema de celdas: **equilibrio estadístico**.

La afirmación de que el escalado dinámico equivale a un estado de máxima entropía configuracional no sólo viene avalado por la ley de Aboav-Weaire y la ley de Lewis. Si la entropía es máxima, se dedujo en el capítulo 2 (ecuaciones (2.43), (2.53)) que los parámetros $n_0(t)$ y $\kappa(t)$ dependen entre sí según [61]:

$$\frac{1}{6 - n_0(t)} = \frac{N_C(t)\kappa(t)}{A_0} \quad \forall t \quad (4.4)$$

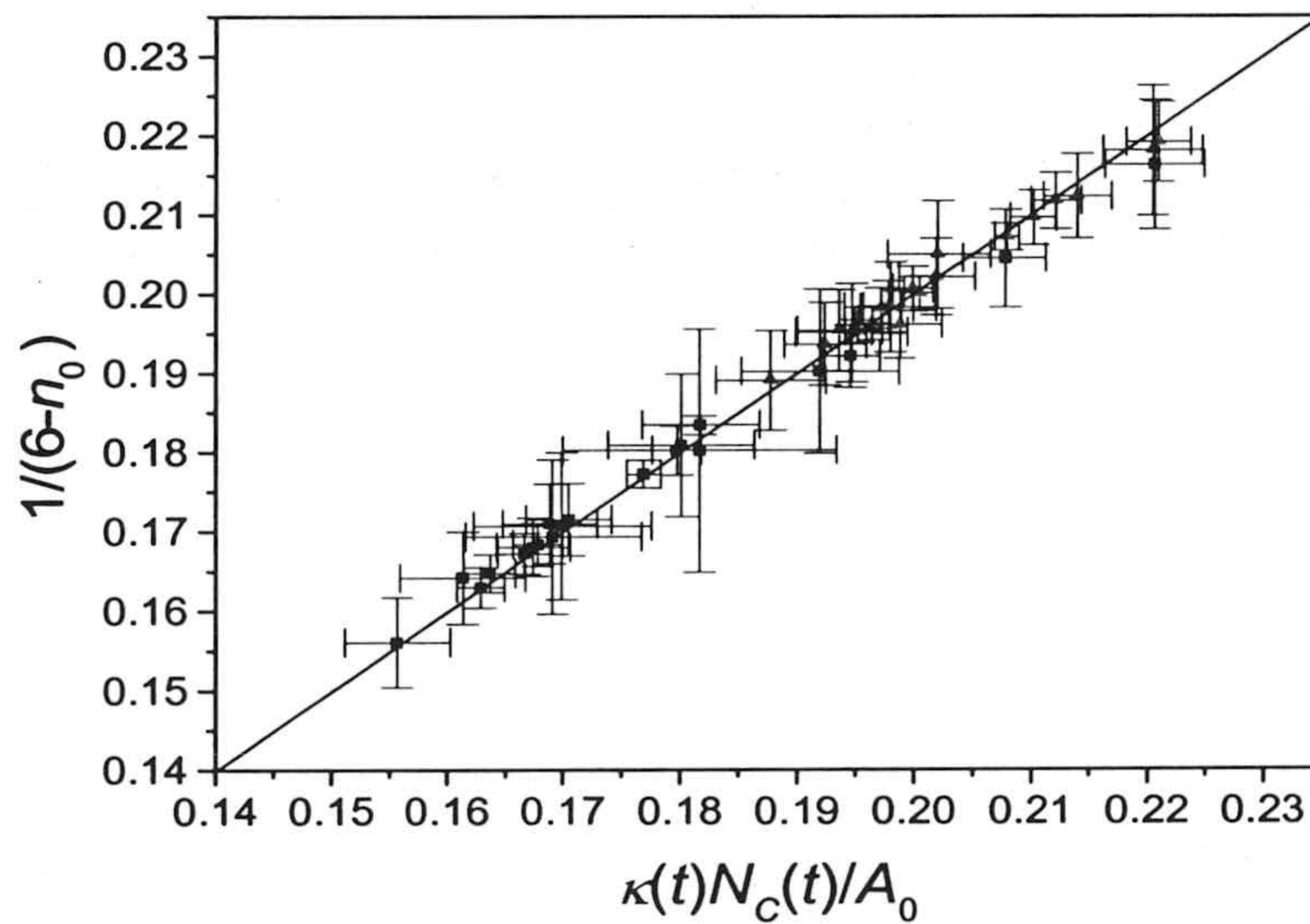


Figura 4.13: Comparación entre $(6 - n_0(t))^{-1}$ y $\kappa(t)N_C(t)/A_0$ para diferentes tiempos antes y después del escalado en los regímenes DLCA (cuadrados) y RLCA (triángulos). La igualdad entre estas magnitudes topológicas es una consecuencia del principio de máxima entropía.

En la figura 4.13 se han representado los dos miembros de esta igualdad para simulaciones típicas de los regímenes DLCA y RLCA correspondientes a varios

Cuadro 4.3: Resultados de las simulaciones DLCA y RLCA

	z	ω	$\mu_2(t > t_{esc})$	$n_0(t > t_{esc})$	b_0
DLCA	$0,630 \pm 0,005$	$1,26 \pm 0,05$	$1,318 \pm 0,017$	$0,1 \pm 0,3$	$0,84 \pm 0,04$
RLCA	$0,852 \pm 0,005$	$1,72 \pm 0,04$	$1,613 \pm 0,022$	$0,9 \pm 0,10$	$0,68 \pm 0,04$

tiempos durante el proceso de agregación. Todos los puntos representados con sus respectivos errores cortan la recta identidad, por lo que queda demostrada la expresión (4.4) y confirmado que la entropía es maximal. Por otra parte, la propiedad $\chi(t) \sim t^z$ derivada del escalado dinámico es ahora una simple consecuencia de la constancia de $n_0(t)$ para $t > t_{esc}$:

$$\chi(t) = \frac{A_0}{N_C(t)(6 - n_0(t))} = \frac{C}{N_C(t)} \sim t^z \quad t > t_{esc} \quad (4.5)$$

Estos resultados apoyan la idea de que en DLCA y RLCA las variables topológicas se comportan de forma semejante. El mecanismo de movimiento de los agregados tiene una importante influencia sobre las propiedades métricas y topológicas del sistema. Ya que las simulaciones para DLCA y RLCA caen dentro del mismo régimen de agregación (el régimen 2) y en ambos casos las partículas y agregados difunden Brownianamente, es lógico esperar comportamientos similares. La única diferencia entre DLCA y RLCA es que los valores estacionarios finales de μ_2 , n_0 , $P(n; t)$ y $m(n)$ no son iguales, indicando que para RLCA el sistema agregante permanece más desordenado debido a que la distribución de tamaños es más polidispersa.

4.3.5. Correlaciones topológicas de largo alcance en DLCA

La descripción topológica tratada en la sección anterior sólo hace referencia a las propiedades estadísticas medias asociadas con las propias celdas y a sus respectivas vecinas próximas. Sin embargo, hemos visto que el proceso de agregación coloidal produce una ordenación y estructuración topológica, especialmente en el régimen DLCA. La cuestión lógica que surge de todo esto es si esta ordenación de los agregados en la superficie es tan intensa como para correlacionar las celdas no adyacentes entre sí.

En la estructura microscópica de un líquido atómico simple, las moléculas en torno a una dada se distribuyen en capas de coordinación, esto es, la probabilidad $P(r)$ de encontrar dos moléculas a distancia r oscila con la distancia. Por una parte, si δ es el diámetro atómico, el propio volumen de las moléculas impide que encontremos pares de moléculas colocadas a una distancia menor que δ . Por otra parte, ya que el líquido es un fluido denso, existe una alta probabilidad de encontrar una capa de moléculas en torno a $r = \delta$. Análogamente, las moléculas de esta primera capa impedirán que otras moléculas se dispongan en $r = 1,5\delta$, pero aparecerá otro máximo en la probabilidad para $r = 2\delta$. Para el caso de que las moléculas no interactúen entre sí se puede demostrar que $P(r) = \rho^2$, donde ρ es la densidad en número de moléculas. Por tanto el cociente

$$g(r) = \frac{P(r)}{\rho^2} \quad (4.6)$$

nos da la intensidad de la coordinación respecto del caso de descoordinación total [107, 108]. Si $g(r) > 1$ para un r dado, entonces es más probable encontrar moléculas a esta distancia que en ausencia de interacción. $g(r) < 1$ implica que las interacciones entre las moléculas se oponen a que se coloquen a esa distancia. Para $r \rightarrow \infty$ las interacciones entre las moléculas tienden a cero y $g(r) \rightarrow 1$. La figura 4.14 muestra la función de distribución $g(r)$ para un líquido simple:

Si nos vamos alejando de la molécula central los máximos y mínimos se hacen cada vez menos significativos y en el límite de distancia infinita la distribución tiende a ser uniforme. Como se puede observar, en un líquido simple la estructuración de sus átomos llega a distancias de varias veces el diámetro molecular.

Para el sistema de celdas realizaremos un estudio similar mediante las técnicas desarrolladas en el capítulo 3. La distancia que utilizaremos será la distancia topológica (el número de celdas mínimo que hay que recorrer para unir dos celdas cualesquiera del sistema) y la distribución de celdas la caracterizaremos mediante la probabilidad de encontrar una celda con m lados a distancia j de una de n lados $C_j(n, m)$.

En esta sección aplicaremos los desarrollos teóricos del capítulo 3 de este trabajo con el fin de caracterizar la estructura de capas de las celdas en el régimen de agregación que más estructuración produce: el régimen DLCA.

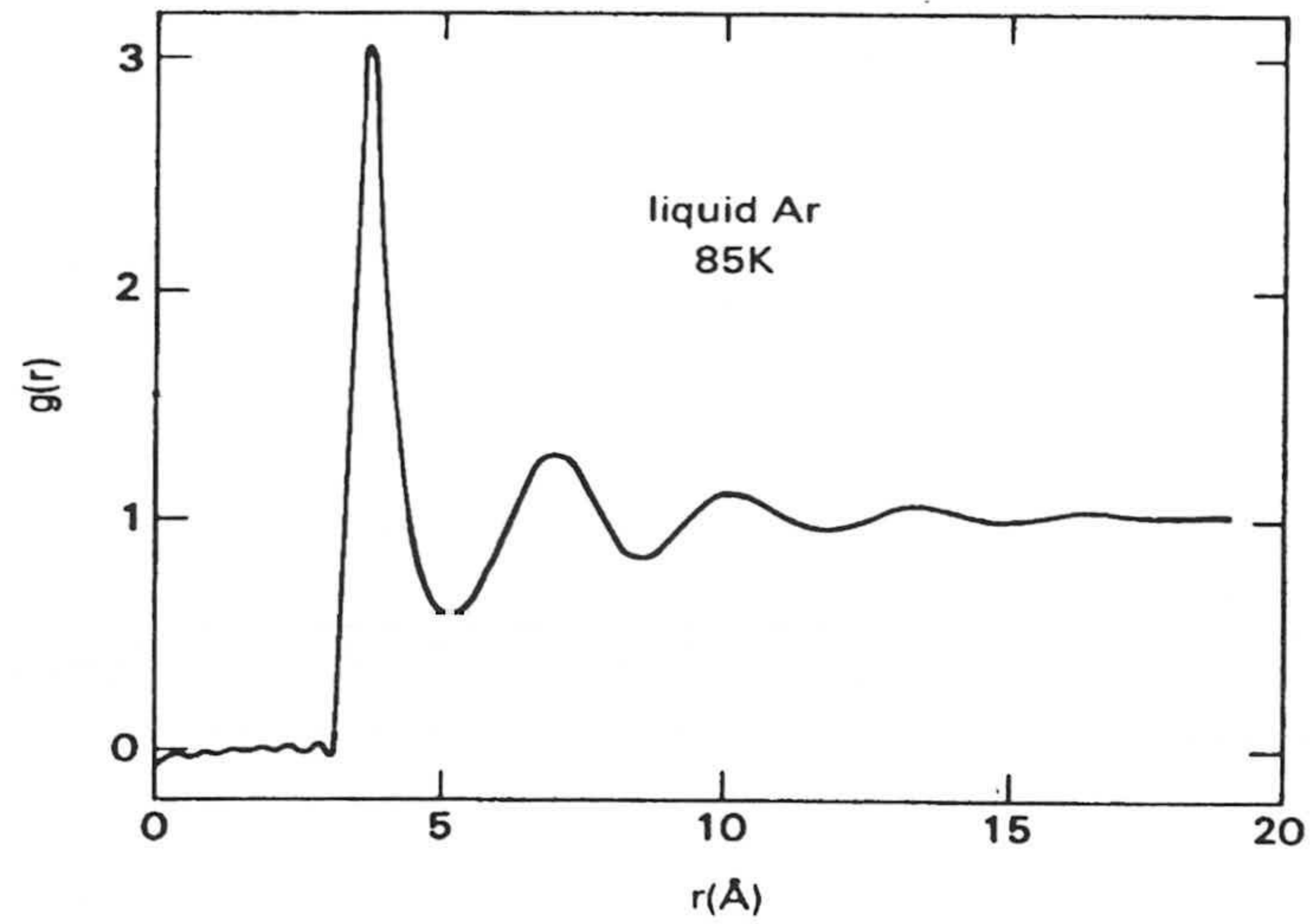


Figura 4.14: Función de distribución del argón líquido a una temperatura de 85K. El máximo más pronunciado corresponde a la primera capa de átomos en torno a uno dado. Las oscilaciones de la función $g(r)$ ponen de manifiesto la estructura en forma de capas de coordinación.

Cuadro 4.4: Analogía entre $g(r)$ y $C_j(n, m)$

líquido simple	sistema de celdas
r	j
$P(r)$	$C_j(n, m)$
ρ^2	$C_j^{des}(n, m)$
$g(r)$	$\frac{C_j(n, m)}{C_j^{des}(n, m)}$

Comportamientos asintóticos de $K_j(n)$ y $M_j(n)$

Como antes se ha comentado, una capa esta constituida por todas las celdas que se encuentran a una misma distancia topológica de una dada. Una capa no es más que un anillo de celdas, y según la expresión (2.67), es de esperar un comportamiento lineal de $K_j(n)$ (el número medio de celdas a distancia j de una celda de n lados) en función de la distancia topológica j [83, 85]:

$$K_j(n) = Aj + B(n)$$

La magnitud $K_j(n)$ se ha representado en función de j para valores distintos de n al principio ($t = 20$) y al final ($t = 32995$) de una simulación de la agregación en el régimen DLCA (véase figura 4.15). El comportamiento de $K_j(n)$ es lineal con j para todos los valores de n y para distancias $j \geq 3$. Este comportamiento lineal con j indica que a partir de esa distancia ya no importa la forma de la celda central.

La ordenada en el origen $B(n)$ depende ligeramente de n y siempre está próxima a cero, mientras que la pendiente A es totalmente independiente de n . Si los anillos concéntricos de la estructura de capas fueran circulares, entonces se cumpliría la relación $K_j(n) \sim 2\pi j$. Sin embargo, el coeficiente A está siempre muy por encima de 2π : toma valores cercanos a 11 al principio de la agregación y se aproxima al valor 9,25 al final del proceso (figura 4.16). Este resultado apunta a que la estructura de celdas no está constituida por anillos circulares sino por *anillos rugosos* (con entrantes y salientes). A medida que avanza el progreso de agregación el coeficiente A disminuye hasta 9,25, lo que se interpreta claramente como una tendencia a disminuir la rugosidad de la superficie con el tiempo.

Nótese que el comportamiento de $A(t)$ recuerda al de $\mu_2(t)$ y $n_0(t)$. Antes de llegar al escalado dinámico el sistema de celdas se ordena y la estructura de capas se vuelve menos rugosa. Cuando el sistema alcanza el escalado dinámico $t > t_{esc} \approx 8500$ el coeficiente A varía muy poco, respecto de su valor estacionario en torno a 9,3.

El número total medio de lados en una capa a distancia j de una celda con n lados, $M_j(n)K_j(n)$, depende linealmente con $K_j(n)$ para todos los valores de la distancia topológica $j \geq 2$ (véase la figura 4.17). Todas las series de datos para

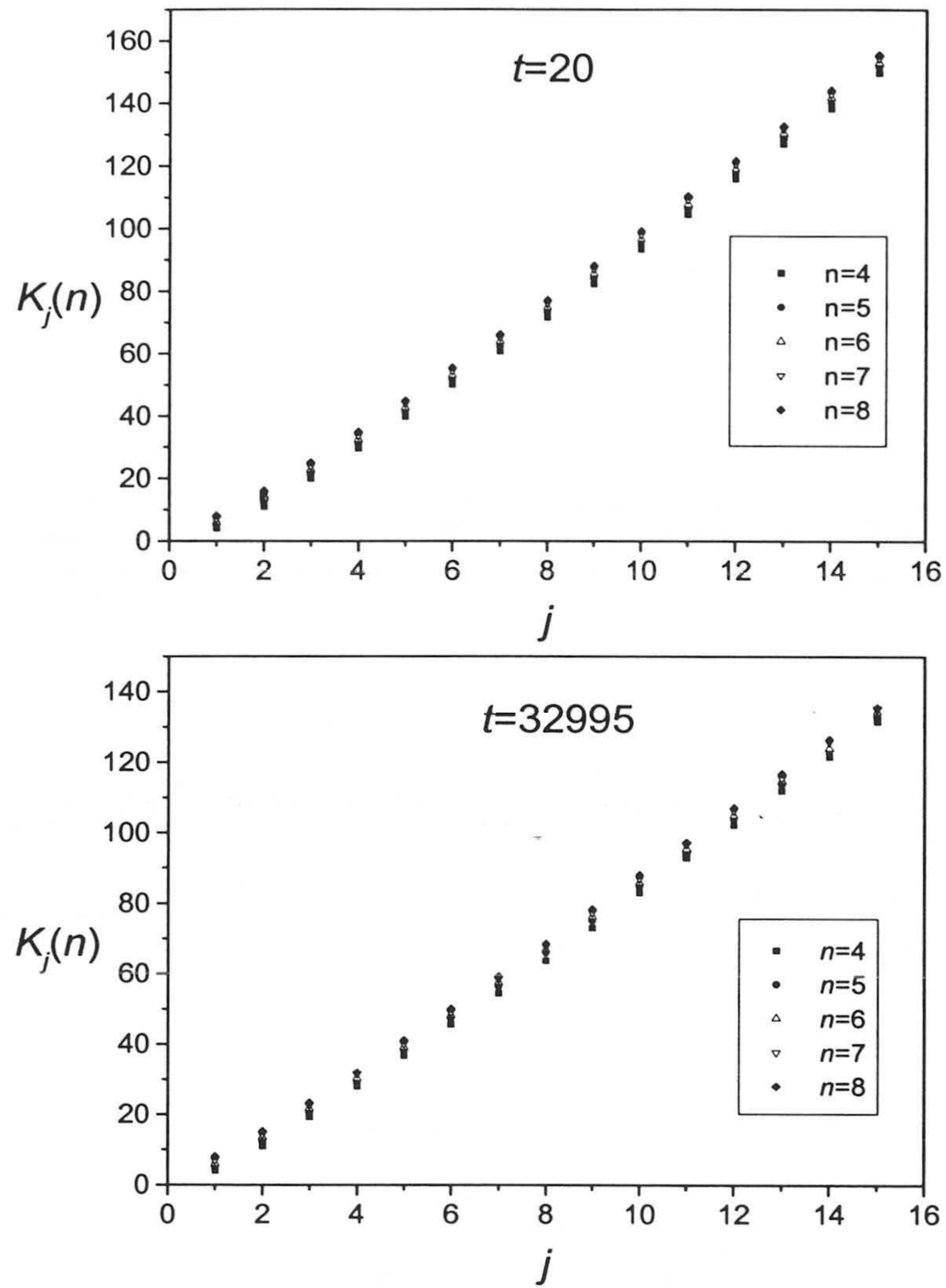


Figura 4.15: Número medio de celdas de una capa j alrededor de una celda de n lados, $K_j(n)$, en función de la distancia j para $n \in [4, 8]$ al principio ($t=20$) y al final de la agregación ($t=32995$).

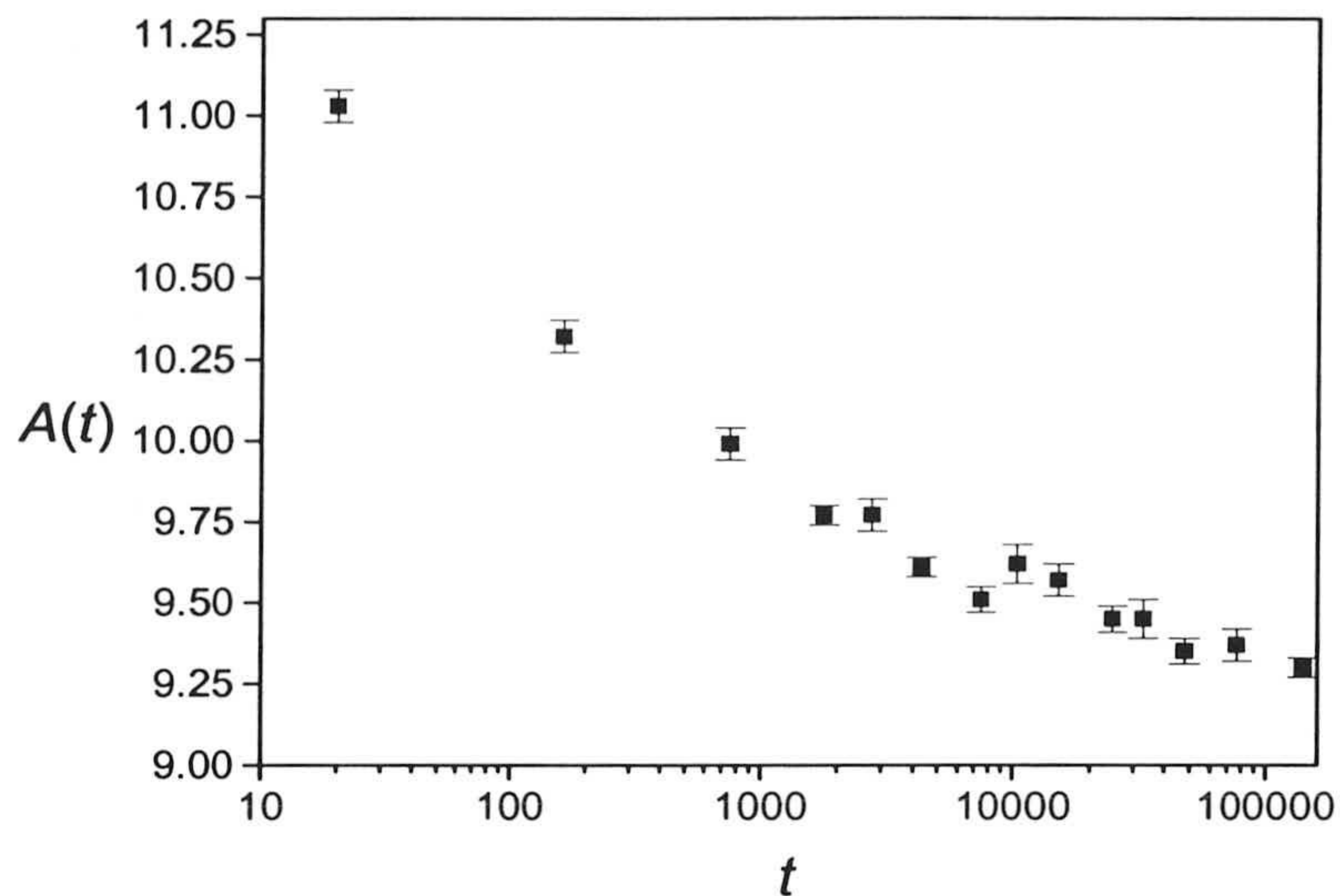


Figura 4.16: Evolución temporal del parámetro de A (A_j es el perímetro promedio de una capa j) a lo largo de la agregación DLCA.

distintos valores de j ajustan perfectamente a una única recta para $j \geq 2$ ($j = 1$ no encaja en esta recta porque en esta zona se verifica la ley de Aboav-Weaire) de pendiente:

$$M_j(n) = 6,0018 \pm 0,0009 \quad j \geq 2 \quad (4.7)$$

El número medio de lados de las celdas a distancia $j \geq 2$ es independiente del número de lados de la celda central e igual a 6, confirmando la expresión (2.68) del capítulo 3. Este resultado es una consecuencia del comportamiento lineal de $K_j(n)$ con j y de la igualdad (2.60), la cual es válida únicamente si no hay defectos topológicos en el sistema de celdas. Pero, ¿establece esta igualdad por sí sola la ausencia total de defectos? La respuesta es un **no** rotundo. Como veremos al final de este capítulo, los defectos tienen una importancia crucial sobre las correlaciones y constituyen una proporción importante del número total de celdas del sistema.

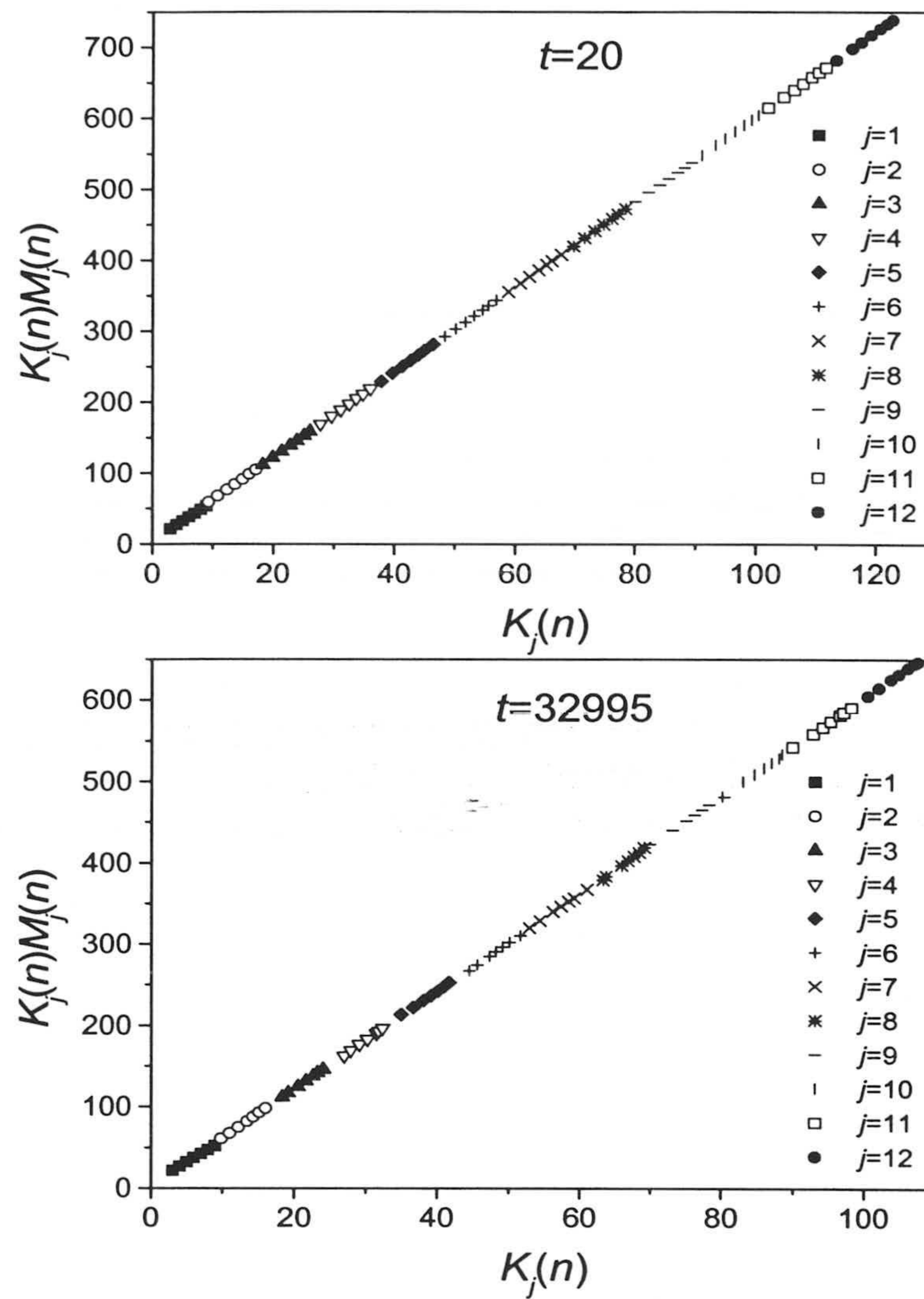


Figura 4.17: Número total promedio de lados, $M_j(n)K_j(n)$ en función del número medio de celdas $K_j(n)$ para $n \in [3, 9]$ y $j \in [1, 12]$ al principio ($t=20$) y al final de la agregación ($t=32995$).

Correlaciones entre celdas

La ley de Aboav-Weaire no es más que una correlación entre una celda y sus vecinas ($j = 1$). Aquí extenderemos el concepto de correlación para incluir las celdas a distancias cada vez mayores.

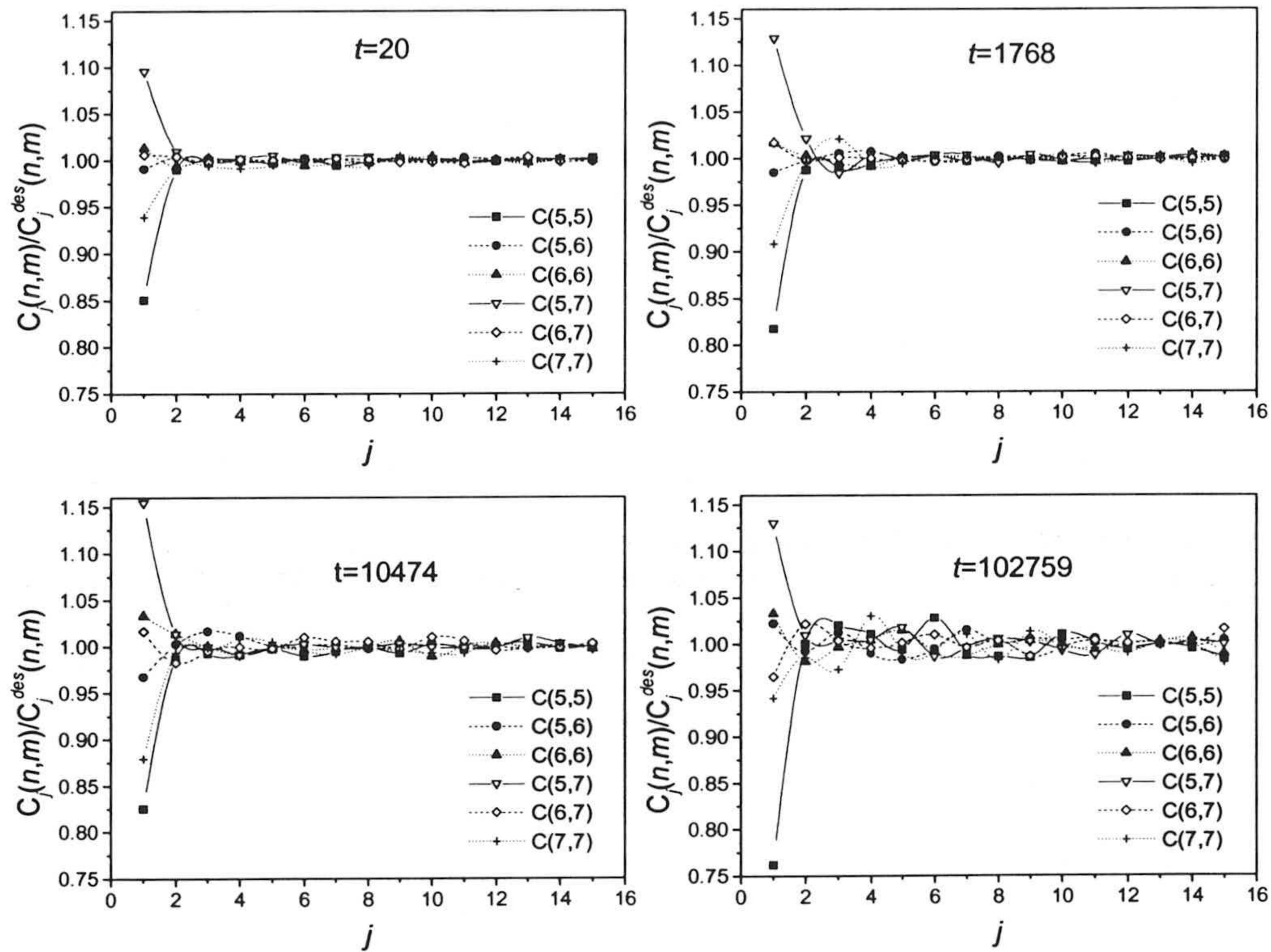


Figura 4.18: Cuatro imágenes de las correlaciones para diferentes tiempos de la agregación en el régimen DLCA. Con el progreso de la agregación las correlaciones relativas aumentan en amplitud.

Para estimar el alcance de las correlaciones y su dependencia en el tiempo se ha estudiado el comportamiento de $C_j(n,m)/C_j^{des}(n,m)$ en función de la distancia y para varios pares (n,m) [86].

En la figura 4.18 aparecen las correlaciones para 4 tiempos (2 antes del comienzo del escalado dinámico y 2 después). Inicialmente ($t = 20$) sólo existen

correlaciones entre celdas adyacentes debido a la ley de Aboav-Weaire y a partir de $j = 2$ el sistema se muestra totalmente descorrelacionado. Al transcurrir el tiempo se van observando cada vez más oscilaciones, y al final de la agregación es evidente que las correlaciones son significativamente más importantes respecto del inicio. Al igual que la función de distribución $g(r)$ para líquidos simples, aquí también aparece una modulación de las correlaciones a modo de capas de coordinación de celdas en estadios avanzados de la agregación: la agregación DLCA ha producido una ordenación de los agregados y de las celdas asociadas a ellos.

Si para un par (n, m) el cociente C_j/C_j^{des} es mayor que la unidad, tenemos una atracción entre celdas. Si es menor que la unidad, el par de celdas en concreto se “repele.” a esa distancia. En el límite $j \gg 1$ la correlación entre celdas $C_j(n, m)$ factoriza y el cociente C_j/C_j^{des} tiende a la unidad: el número de lados de la celda central no tiene efecto a grandes distancias.

Aunque estas imágenes muestran claramente un aumento de las correlaciones entre celdas, es importante decir que la magnitud de dichas correlaciones no es muy importante para celdas no adyacentes. Si bien el mecanismo de agregación DLCA induce una reestructuración y modulación de las correlaciones con el tiempo, éstas no parecen ser demasiado significativas. Es posible que la agregación en sistemas bajo intensas fuerzas de interacción entre agregados conduzca a correlaciones más intensas y a mayores distancias.

Defectos topológicos

Teóricamente, la inclusión de defectos topológicos produce un aumento del número de grados de libertad del sistema de celdas y consecuentemente una disminución de las correlaciones entre celdas. En un sistema sin defectos en el que se cumple la ley de Aboav-Weaire la correlación entre celdas alcanza al menos a la capa $j = 3$. Cuando introducimos los defectos, la correlación puede perderse para $j = 2$ sin que se viole ninguna restricción.

Si suponemos que la fracción de defectos a distancias $j \geq 3$ respecto del número total medio de celdas en una capa es constante e independiente de j

$(\Lambda = \langle K_j^d \rangle / \langle K_j \rangle)^1$, que el número medio de lados atrapados en un defecto no depende de j (generalmente sólo hay un lado atrapado en cada defecto), y teniendo en cuenta que para $j \geq 3$, $M_j(n)$ es prácticamente independiente de n , podemos recurrir a la expresión (2.86) para estimar la proporción de defectos:

$$\eta\Lambda \approx (M_j - 6)j \quad j \geq 3 \quad (4.8)$$

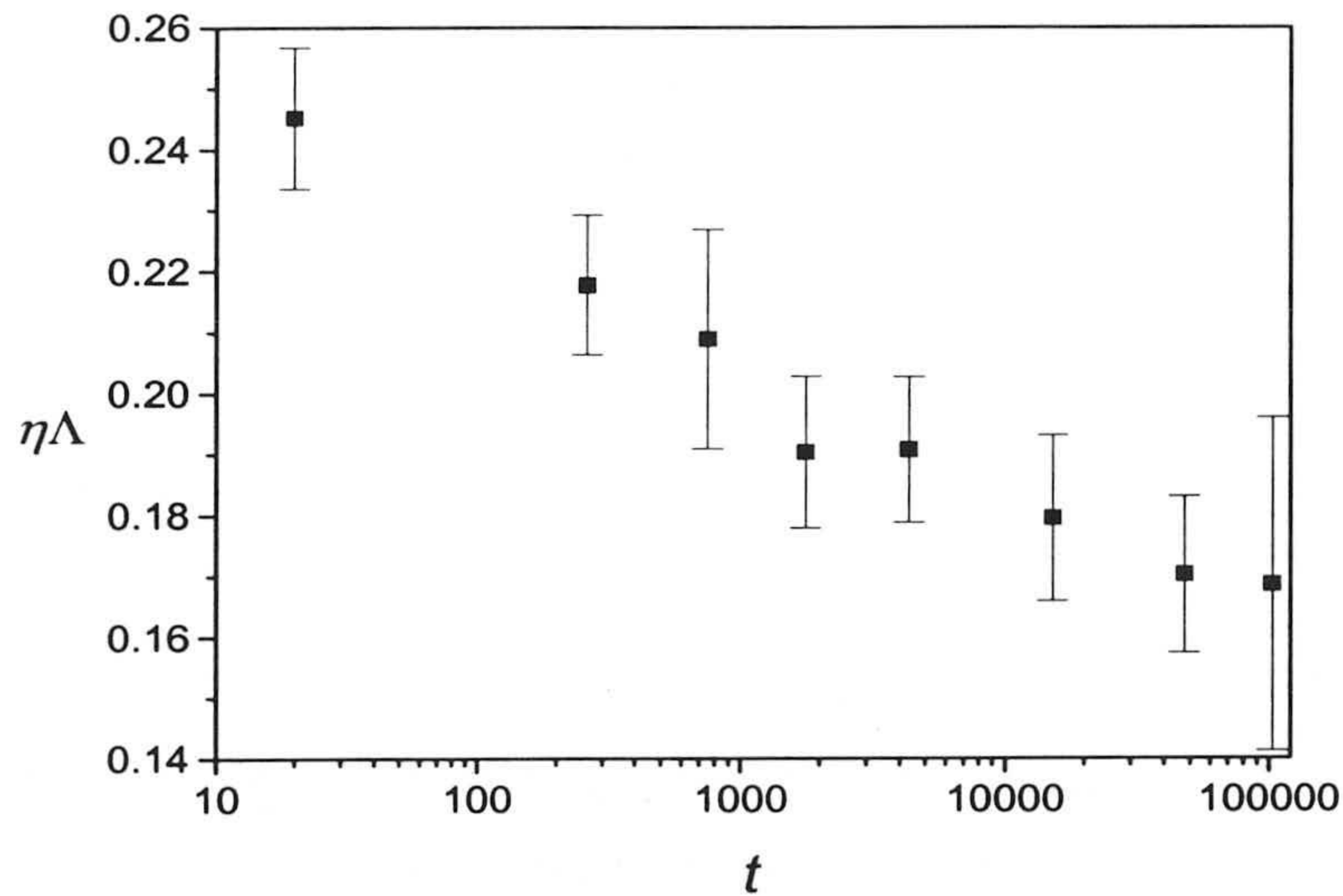


Figura 4.19: Evolución temporal de la proporción media de lados atrapados en algún defectos en una capa cualquiera durante el proceso de agregación DLCA.

El comportamiento de la proporción de lados defectuosos con el tiempo en una capa con $j \geq 3$ (véase figura 4.19) es decreciente con el tiempo y parecido al del coeficiente $n_0(t)$, mostrado en la figura 4.11. *Durante el proceso de agregación se genera una estructuración que hace disminuir el número de defectos del sistema de celdas. Al decrecer la proporción de defectos el sistema se ordena, disminuyen los grados de libertad y aumentan las correlaciones entre celdas.*

Los defectos son arrugas de los anillos que se intersectan a sí mismas y la disminución del número de defectos en una capa determinada es también la

¹En este trabajo se ha observado que la proporción de defectos Λ_j se hace independiente de la distancia j sólo a grandes distancias. Sin embargo, nosotros supondremos para simplificar los cálculos que esto ocurre a cualquier valor de la distancia.

consecuencia de que el perímetro disminuya con el tiempo. Además, puesto que el número de defectos nunca llega a anularse, el perímetro de los anillos siempre permanece por encima de $2\pi j$

Con todo este desarrollo comprobamos que la agregación DLCA induce una ordenación topológica que se manifiesta más allá de las celdas vecinas próximas de una dada. Este hecho es en cierta forma sorprendente dado que en el régimen DLCA no existen interacciones de largo alcance que correlacionen de algunas formas a los agregados alejados entre sí. Esta ordenación, es por tanto una simple consecuencia del mismo proceso difusivo de los agregados durante el proceso de coagulación.

Comportamiento asintótico de la carga topológica

Hemos encontrado en nuestras simulaciones de DLCA que las correlaciones a distancias mayores que $j = 2$ son prácticamente despreciables (sólo las vecinas y las vecinas de las vecinas se ven verdaderamente afectadas por la forma de la celda central). Para este caso particular se afirmó en el capítulo dos que la carga topológica media encerrada en una capa dependería linealmente con la distancia topológica j en el límite asintótico, ($\langle Q_j \rangle = Cj + cte$).

Como era de esperar, esta dependencia lineal también aparece en nuestro estudio de la agregación para cualquier tiempo (antes y después del escalado) y para $j \geq 3$ (figura 4.20). Con este resultado confirmamos que el límite asintótico de las propiedades topológicas se alcanza en $j = 3$. A partir de esta distancia el número de lados de la celda central es un dato superfluo que no afecta al número de lados de las celdas de cada capa, y no existe alguna correlación entre las celdas. No obstante, es razonable pensar que en sistemas agregantes con una interacción repulsiva de largo alcance entre las partículas se observe una mayor estructuración y ordenación de las celdas a grandes distancias topológicas.

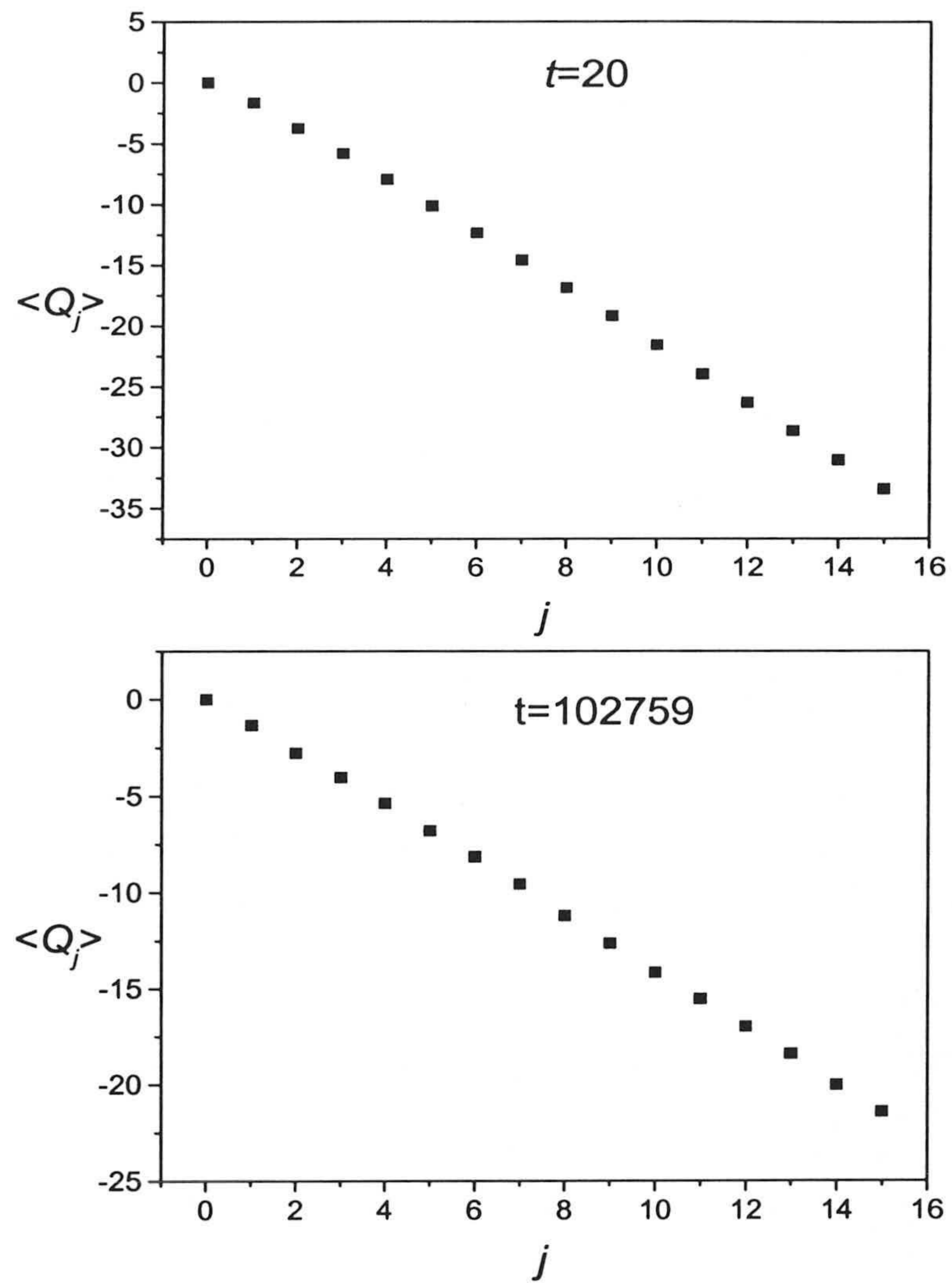


Figura 4.20: Carga promedio acumulada en el racimo que va desde la celda central hasta la capa j al principio ($t = 20$) y al final ($t = 102759$). A partir de $j = 3$ se observa un comportamiento lineal con la distancia.

4.4. Efecto de la concentración de partículas

Es un hecho comprobado en diferentes ramas de la ciencia, tanto experimentalmente como por medio de técnicas de simulación, que las propiedades de los sistemas densos son muy diferentes que las de los diluidos. En el caso de los procesos de agregación también se ha puesto de manifiesto la importancia de la densidad inicial de partículas en la ulterior evolución del sistema.

Así, para sistemas concentrados por encima de un determinado valor crítico, el proceso de coagulación conduce al denominado fenómeno de *percolación*. En su forma original, la percolación es un modelo estático. El modelo de percolación más sencillo se define en una red cuadrada, en el que cada uno de los espacios es ocupado con una probabilidad p constante. Una vez rellenados todos los espacios se identifican los agregados formados por los espacios ocupados que vecinos próximos entre sí. Para una probabilidad de ocupación p por debajo de un valor crítico todos los agregados son finitos, pero si por el contrario la probabilidad de ocupación supera este valor, aparece un agregado infinito que rellena todo el espacio. En simulación, este proceso se observa cuando se forma un agregado cuyo tamaño sobrepasa las dimensiones del recinto de simulación. En la naturaleza, sin embargo, las partículas interactúan mutuamente y están sometidas a procesos tales como la difusión. En esos sistemas donde las partículas interactúan y coagulan, el fenómeno de percolación no sólo es afectado por la concentración de partículas, sino también por las interacciones entre ellas [109, 110, 111, 112].

Después de la percolación, las propiedades estructurales (como la dimensión fractal) y las cinéticas se ven afectadas y ya no podemos considerar este proceso como una agregación en el sentido habitual. El porqué de este fenómeno es sencillo de entender: el radio característico de un agregado constituido por todas las partículas del sistema, N_0 , sigue la ley $R \sim N_0^{1/d_f}$, mientras que el tamaño de la caja donde tiene lugar la simulación es $L = (N_0/\rho)^{1/d}$, donde ρ es la densidad en número de partículas y d la dimensión del espacio. Ya que $d_f \leq d$ para un agregado de naturaleza fractal, es seguro que llegará un momento a lo largo de la agregación en el que $R = L$, instante en el cual tiene lugar la percolación.

El estudio que se va a presentar a continuación forma parte de una colab-

oración científica con el **Profesor Agustín González** (UNAM, México). En este estudio sólo nos interesará el proceso de agregación en sí, por lo que siempre nos mantendremos por debajo del umbral de percolación. Sin embargo, aún en ausencia de percolación, veremos cómo la dimensión fractal, el exponente z y la función de escalado se ven fuertemente afectados al incrementar la concentración de partículas, φ . En simulaciones DLCA en tres dimensiones ya se ha observado que d_f y z aumentan con φ según leyes de potencia [15]. Es de esperar, por tanto, un comportamiento similar en nuestras simulaciones DLCA para dos dimensiones.

Con el objetivo de caracterizar el proceso de agregación en distintas condiciones iniciales de concentración de monómeros se estudiaron los siguientes valores de fracción superficial de partículas:

$$\varphi = \{0,001, 0,003, 0,007, 0,01, 0,03, 0,07, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4\}$$

El número de simulaciones realizadas fue de 10 para las tres densidades más bajas y 20 para el resto. La fracción de superficie se ajustó al valor requerido variando tanto el número inicial de monómeros como el tamaño de la caja. Así, se emplearon 16000 monómeros para $\varphi = 0,001$ y 48000 para los otros casos. En cada simulación se extrajeron los datos cinéticos y estructurales, los cuales fueron posteriormente promediados para obtener los resultados definitivos [113].

4.4.1. Efecto sobre la dimensión fractal

La dimensión fractal de los agregados se obtuvo mediante el método del radio de giro. Para ello se representó una única curva con los valores medios del radio de giro R_g para cada tamaño de agregado, i , la cual se ajustó a una ley de potencias. Esta ley, desafortunadamente, no se verifica siempre. Así, es necesario excluir del ajuste los puntos correspondientes a tamaños pequeños debido a que la relación $i \sim R_g^{d_f}$ sólo es cierta en el límite asintótico de tamaños grandes. Los tamaños pequeños requieren de la inclusión de sumandos adicionales en la relación anterior, los denominados *términos de corrección al escalado*. Además, para simulaciones con mayor densidad de partículas se observan desviaciones respecto de la ley de potencias cuando aparecen agregados de gran tamaño.

Este fenómeno surge cuando, debido al gran tamaño de los agregados, el sistema se encuentra próximo al *punto de gelación*. Entonces algunos agregados grandes empiezan a sentir el tamaño finito del sistema y su dimensión fractal intenta cambiar del valor característico para DLCA al valor correspondiente para agregados percolantes.

Los valores de la dimensión fractal obtenidos para cada fracción de superficie teniendo en cuenta las anteriores precauciones se ajustaron a la ley

$$d_f = d_f^0 + a\varphi^c \quad (4.9)$$

donde d_f^0 es la dimensión fractal en el límite de baja densidad y a y c son dos parámetros adimensionales. Los resultados del ajuste son (véase la figura 4.21):

$$\begin{cases} d_f^0 = 1,445 \pm 0,003 \\ a = 1,005 \pm 0,059 \\ c = 0,999 \pm 0,045 \end{cases} \quad (4.10)$$

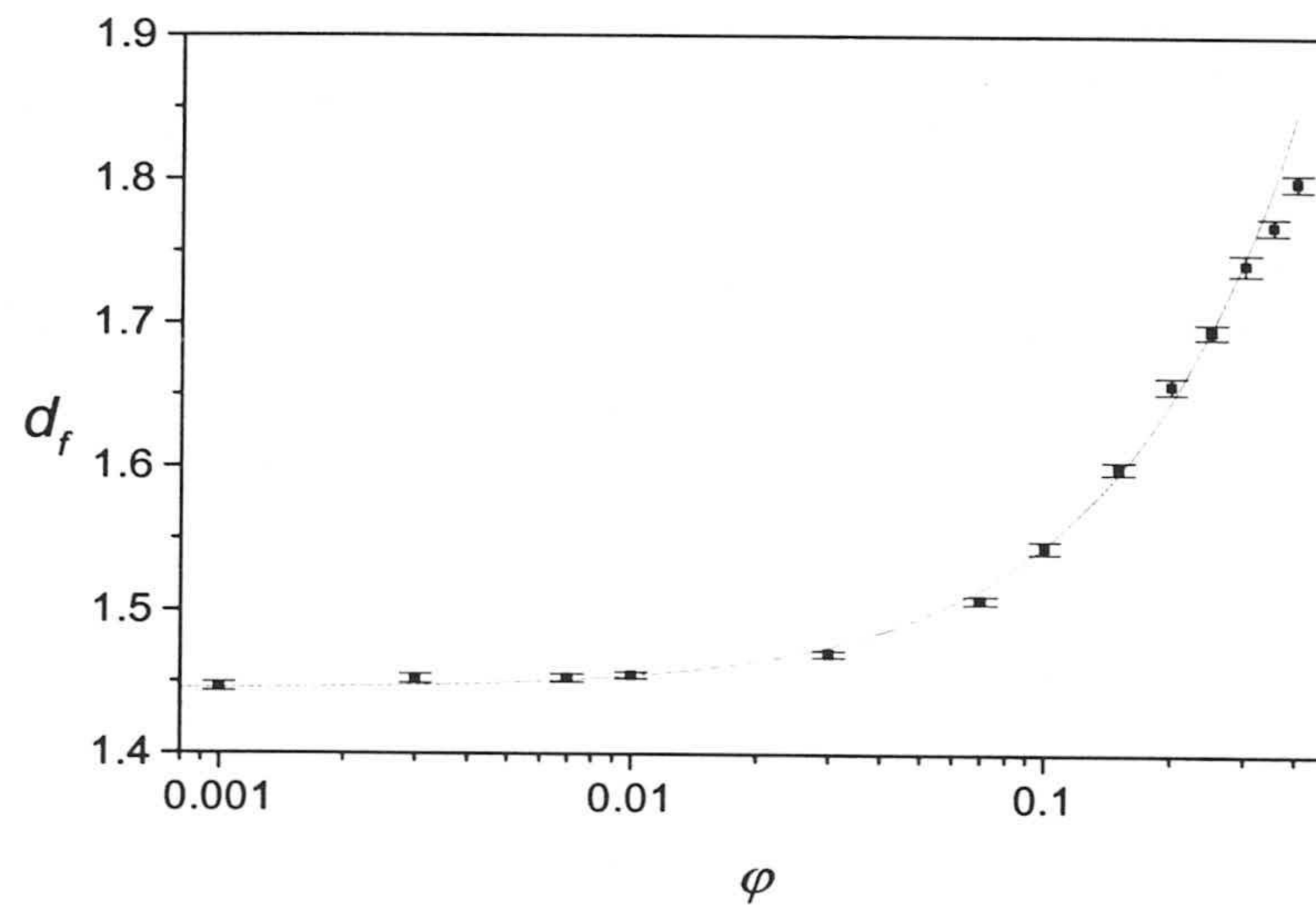


Figura 4.21: Dimensión fractal de los agregados en función de la fracción de partículas ajustados de acuerdo con la ley $d_f = d_f^0 + a\varphi^c$.

Es importante decir que los dos puntos correspondientes a las fracciones de superficie más elevadas, $\varphi = 0,35, 0,4$, han sido excluidos del ajuste. La razón

de esto es la aparición de un nuevo efecto a altas concentraciones de partículas. En primer lugar, es obvio que la dimensión fractal de los agregados no puede crecer por encima de 2, la dimensión del espacio. Sin embargo, si intentamos prolongar la curva se observa que ésta alcanza el valor de $d_f = 2$ para $\varphi \approx 0,55$. A tan altas concentraciones estamos muy próximos del umbral de percolación y ya no tiene sentido hablar de agregación. Por este motivo, no se han incluido en los cálculos fracciones de superficie por encima de $\varphi = 0,3$.

Como cabía esperar, a muy bajas densidades obtenemos una dimensión fractal cercana a 1.45, el valor aceptado hasta el momento para el régimen DLCA. El aumento de la dimensión fractal con la densidad de partículas se puede apreciar visualmente sin más que atender a la figura 4.22. A baja densidad la estructura de los agregados grandes es mucho más lineal, mientras que a alta concentración de partículas es bastante más compacta.

El aumento de la dimensión fractal con la concentración es fácil de explicar. Para sistemas muy diluidos, dos agregados se tocan y coagulan principalmente en las zonas externas de sus ramas, lo cual conduce a la formación de una estructura abierta y de baja dimensión fractal. Sin embargo, a altas concentraciones, dos agregados que están a punto de tocarse han sido generados en lugares cercanos uno del otro, favoreciéndose entonces que las dos estructuras no se toquen en partes exteriores, sino en zonas más internas. En consecuencia, los agregados formados en condiciones de alta densidad de partículas son más compactos y con mayor dimensión fractal.

4.4.2. Efecto sobre los exponentes cinéticos

A lo largo de los procesos de agregación se calculó la evolución temporal del tamaño medio en número y en peso, $S_n(t)$ y $S_w(t)$ respectivamente. A partir del comportamiento asintótico de estas cantidades ($S_n(t) \sim t^{z'}$ y $S_w(t) \sim t^z$), es posible determinar los exponentes cinéticos z y z' .

Para que los ajustes tengan validez es necesario que la zona de escalado, es decir, la zona donde los tamaños medios crecen con el tiempo según una ley de potencias, sea lo suficientemente amplia. En las simulaciones para bajas concentraciones esto siempre se cumple. Sin embargo, al aumentar la concentración

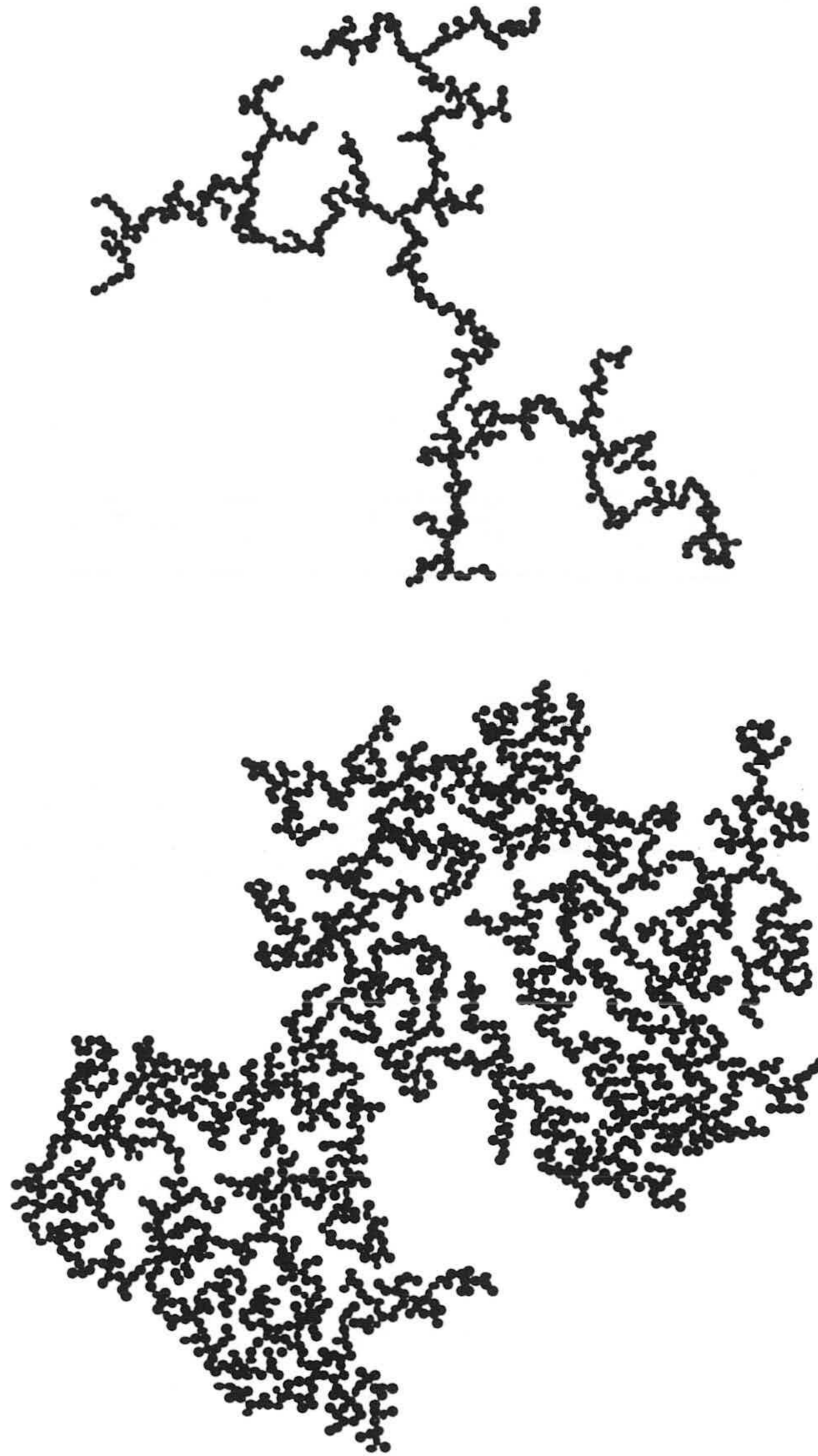


Figura 4.22: Agregados formados a una fracción de superficie de $\varphi = 0,001$ (imagen superior) y $\varphi = 0,35$ (imagen inferior).

de partículas la región de escalado tiende progresivamente a hacerse más corta, llegando incluso a desaparecer cuando la densidad es lo suficientemente grande. En la figura 4.23 quedará patente este efecto al comparar el tamaño medio en peso obtenido en una simulación a baja densidad y otra a alta. Mientras que a bajas concentraciones la región lineal está perfectamente definida, no ocurre lo mismo a altas concentraciones. Las simulaciones indican que por encima de $\varphi = 0,07$ es imposible definir ningún exponente cinético. Por este motivo, se tomó este valor como umbral máximo en el estudio cinético.

Los ajustes se realizaron empleando una dependencia similar a la que se usó para la dimensión fractal. Ésta es:

$$\begin{aligned} z &= z_0 + \alpha\varphi^\gamma \\ z' &= z'_0 + \alpha'\varphi^{\gamma'} \end{aligned} \quad (4.11)$$

y los resultados obtenidos

$$\begin{cases} z_0 = 0,595 \pm 0,005 \\ \alpha = 0,807 \pm 0,093 \\ \gamma = 0,599 \pm 0,051 \end{cases} \quad (4.12)$$

$$\begin{cases} z'_0 = 0,598 \pm 0,002 \\ \alpha' = 0,855 \pm 0,035 \\ \gamma' = 0,610 \pm 0,018 \end{cases} \quad (4.13)$$

El aumento de los exponente z y z' con la concentración es probablemente debido al hecho de que los agregados necesitan recorrer distancias más cortas para chocar y coagular. Los valores de z y z' obtenidos en las simulaciones poseen, dentro del error, la misma dependencia con la fracción de superficie. El resultado es lógico, ya que en el régimen DLCA se verifica que los dos tamaños medios escalan de la misma forma: $S_w(t) \sim S_n(t)$.

En el límite de baja densidad de partículas la evolución de la distribución de tamaños y de los tamaños medios vendrá controlada por la ecuación de Smoluchowski. Ya que las simulaciones aquí realizadas corresponden al régimen controlado por difusión (DLCA), es de esperar que sea el kernel Browniano (ecuación (1.84)) el capaz de predecir los resultados. Este kernel posee un parámetro de

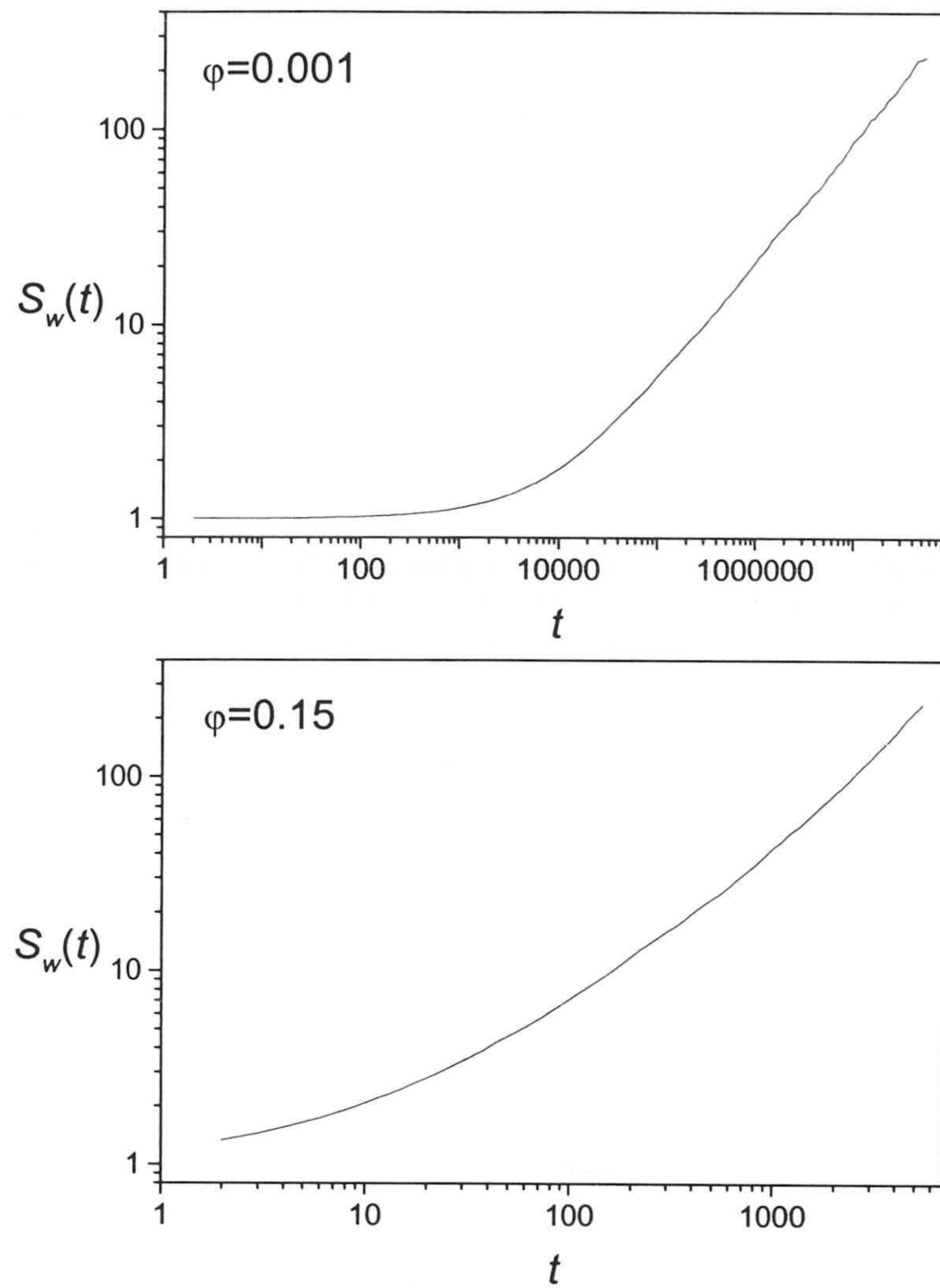


Figura 4.23: Dependencia temporal del tamaño medio en peso para concentraciones bajas $\phi = 0,001$ y altas $\phi = 0,15$. En el primer caso aparece una región lineal amplia definida con un exponente z bien definido, mientras que en el segundo no se llega a alcanzar el escalado.

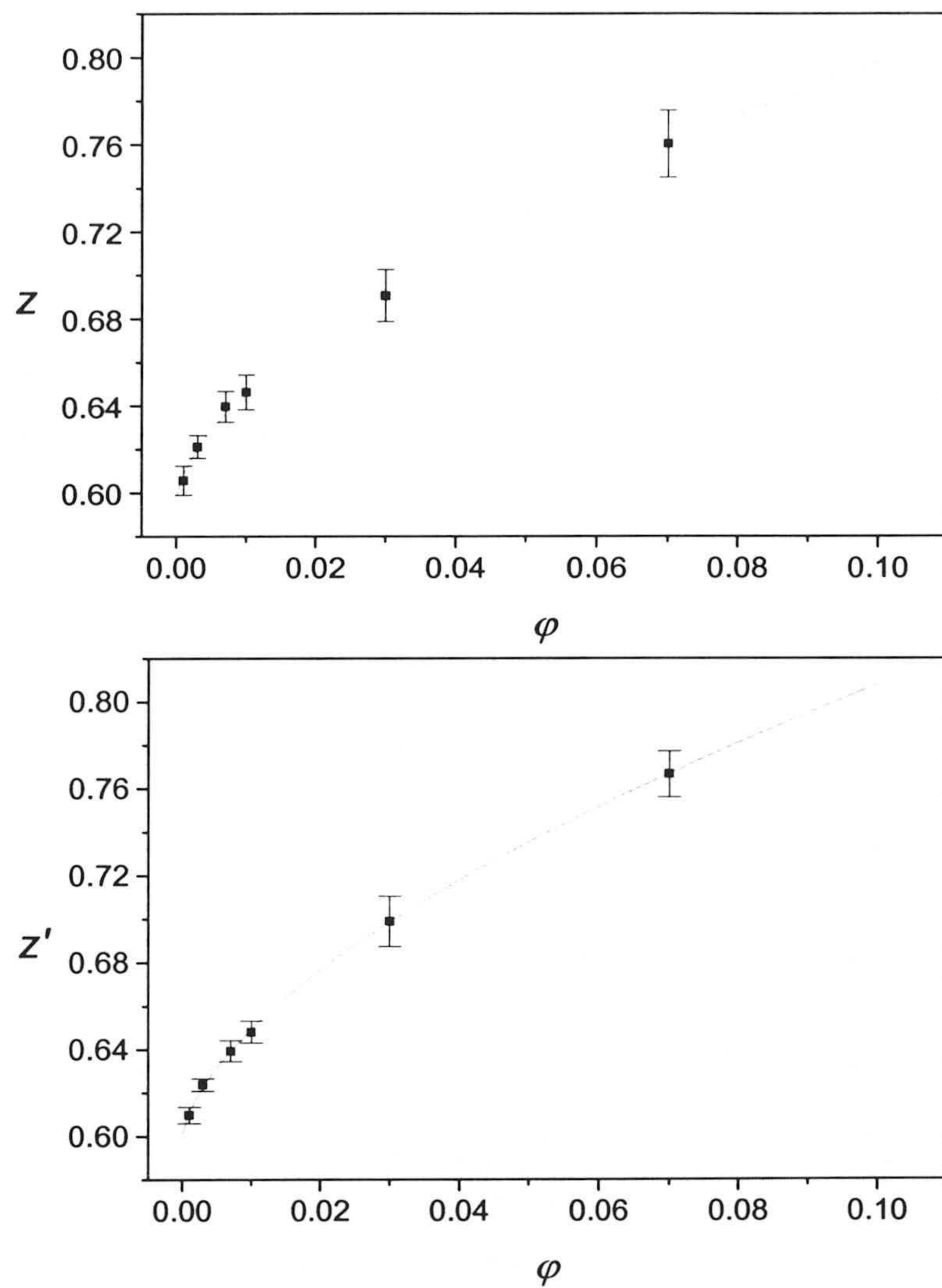


Figura 4.24: Exponentes cinéticos z (figura superior) y z' (figura inferior) en función de la fracción de superficie.

homogeneidad $\lambda = -1/d_f = -1/1,45$, y un exponente z dado por

$$z = \frac{1}{1 - \lambda} = \frac{1}{1 + 1/1,45} = 0,592 \quad (4.14)$$

Como se puede observar, los valores de d_f^0 y z_0 conseguidos extrapolando los resultados de simulación en el límite densidad nula son los mismos que los que predice el modelo de kernel Browniano. Al aumentar la densidad, sin embargo, d_f y z crecen de acuerdo la ecuación (4.11), apartándose de sus valores para densidad nula. Ésto demuestra que, debido al efecto de los múltiples choques, ya no es posible caracterizar el proceso de agregación mediante la ecuación de Smoluchowski cuando la fracción de superficie no es lo suficientemente pequeña. Como regla, podemos afirmar que la ecuación de Smoluchowski sólo es aplicable si $\varphi \leq 0,001$.

4.4.3. Efecto sobre la función de escalado

En general, el escalado de la distribución de tamaños observado en las simulaciones es bastante bueno, sobre todo para fracciones de superficie inferiores a $\varphi = 0,07$. Sin embargo, la forma de la función de escalado, obtenida al representar $S_w(t)^2 n_s(t)$ en función de $s/S_w(t)$ para distintos tiempos por encima del tiempo de escalado, cambia al variar la concentración de partículas. La figura 4.25 pone de manifiesto este hecho al representar las funciones de escalado para dos casos extremos, uno a baja concentración ($\varphi = 0,001$) y otro a alta ($\varphi = 0,2$).

Para la concentración $\varphi = 0,001$ la curva posee forma de campana asimétrica (como ya se ha comprobado anteriormente en este capítulo), con el brazo izquierdo más corto que el derecho. Sin embargo, para $\varphi = 0,2$, la campana es manifiestamente más ancha y el escalado más pobre. El primer fenómeno indica que la distribución de tamaños es más polidispersa en procesos de agregación a alta densidad de partículas, posiblemente debido a que el sistema reacciona tan rápidamente que no tiene tiempo suficiente a reestructurarse. Por otra parte, el pobre escalado de la distribución de tamaños es debido a que, a esta densidad tan elevada, no ha sido posible definir un exponente z ni una región de escalado. Por tanto, es lógico que las curvas correspondientes a distintos tiempos no

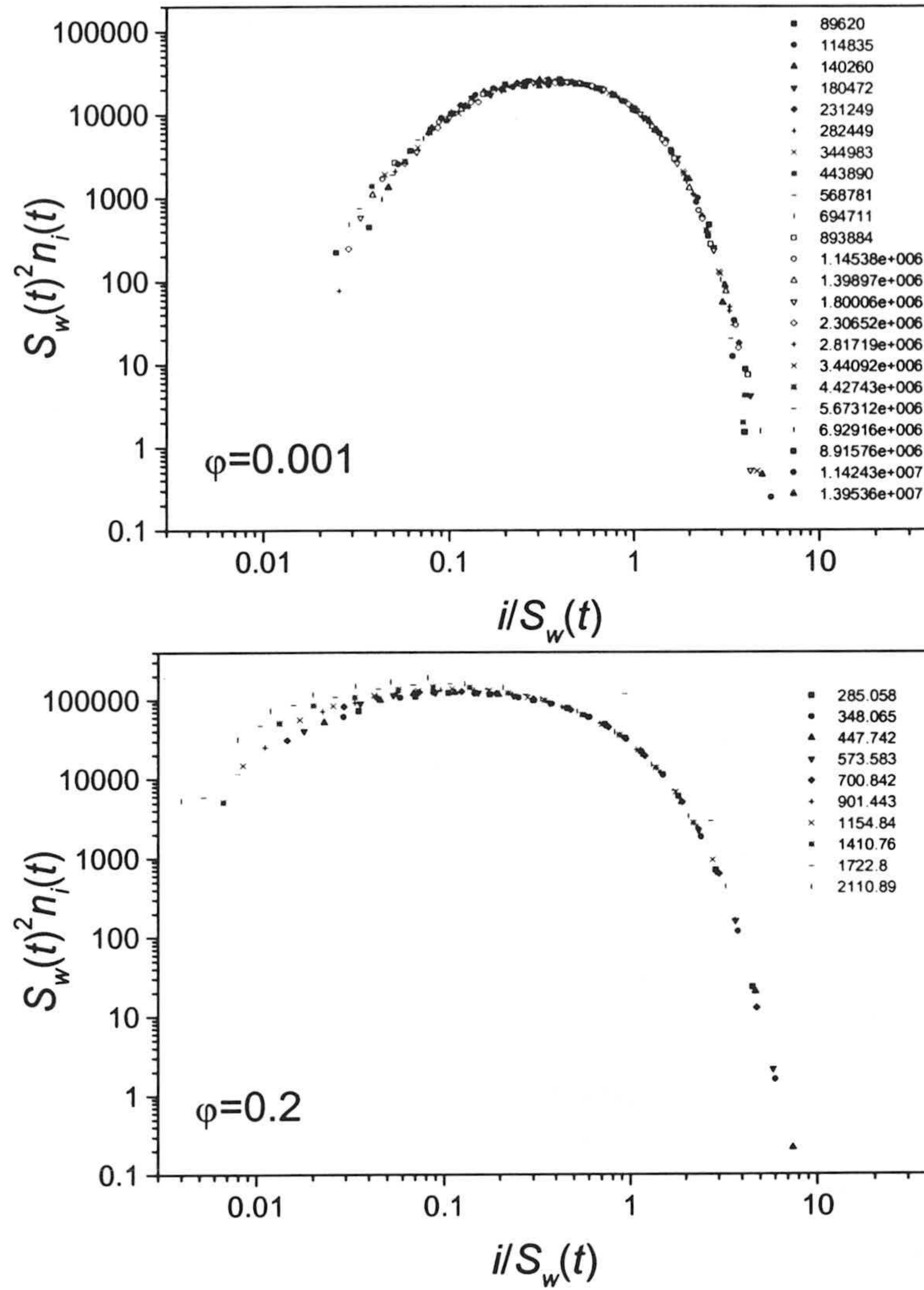


Figura 4.25: Funciones de escalado obtenidas por simulación a las concentraciones $\phi = 0,001$ (figura superior) y $\phi = 0,1$ (figura inferior).

colapsen en una única curva universal.

Como comentario final decir que, efectivamente, la concentración de partículas es un parámetro muy influyente en los procesos de agregación. La principal consecuencia es la de reducir el tiempo de difusión de los agregados antes de encontrarse. Es por ese motivo por el cual el kernel Browniano falla al intentar describir la coagulación a altas densidades. Además, a medida que aumentamos la concentración, el radio de los agregados se va aproximando a la separación media entre ellos y la estructura se convierte entonces en un factor esencial en la evolución temporal del sistema. A muy alta densidad superficial de partículas ya no se observa el comportamiento de escalado debido a que el sistema se encuentra muy cerca del punto de formación de un gel, es decir, de la aparición de un agregado ramificado de gran tamaño que rellena todo el recinto de simulación, convirtiéndose en un sumidero del resto de agregados del sistema.

4.5. Modelo probabilístico para la transición DLCA-RLCA

Este apartado es fruto de una fructífera colaboración con mis compañeros de grupo, los doctores **Artur Schmitt** y **Gerardo Odriozola Prego** (Universidad de Montevideo, Uruguay).

Hemos visto que los resultados cinéticos obtenidos a partir de las simulaciones en el régimen controlado por difusión Browniana (DLCA) y a baja concentración de partículas pueden ser explicados mediante el kernel Browniano:

$$k_{ij}^{Br} = \frac{k_{11}^{Br}}{2} (i^{-1/d_f} + j^{-1/d_f}) \quad (4.15)$$

Sin embargo, aunque hemos conseguido caracterizar el proceso de coagulación bidimensional cerca del régimen RLCA mediante simulaciones, todavía no se ha presentado ningún modelo teórico que avale cuantitativamente los resultados sobre cinética en este régimen.

Sabemos que la resolución de la ecuación maestra (ecuación (3.57)) es capaz de ofrecer *toda* la información relacionada con la evolución temporal de la distribución de tamaños $n_i(t)$ en el límite de baja densidad. Sin embargo, para

resolver la ecuación de Smoluchowski es necesario conocer primero el kernel que controla la agregación. ¿Cuál es, entonces, el kernel para el régimen RLCA?. En este límite la probabilidad de agregación es próxima a cero y son necesarios una gran cantidad de choques para producir la coagulación entre dos partículas/agregados. Como consecuencia, el proceso está fuertemente controlado por el tiempo de reacción entre los agregados.

Es obvio, de acuerdo con su definición, que el kernel Browniano no es capaz de describir adecuadamente la evolución temporal del sistema en el régimen RLCA. Una forma de kernel muy empleada en la literatura para describir este régimen viene dada por la siguiente relación [103, 114, 115]

$$k_{ij} \sim (ij)^{\lambda/2} \quad (4.16)$$

Aunque con esta expresión es posible interpretar algunos datos experimentales y de simulación, sin más que modificar convenientemente el parámetro de homogeneidad λ , realmente conlleva algunos inconvenientes. El primero de ellos es que este kernel es puramente empírico y no atiende a ningún razonamiento teórico profundo. El segundo problema, quizás el más importante, es que esta forma de kernel falla estrepitosamente al intentar describir el proceso de coagulación a grandes tiempos. Se han propuesto algunas otras expresiones para el caso de procesos de agregación fuera del régimen Browniano, pero que sólo son aplicables en ciertas condiciones muy concretas [116, 117].

Los resultados experimentales de agregación de partículas de poliestireno en tres dimensiones indican que tanto el exponente de homogeneidad λ como la dimensión fractal aumentan al disminuir la concentración de sal en el medio (lo cual es equivalente a disminuir la probabilidad de agregación P), aunque no se ha propuesto ningún kernel para explicar este fenómeno de forma cuantitativa [118]. Por otra parte, la región entre los regímenes controlados por difusión y por reacción ha sido estudiada resolviendo la ecuación de Smoluchowski mediante modelos demasiado sencillos que no reflejan la realidad del proceso de agregación [119].

Aunque resulte curioso, es un hecho comprobado tanto experimentalmente como por simulación que a tiempos grandes la cinética del proceso de agregación se aproxima a la del régimen Browniano, sea cual sea el régimen inicial en el que



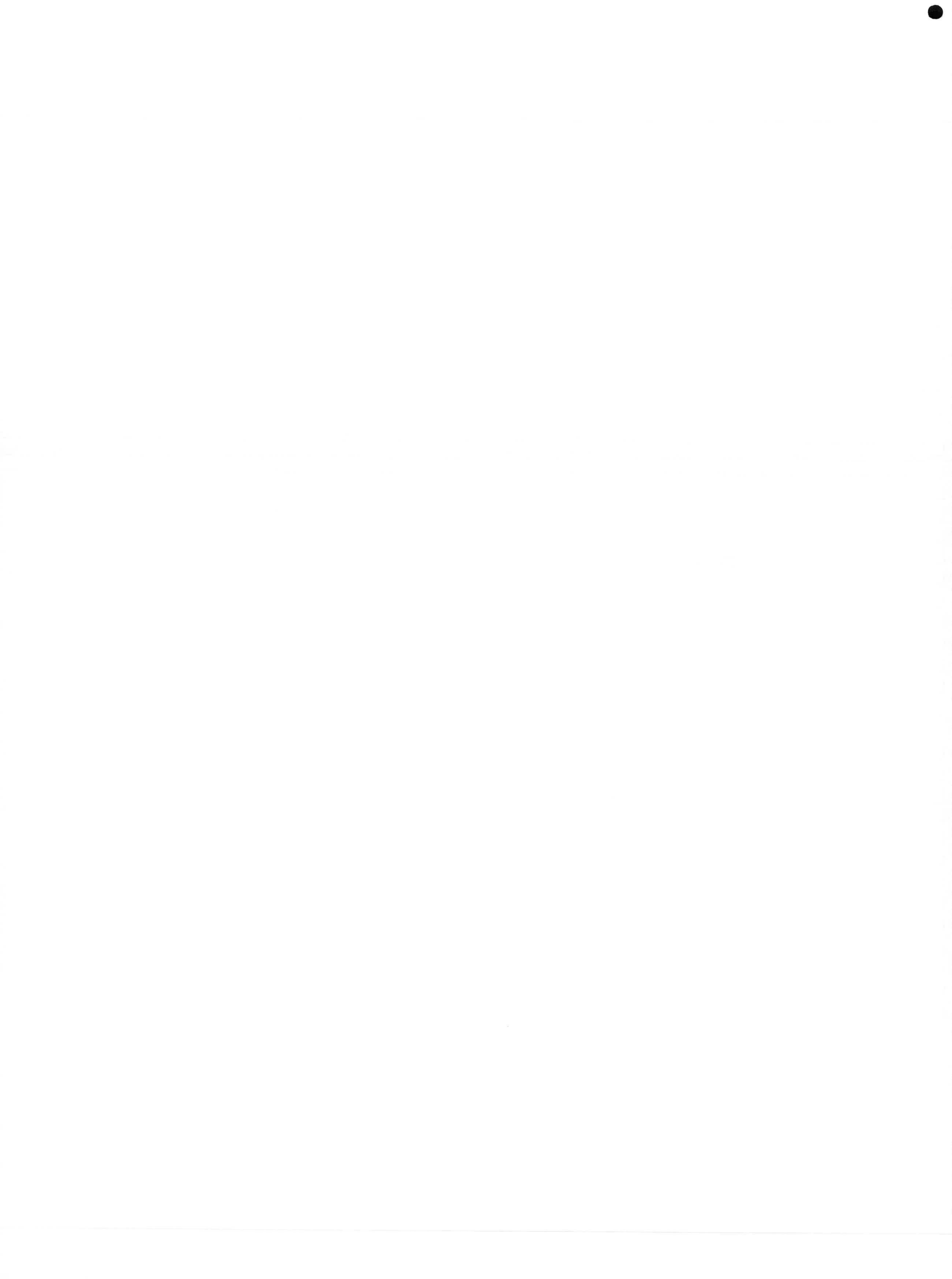
y t_{ij}^{dif} representa el *tiempo medio invertido por dos agregados en difusión libre de tamaños i y j respectivamente en encontrarse y colisionar*. Puesto que estamos en el régimen DLCA, este tiempo también representa el *tiempo medio que tardan dos agregados de tamaños i y j en coagular*.

Cuando la probabilidad de agregación es inferior a la unidad, los agregados tienen que colisionar varias veces para coagular. Por consiguiente, *el tiempo de vida medio de un par de agregados de tamaños i y j antes de desaparecer por coagulación mutua, $\langle t \rangle_{ij}$, debe ser mayor que t_{ij}^{dif} debido precisamente a este efecto de múltiples choques*. En este caso, el kernel de este proceso vendrá dado por [123, 124]

$$k_{ij} = \frac{A_0}{\langle t \rangle_{ij}} \quad (4.18)$$

El modelo teórico que se presenta a continuación consiste en la estimación de este tiempo de vida medio $\langle t \rangle_{ij}$. Con el objetivo de deducir su expresión analítica, es conveniente distinguir entre **choque** y **encuentro**. Así, llamaremos choque a la colisión entre dos agregados y encuentro a una secuencia consecutiva de choques entre el mismo par de agregados. De acuerdo con estas definiciones, un encuentro comienza con el primer choque y finaliza cuando los agregados involucrados coagulan entre sí o se vuelven a apartar por difusión para colisionar con cualquier otro agregado. Definimos también t_{ij}^c como el *tiempo medio entre dos colisiones consecutivas de un par de agregados*.

Para estimar el tiempo medio $\langle t \rangle_{ij}$ necesitamos considerar todos los posible sucesos con sus respectivas probabilidades. Supongamos como ejemplo que dos agregados de tamaños i y j coagulan al primer contacto. Este suceso ocurrirá con una probabilidad P y el tiempo invertido ha sido precisamente el tiempo que tardan en difundirse por movimiento Browniano y chocar, es decir, t_{ij}^{dif} . Ya que P es la probabilidad de que dos agregados coagulen tras un choque, $(1 - P)$ nos da la probabilidad de que el choque no sea efectivo. Si los agregados no coagulan al chocar, entonces pueden ocurrir dos cosas: que choquen otra vez o que se difundan para chocar con otros. Este ejemplo pone de manifiesto la necesidad de una nueva magnitud, P_{ij}^c , definida como la *probabilidad de que dos agregados que ya han chocado previamente, lo hagan una vez más*. Evidentemente, $(1 - P_{ij}^c)$ es la probabilidad de que, habiendo chocado, ya no lo hagan más y difundan para chocar con otros. Ya que la sección eficaz de los agregados crece con el



el objetivo de ilustrar la forma de estas magnitudes, la tabla 4.5 muestra los resultados para sucesos constituidos a lo sumo de cuatro choques. En esta tabla, los sucesos vienen caracterizados a partir de la secuencia de encuentros que los forman y el número de choques en cada encuentro. De esta forma, $e(m)e(n)$ representa a un suceso compuesto por dos encuentros, el primero formado por m choques y el segundo por n . En la tabla también aparecen explícitamente los sucesos equivalentes; éstos son aquellos sucesos que poseen el mismo número de encuentros y de choques totales. La variable k es el número de choques totales de cada suceso, mientras que l representa el número total de pares de colisiones consecutivas entre un mismo par de agregados contenidas en todos los encuentros que forman el suceso en cuestión.

Si caracterizamos los sucesos mediante las variables k y l , es fácil ver que las expresiones de P^{suc} , t^{suc} y q^{suc} son de la forma:

$$\begin{aligned} q^{suc}(k, l) &= \binom{k-1}{l} \\ t^{suc}(k, l) &= (k-l)t^{dif} + lt^c \\ P^{suc}(k, l) &= P(1-P)^{k-1}(P^c)^l(1-P^c)^{k-l-1} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Reemplazando las igualdades (4.20) en la suma (4.19) resulta finalmente

$$\langle t \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{k-1} \binom{k-1}{l} [(k-l)t^{dif} + lt^c] P(1-P)^{k-1}(P^c)^l(1-P^c)^{k-l-1} \quad (4.21)$$

Nótese que en estas sumas se han establecido los límites de forma que se tengan en cuenta todos los posibles sucesos. Antes de evaluar estas sumas, debemos verificar la condición de normalización,

$$1 = \sum_{suc} q^{suc} P^{suc} = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{k-1} \binom{k-1}{l} P(1-P)^{k-1} (P^c)^l(1-P^c)^{k-l-1} \quad (4.22)$$



Usando que $\sum_{n=0}^N \binom{N}{n} a^n b^{N-n} = (a + b)^N$, la ecuación (4.22) se reduce a

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} P(1-P)^{k-1} \{P^c + (1-P^c)\}^{k-1} \\ = \sum_{k=1}^{\infty} P(1-P)^{k-1} = P \frac{1}{1-(1-P)} = 1 \end{aligned} \quad (4.23)$$

Luego efectivamente, las probabilidades están bien definidas. Volviendo ahora la ecuación (4.21), obsérvese que haciendo el cambio $k' = k - 1 \rightarrow k$, ésta puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \langle t \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) t^{dif} P(1-P)^k \\ + \sum_{k=0}^{\infty} (t^c - t^{dif}) P(1-P)^k \\ \sum_{l=0}^k \binom{k}{l} (P^c)^l (1-P^c)^{k-l} \\ \sum_{l=0}^k l \binom{k}{l} (P^c)^l (1-P^c)^{k-l} \end{aligned} \quad (4.24)$$

y teniendo en cuenta las identidades $\sum_{n=0}^N \binom{N}{n} a^n b^{N-n} = (a + b)^N$ y $\sum_{n=0}^N n \binom{N}{n} a^n b^{N-n} = Na(a + b)^{N-1}$, se obtiene

$$\begin{aligned} \langle t \rangle = P \left\{ t^{dif} \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)(1-P)^k \right. \\ \left. + (t^c - t^{dif}) \sum_{k=0}^{\infty} k(1-P)^k P^c \right\} \end{aligned} \quad (4.25)$$

lo cual finalmente conduce a

$$\langle t \rangle_{ij} = \frac{1}{P} \left\{ t_{ij}^{dif} + (t_{ij}^c - t_{ij}^{dif})(1-P)P_{ij}^c \right\} \quad (4.26)$$

En esta última expresión ya se indica explícitamente la dependencia en i y j de todos y cada uno de los parámetros. Esta ecuación expresa el tiempo de vida medio invertido por un par de agregados antes de coagular, $\langle t \rangle_{ij}$, como una función de las magnitudes P , P_{ij}^c , t_{ij}^{dif} and t_{ij}^c . La inversa de este tiempo será proporcional al kernel buscado. Definiendo $\beta_{ij} = t_{ij}^{dif}/t_{ij}^c$, la relación entre



Con el objetivo de simplificar esta última expresión, vamos a anticipar algunos resultados obtenidos por simulación aunque con ello nos adelantemos un poco en el desarrollo de este modelo teórico. Es posible demostrar y además es algo totalmente lógico, que el tiempo de difusión t_{ij}^{dif} es mucho mayor que el tiempo entre colisiones consecutivas t_{ij}^c . Concretamente, el parámetro β_{ij} posee generalmente un valor muy alto: $\beta_{ij} \gg \mathcal{N}_{ij} \gg 1$. Haciendo esa aproximación en (4.29), llegamos a una expresión que ya no depende de β_{ij} :

$$k_{ij} = \frac{k_{ij}^{Br} P \mathcal{N}_{ij}}{P \mathcal{N}_{ij} + (1 - P)} \quad (4.30)$$

Una hipótesis para la forma de \mathcal{N}_{ij}

Disponemos pues de una forma para el kernel bien definida en función de \mathcal{N}_{ij} . Desafortunadamente, no se conoce hasta el momento ninguna expresión analítica para \mathcal{N}_{ij} deducida a partir de consideraciones teóricas. Ésto implica que hemos realizar alguna hipótesis acerca de la dependencia de esta variable con el tamaño de los agregados. En primer lugar, \mathcal{N}_{ij} debe ser una función simétrica de i y j . En segundo lugar, debe ser una función creciente de i y j . Este último hecho es fácil de entender sin más que atender a la figura 4.27: puesto que dos agregados de gran tamaño poseen también una sección eficaz grande, es más improbable que se alejen uno de otro y por tanto chocarán entre sí un mayor número de veces.

De acuerdo con las anteriores dos condiciones, propondremos la forma

$$\mathcal{N}_{ij} = \mathcal{N}_{11}(ij)^b \quad (4.31)$$

donde \mathcal{N}_{11} es el número medio de choques entre monómeros en un sistema no agregante y $b > 0$ es una constante independiente del tamaño de los agregados y de la probabilidad de agregación, P . Con esta hipótesis, obtenemos finalmente el kernel de la transición:

$$\begin{aligned} k_{ij} &= \frac{k_{ij}^{Br} P \mathcal{N}_{11}(ij)^b}{P \mathcal{N}_{11}(ij)^b + (1 - P)} \\ &= \frac{\frac{k_{11}^{Br}}{2} (i^{-1/d_f} + j^{-1/d_f}) P \mathcal{N}_{11}(ij)^b}{P \mathcal{N}_{11}(ij)^b + (1 - P)} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Este kernel depende de:



ajuste. Tampoco lo es el parámetro \mathcal{N}_{11} , ya que se puede obtener a partir de simulaciones donde sólo existen monómeros no reactivos. Sólo nos queda indeterminado el parámetro b , el cual constituye el único parámetro de ajuste global del modelo, común para todos los valores de P .

Es importante notar que en la deducción teórica del kernel de la transición no se ha hecho uso en ningún momento de la dimensión del espacio. Efectivamente, ya que la dimensión sólo aparece explícitamente en la expresión del kernel Browniano, sólo es necesario modificar éste último para encontrar la nueva forma del kernel de la transición en tres dimensiones. Aunque es algo que se sale de las pretensiones de esta tesis doctoral, decir que este modelo también se ha aplicado a la agregación coloidal en tres dimensiones dando resultados razonablemente buenos [123]. No obstante, los valores de b y \mathcal{N}_{11} sí son, en principio, dependientes de la dimensión del espacio.

4.5.2. Comparación con las simulaciones

Una vez deducida la forma teórica del kernel de la transición, lo que nos queda por hacer es comprobar si realmente es capaz de ajustar adecuadamente los resultados de simulación.

Características de las simulaciones

Las simulaciones de la agregación en dos dimensiones que se van a exponer a continuación siguen los procedimientos descritos en la sección 3.3 y presentan las mismas características generales a las ya realizadas antes: en ausencia de red y con condiciones de contorno periódicas. Las probabilidades de agregación consideradas en este estudio son

$$P = \{1, 0,5, 0,1, 0,05, 0,01, 0,005, 0,001\}$$

con lo cual barremos tres órdenes de magnitud, más que suficiente para comprobar la eficacia del modelo teórico anteriormente deducido. El número inicial de partículas en todos los casos es $N_0 = 30000$, cada una de ellas de radio unidad. Como siempre, estas partículas se sitúan inicialmente en la caja aleatoriamente e impidiendo el mutuo solape entre ellas. En última instancia, lo que buscamos

30000 monómeros en las mismas condiciones de antes y con el mismo tipo de movimiento y lo único que se hace es calcular para todos y cada uno de ellos el número medio de choques por encuentro. El valor final de \mathcal{N}_{11} será el promedio de este número de choques para todos los monómeros cuando se ha dejado evolucionar al sistema un tiempo suficientemente elevado.

Por último, la distribución de tamaños obtenida por simulación debe compararse con las curvas teóricas conseguidas integrando la ecuación de Smoluchowski. Estas curvas teóricas se pueden conseguir resolviendo la ecuación maestra mediante el método estocástico (véase la sección 3.6) usando para ello el kernel de la transición junto con las dimensiones fractales calculadas a partir de las simulaciones. La resolución de la ecuación maestra debe realizarse en las mismas condiciones de concentración de partículas y partiendo también de condiciones iniciales monoméricas. Sin embargo, con el objetivo de conseguir una buena estadística para tiempos grandes, es conveniente aumentar el número de partículas iniciales a 100000.

Ajuste del régimen DLCA

En primer lugar hay que demostrar si el kernel Browniano describe correctamente la evolución temporal de la distribución de tamaños de las simulaciones en el régimen DLCA ($P = 1$). Para ello, la dimensión fractal se ha fijado a 1.45. La figura 4.28 muestra que la evolución temporal de la distribución de tamaños normalizada obtenida por simulación está en buen acuerdo con las predicciones calculadas mediante el kernel Browniano. El mejor ajuste de las curvas se consigue con $k_{11}^{Br} = 4,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor se considerará a partir de ahora como un parámetro fijo en el resto de los ajustes para probabilidades de agregación por debajo de la unidad.

Determinación de \mathcal{N}_{11}

La siguiente magnitud que necesitamos conocer es \mathcal{N}_{11} . Este parámetro se puede conseguir contando el número medio de choques por encuentro entre monómeros en una simulación donde la coagulación esta prohibida ($P = 0$). Esta simulación debe realizarse exactamente en las mismas condiciones que el



resto para que el valor de \mathcal{N}_{11} así obtenido tenga sentido. En la figura 4.29 se muestra este cálculo. Como puede observarse, es necesario esperar cierto tiempo para que \mathcal{N}_{11} se estabilice en su valor promedio correcto, que resulta ser $\mathcal{N}_{11} = 16,1$.

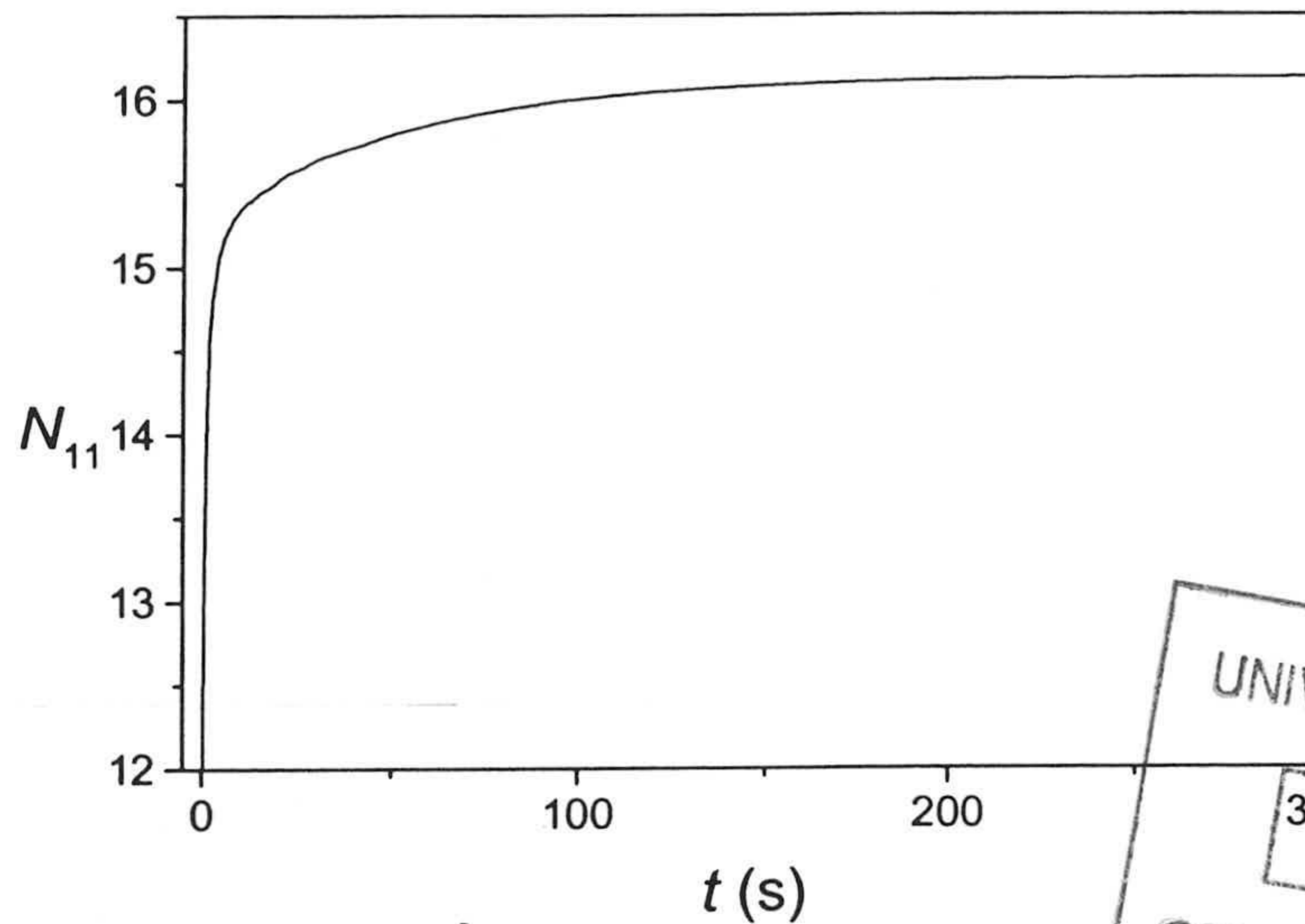


Figura 4.29: Número medio de choques por encuentro entre monómeros para una simulación donde sólo existen monómeros y la coagulación está prohibida ($P = 0$).

Ajustes para el régimen RLCA y la transición

Comprobemos ahora la validez del kernel de la transición (ecuación (4.32)) para las simulaciones de los procesos de agregación con $P = 0,5, 0,1, 0,05, 0,01, 0,005$ y $0,001$. En la figura 4.30, los puntos representan la distribución de tamaño simulada. Como puede observarse, la concentración de monómeros decrece monótonamente para cualquier probabilidad de agregación, ya que éstos tan sólo pueden desaparecer formando especies de mayor tamaño. Por el contrario, los agregados de mayor tamaño deben primero ser producidos para poder reaccionar y desaparecer, lo cual conduce a un máximo en la concentración a tiempos intermedios. Como cabía esperar, el proceso de agregación es más lento a medida que disminuimos la probabilidad de agregación.



Los datos de simulación han sido ajustados por las correspondientes soluciones estocásticas de la ecuación de Smoluchowski usando el kernel de la transición (ecuación (4.32)). Puesto que k_{11}^{Br} y \mathcal{N}_{11} ya son conocidos, únicamente nos queda el exponente b como parámetro de ajuste. Ya que b es independiente de P , se trata de un parámetro único global para toda la serie de probabilidades. El mejor ajuste del conjunto de todos los datos de simulación se consigue para $b = 0,37$. Las distribuciones de tamaños obtenidas por el método estocástico están también representadas en la figura 4.30 como líneas continuas. En todos los casos se observa un excelente acuerdo teoría-simulación, lo cual significa que nuestro kernel es capaz de reproducir la cinética de la agregación no sólo para los casos límites DLCA y RLCA, sino también para la región de transición entre ambos regímenes.

El exponente $b = 0,37$ encontrado aquí para la coagulación bidimensional es muy próximo al valor de 0.35 encontrado en tres dimensiones [123] y el valor 0.4 que proponen Thorn y Seesselberg [114]. Esto indica que el exponent b parece ser independiente de la dimensión del espacio donde ocurre la coagulación.

La representación tridimensional del kernel de la transición, k_{ij} , en función de los tamaños i y j se muestra en la figura 4.31 para probabilidades de agregación que van de $P = 1$ (correspondiente al kernel Browniano) hasta $P = 0,001$. La forma del kernel de la transición va cambiando progresivamente en relación con la del kernel Browniano al ir disminuyendo P . Para las probabilidades de agregación más bajas la forma es ya totalmente distinta, lo cual implica la gran diferencia que existe entre DLCA y RLCA, al menos para los tamaños de agregado que aparecen en las figuras.

La calidad de los ajustes queda corroborada si se representa el tamaño medio en peso, $S_w(t)$ en función del tiempo (figura 4.32). De nuevo se encuentra un casi perfecto ajuste entre los datos de simulación para las diferentes probabilidades de agregación y las curvas teóricas obtenidas usando el kernel de la transición.

Recuérdese que en la deducción del kernel de la transición se hizo la suposición de que los tiempos de difusión de los agregados eran siempre más grandes que los tiempos entre choques consecutivos: $t_{ij}^{dif} \gg t_{ij}^c$. El buen acuerdo teoría-experimento confirma, por tanto, esta hipótesis y demuestra además que la forma $\mathcal{N}_{ij} = \mathcal{N}_{11}(ij)^b$ parece aproximar adecuadamente el crecimiento del número

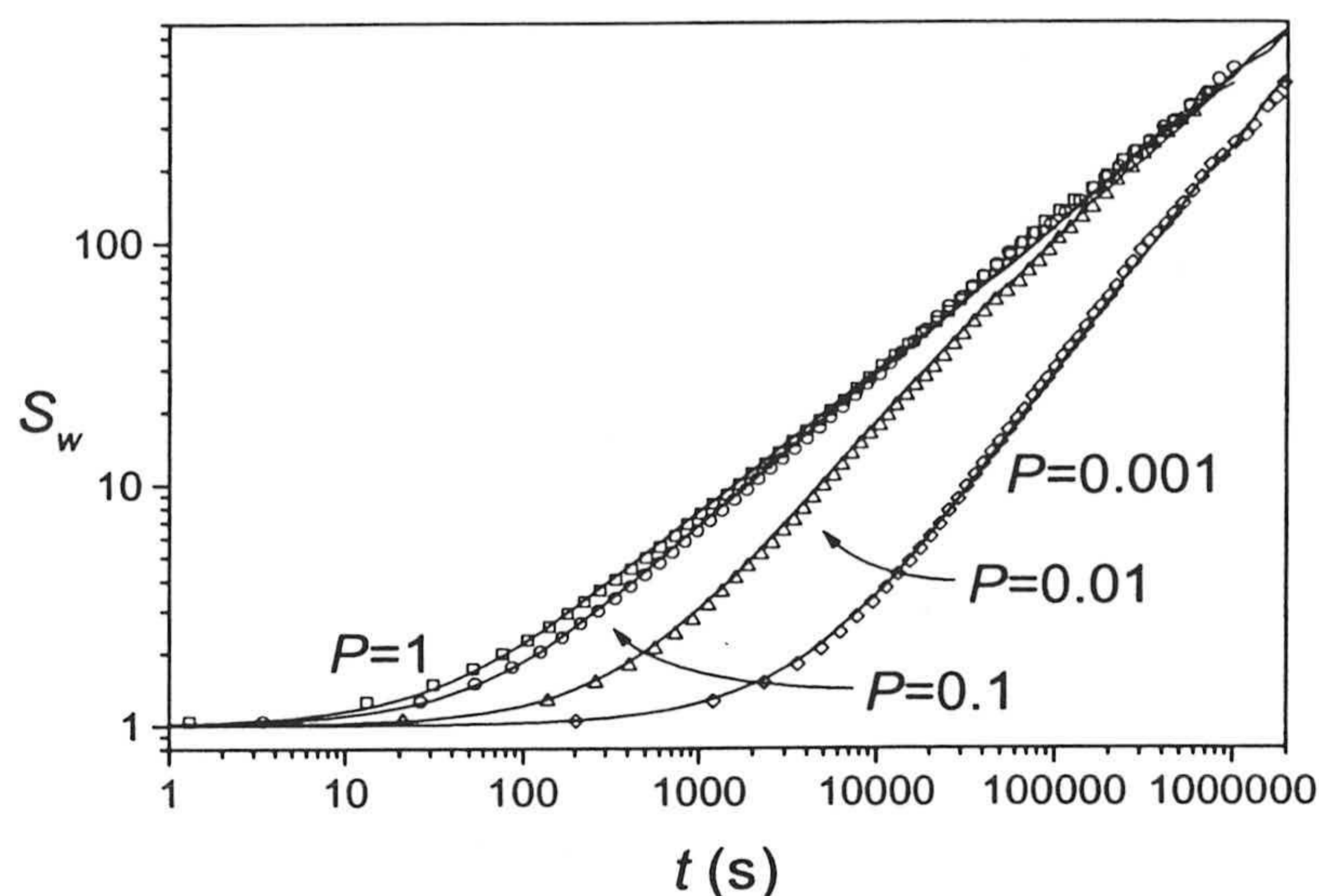


Figura 4.32: Evolución temporal de S_w para las probabilidades de agregación $P = 1, 0.1, 0.01, 0.001$. Los puntos son los datos de simulación y las líneas continuas las soluciones estocásticas mediante el kernel de la transición.

medio de choques por encuentro con el tamaño de los agregados. De acuerdo con esta ley, dos monómeros colisionan entre sí en promedio 16.1 cada vez que tiene lugar un encuentro, dos dímeros 26.9 veces, dos trímeros 36.3 veces... Cuando se trate de agregados de un tamaño considerablemente grandes, este número de choques será tan elevado que los agregados terminarán por coagular en el primer encuentro incluso para probabilidades de agregación bajas, al igual que ocurre en el régimen DLCA. Con este comentario estamos anticipando un fenómeno que se tratará con detalle en el siguiente apartado y que tiene lugar cuando el tamaño medio de los agregados es grande: el *crossover* hacia el régimen Browniano.

4.5.3. *Crossover* hacia el régimen Browniano

Centremos nuestra atención de nuevo en la figura 4.32. En todos los casos se observa que inicialmente el tamaño medio S_w crece con el tiempo lentamente. Este lento crecimiento es originado porque el sistema todavía no ha “olvidado” su



afirmar que nuestro modelo teórico también predice adecuadamente el fenómeno del *crossover*.

Estimación del tamaño crítico para el *crossover*

Es sencillo obtener una expresión para el tamaño crítico al cual tiene lugar el *crossover*, n_{cross} , sin más que igualar $P\mathcal{N}_{11}(ij)^b = (1 - P)$ y aproximar $i \approx j \approx n_{cross}$. Entonces

$$n_{cross} = \left(\frac{1 - P}{P\mathcal{N}_{11}} \right)^{1/2b} \tag{4.35}$$

siendo $\mathcal{N}_{11} = 16,1$ y $b = 0,37$.

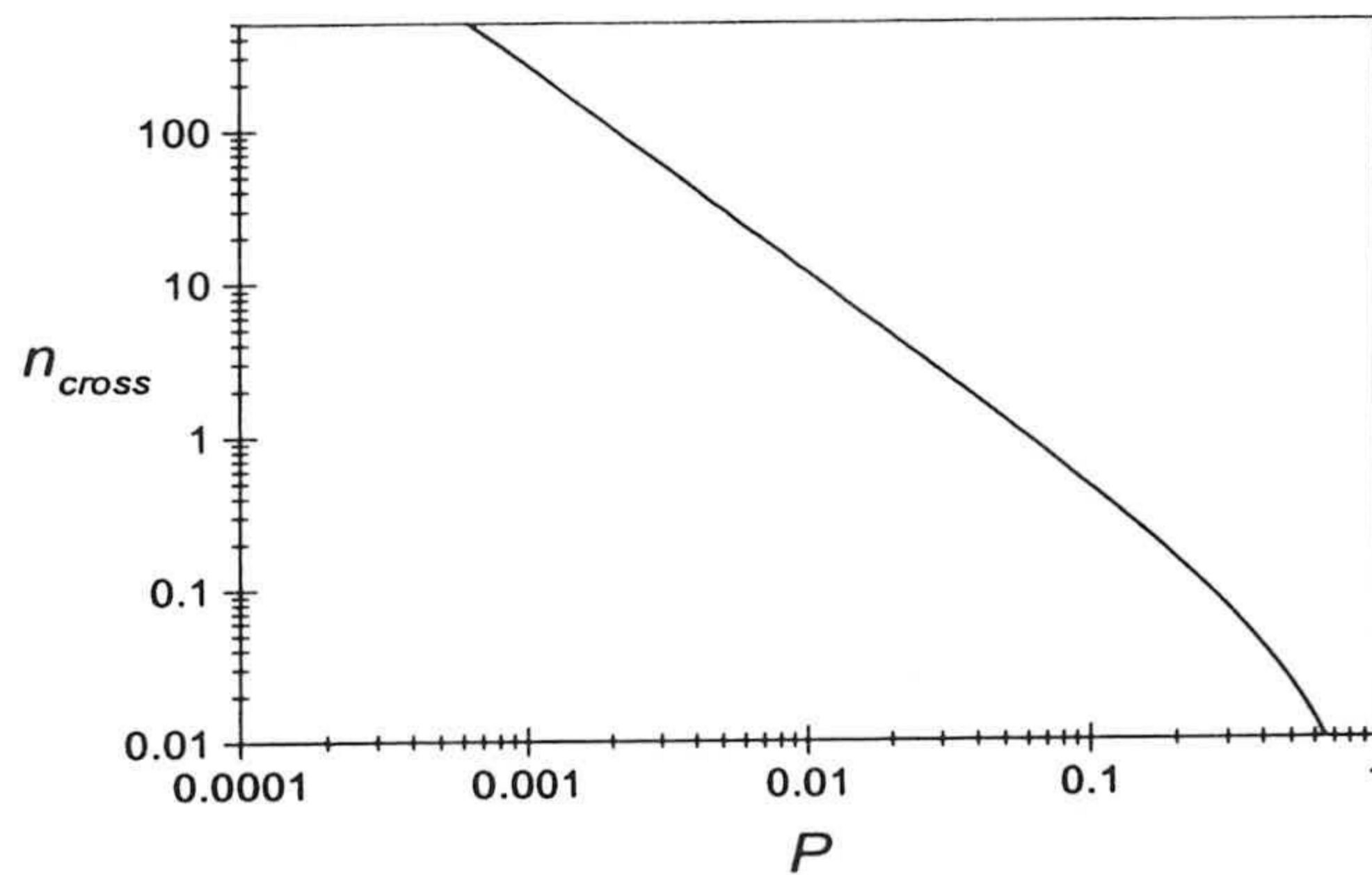
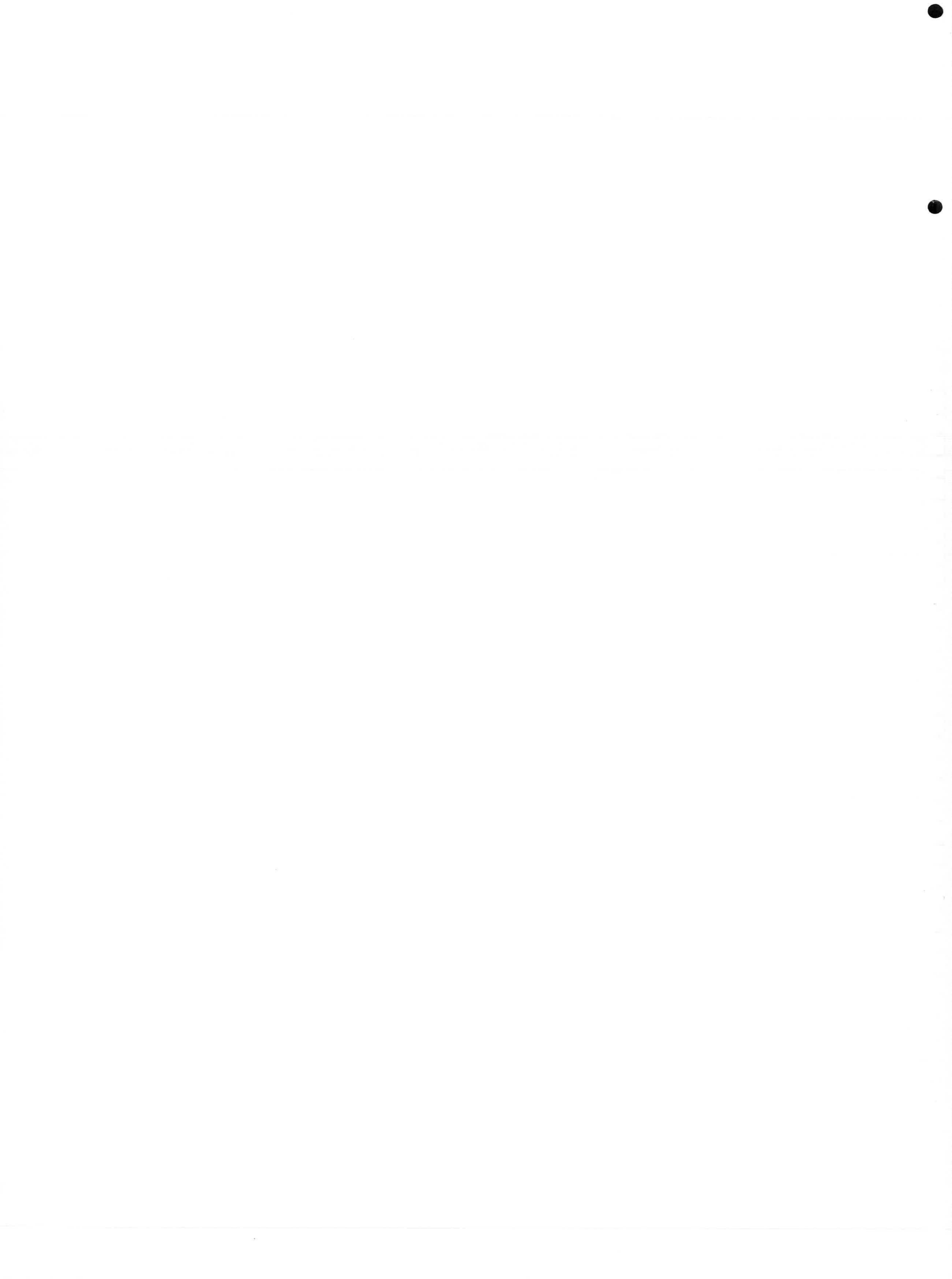


Figura 4.33: Tamaño medio crítico de agregado al cual tiene lugar el *crossover* hacia el régimen DLCA.

La figura 4.33 muestra cómo el tamaño medio crítico y en consecuencia también el tiempo crítico t_{cross} aumentan al disminuir la probabilidad de agregación. Este último punto puede comprobarse fácilmente si se representa el tamaño medio en número obtenido de las simulaciones para algunos valores de P (figura 4.34). Para todas las curvas con $P < 1$ también se representa el valor del



El exponente de homogeneidad λ

La hipótesis de homogeneidad para la forma de los kernels ha sido utilizada por muchos autores y constituye un método sencillo de caracterización de sus propiedades más importantes:

$$k_{ai,aj} = a^\lambda k_{ij}$$

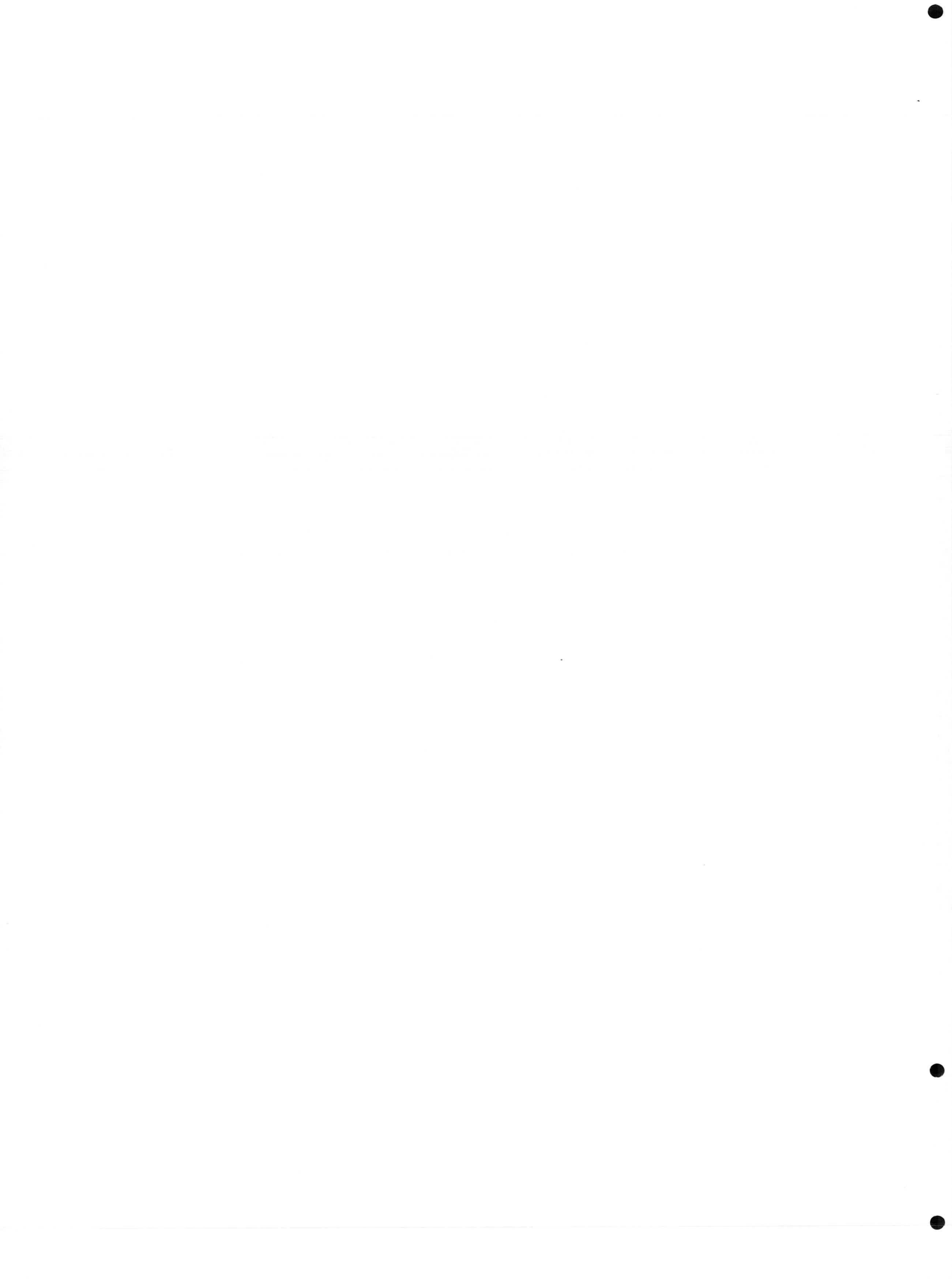
El kernel de la transición deducido en este trabajo no tiene, sin embargo, un exponente de homogeneidad λ bien definido para todos los valores de los tamaños. Así, podemos hablar de varios exponentes de homogeneidad dependiendo de la zona en la que centremos el estudio. Por un lado, sabemos que para tamaños muy grandes $i, j \gg n_{cross}$, el kernel de la transición se aproxima al kernel Browniano, el cual tiene un parámetro de homogeneidad dado por $\lambda = -1/d_f$. Por otro lado, si nos restringimos a probabilidades P muy pequeñas y a tamaños de agregado no excesivamente altos ($i \ll n_{cross}$), el kernel de la transición se puede aproximar por:

$$k_{ij} \approx k_{ij}^{Br} P \mathcal{N}_{11}(ij)^b \quad (4.36)$$

y en esta región es posible definir un nuevo exponente de homogeneidad $\lambda = -1/d_f + 2b$.

Estas observaciones pueden apreciarse en más detalle representando los elementos diagonales del kernel normalizado, k_{ii}/k_{ii}^{Br} , con respecto al tamaño de agregado, i para diferentes probabilidades de agregación (véase figura 4.35). Para tamaños grandes todas las curvas se aproximan a la unidad, es decir, el kernel de la transición tiende al límite Browniano. Además, la curva de probabilidad más baja ($P = 0,0001$) muestra el comportamiento potencial $k_{ii}/k_{ii}^{Br} \sim i^{2b}$ para tamaños i no demasiado grandes.

La figura 4.36 representa directamente los elementos de la diagonal del kernel de la transición para el caso $P = 0,0001$. Efectivamente aparecen dos exponentes de homogeneidad; para tamaños pequeños se tiene que $k_{ii} \sim i^{-1/d_f+2b}$ y para tamaños muy grandes $k_{ii} \sim i^{-1/d_f}$. La intersección entre las dos rectas que definen ambos comportamientos potenciales nos da justamente el tamaño crítico para esta probabilidad, n_{cross} .



Estos resultados quedan resumidos en la siguiente ecuación:

$$\lambda = \begin{cases} -1/d_f + 2b & i \ll n_{cross} \\ -1/d_f & i \gg n_{cross} \end{cases} \quad (4.37)$$

Nótese que, según esta expresión, el intervalo de tamaños donde aparece el escalado dinámico crece al disminuir P . Ésto explica porqué la región de escalado del tamaño medio en peso (figura 4.32) sólo está bien definida cuando las probabilidades de agregación son muy pequeñas. Es sólo en estos casos cuando el kernel de la transición mantiene su dependencia potencial inicial hasta tamaños relativamente grandes como para que el proceso de agregación tenga el tiempo suficiente para desarrollar el comportamiento de escalado. Para probabilidades de agregación intermedias, sin embargo, t_{cross} está próximo a t_{esc} y por tanto la región de escalado es afectada por el *crossover* hacia el régimen Browniano, con lo cual los exponentes de escalado z (véase la ecuación (1.56)) deben caer entre los dos valores límites $z = 1/(1+1/d_f - 2b)$ y $z = 1/(1+1/d_f)$, correspondientes a los límites RLCA puro y DLCA, respectivamente. Este efecto viene avalado por los resultados de simulación, en donde se observa que z crece al disminuir P (figura 4.32). Ésto implica que los valores para el exponente λ que aparecen en la literatura generalmente corresponden a esta región temporal de escalado para tamaños pequeños: $t_{esc} < t < t_{cross}$.

En el caso particular de nuestras simulaciones, únicamente para la probabilidad de agregación más baja, $P = 0,001$, podemos afirmar que el intervalo $t_{esc} < t < t_{cross}$ correspondiente al escalado a tamaños pequeños es lo suficientemente amplio como para que el valor de z coincida con el valor teórico predicho por el kernel de la transición. El ajuste de la pendiente de S_w para $P = 0,001$ ofrece un valor de $z = 1,05 \pm 0,02$, mientras que para las simulaciones con $P = 1$, se obtiene un exponente $z = 0,60 \pm 0,01$. Ambos valores están muy próximos a las predicciones teóricas de $z = 1/(1+1/d_f - 2b) \approx 1,1$ y $z = 1/(1+1/d_f) \approx 0,59$ para RLCA y DLCA, respectivamente.

4.5.4. Fluctuaciones espaciales de la densidad

El *crossover* a tiempos largos hacia el régimen de coagulación Browniano ya ha sido estudiado previamente e interpretado como una consecuencia directa de

las fluctuaciones en la densidad local de los agregados. El efecto que tienen estas fluctuaciones en la evolución temporal de los sistemas reaccionantes, así como los límites de aplicabilidad de los distintos modelos de campo medio han sido y siguen siendo temas de gran interés ampliamente tratados por diversos autores [40, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132]. La ecuación de Smoluchowski es una aproximación de campo medio y describe la cinética de la agregación únicamente en términos de la distribución de tamaños, $n_i(t)$. Aquí, entendemos por *campo medio* el hecho de que no se consideran dos efectos importantes [121]:

- Las diferentes estructuras de los agregados para un mismo tamaño.
- Las fluctuaciones espaciales en la densidad local de los agregados a tiempos grandes.

Para un sistema formado por un número suficientemente alto de partículas, los efectos producidos por la variedad de estructuras se pueden incluir definiendo las constantes de reacción, k_{ij} , como promedios sobre todas las posibles morfologías y orientaciones de los agregados reaccionantes, con tamaños i y j respectivamente. Pero, ¿cómo podemos tener en cuenta las fluctuaciones espaciales?

Dimensión crítica

Una forma de estimar el efecto de las fluctuaciones sobre el sistema, es atender al tamaño medio en peso, $S_w(t)$. Cuando el tamaño medio en peso y las fluctuaciones en torno a él son del mismo orden de magnitud, entonces la ecuación de Smoluchowski conduce a predicciones incorrectas [39, 40, 121]. Van Dongen demostró en 1989 que si el proceso de coagulación tiene lugar en un espacio con una dimensión inferior a una cierta dimensión crítica, $d \leq d_c$, entonces las fluctuaciones espaciales crecen con el tiempo hasta que, llegado un tiempo suficientemente grande, empiezan a ser dominantes [122]. Esta dimensión crítica d_c depende tanto de la forma del kernel como del coeficiente de difusión de los agregados. En concreto, para un modelo en el que el kernel es homogéneo, con un exponente de homogeneidad λ , y con un coeficiente de difusión que crece con

el tamaño del agregado según

$$D_i = D_1 i^{-\alpha} \quad (4.38)$$

es posible demostrar que la dimensión crítica es:

$$d_c = \begin{cases} 2/(1 - \alpha - \lambda) & \alpha + \lambda < 1 \\ \infty & \alpha + \lambda \geq 1 \end{cases} \quad (4.39)$$

Apliquemos este resultado al caso particular de nuestro kernel de la transición en el límite RLCA ($P \rightarrow 0$). En este límite, y para tamaños de agregado no excesivamente grandes, se demostró que el kernel se podía aproximar por la expresión (4.36), la cual tiene un exponente de homogeneidad bien definido $\lambda = -1/d_f + 2b$. Además, debido al carácter fractal de los agregados, el coeficiente de difusión de un agregado de tamaño i viene dado por $D_i \sim i^{-1/d_f}$, de donde se deduce que $\alpha = 1/d_f$. Recurriendo a la ecuación (4.39) y usando que $b = 0,37$, se llega a que la dimensión crítica correspondiente a nuestras simulaciones es de $d_c = 7,69$. Esta dimensión crítica está muy por encima de la dimensión del espacio, $d = 2$, por lo que concluimos que la ecuación de Smoluchowski no será válida para tiempos grandes. De acuerdo con este resultado ¿qué sentido tiene haber resuelto la ecuación de Smoluchowski?

El kernel de la transición: un kernel efectivo

Aparentemente, podría pensarse que el modelo teórico propuesto aquí no tiene aplicación en absoluto dado que ni siquiera tiene sentido plantear la ecuación de Smoluchowski. Sin embargo, la explicación de esta contradicción reside en el propio método de obtención de la dimensión crítica. Este procedimiento, que toma el nombre de *método de la composición de momentos*, consiste en discretizar el espacio donde tiene lugar el proceso de agregación en un gran número de pequeñas celdas, cada una de ellas con una posición característica \vec{r} . Para cada una de estas celdas podemos definir la concentración de agregados de tamaño k a un determinado tiempo t , $c_k(\vec{r}, t)$, la cual viene descrita por las

ecuaciones³:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_k(\vec{r}, t)}{\partial t} &= \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} k_{ij} c_i(\vec{r}, t) c_j(\vec{r}, t) - \sum_{j=1}^{\infty} k_{kj} c_k(\vec{r}, t) c_j(\vec{r}, t) \\ &+ D_k \nabla^2 c_k(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (4.40)$$

donde $\nabla^2 = \partial^2 / \partial \vec{r}^2$. Los términos primero y segundo representan respectivamente la creación y desaparición de agregados de tamaño k debido a la agregación que ocurren dentro de la celda \vec{r} , mientras que el tercer término refleja la aparición/desaparición de los agregados en dicha celda originada por los procesos de difusión de una celda a otra (sean éstas vecinas o no).

¿Qué ocurre cuando $d \leq d_c$ y el tiempo es lo suficientemente elevado? Entonces las fluctuaciones del tamaño medio en peso dentro de una determinada celda ($S_w(\vec{r}, t)$) son muy grandes y por tanto el número de agregados con tamaño $k \approx S_w(\vec{r}, t)$ dentro de la celda es del orden de la unidad. Dicho de otro modo, cada celda sólo contiene un único agregado que tiene que difundir hacia otra celda vecina para poder reaccionar, por lo que en la ecuación (4.40) predomina el término difusivo frente a los reactivos. Y ya que en ese caso la agregación está controlada fundamentalmente por la difusión Browniana, la consecuencia es que *será el kernel Browniano el que describa correctamente la coagulación a grandes tiempos.*

Efectivamente, para $d \leq d_c$ las fluctuaciones espaciales de las concentraciones invalidan la ecuación de Smoluchowski a grandes tiempos debido a que el kernel original ya no describe correctamente la coagulación, sino en su lugar el kernel Browniano, k_{ij}^{Br} . Por tanto, si somos capaces de proponer un modelo de kernel que tenga en cuenta este efecto, podemos aplicar la ecuación de Smoluchowski en todos los casos y para todos los tiempos. Afortunadamente, el kernel de la transición propuesto en este trabajo predice este fenómeno al cual ya hemos denominado *crossover* hacia el régimen Browniano. Así, para el límite RLCA ya se ha visto que

$$k_{ij} = \begin{cases} k_{ij}^{Br} P\mathcal{N}_{11}(ij)^b & t \ll t_{cross} \\ k_{ij}^{Br} & t \gg t_{cross} \end{cases} \quad (4.41)$$

³Por simplicidad en la notación se escribe la ecuación de Smoluchowski en lugar de la ecuación maestra.

y por tanto implementa de forma natural el efecto de las fluctuaciones espaciales de la densidad. En definitiva, la ecuación de Smoluchowski es capaz de describir correctamente la evolución de la distribución de tamaños para tiempos grandes incluso para $d < d_c$, siempre y cuando se reemplace el kernel original por un *kernel efectivo* que tenga en cuenta el *crossover* hacia DLCA. Dado que el kernel de la transición predice dicho efecto, éste debe ser entendido con un kernel efectivo que es capaz de incluir tanto el efecto de las fluctuaciones espaciales como la variedad en la estructura de los agregados.

Comparación entre los tamaños críticos de *crossover*

La analogía entre el *crossover* predicho por el kernel de la transición y las fluctuaciones espaciales es obvia de acuerdo con lo expuesto antes. Sin embargo, es extraño que en la deducción del kernel de la transición no se haya hecho uso en ningún momento del concepto de las fluctuaciones. De hecho, la existencia del *crossover* posee una explicación distinta en cada caso:

1. Las predicciones teóricas del trabajo de van Dongen afirman que éste surge como consecuencia de que sólo existe un agregado de gran tamaño en cada celda, que necesariamente tiene que difundir a otra celda para reaccionar.

2. Nuestro modelo del kernel de la transición lo interpreta en términos del número de choques medio por encuentro, \mathcal{N}_{ij} . Los agregados grandes poseen muchas ramificaciones con muchos puntos de contacto. Por tanto, el número medio de choques por encuentro entre dos agregados grandes es muy elevado, de forma que los agregados coagulan al primer encuentro incluso para probabilidades de agregación bajas. El tiempo de vida medio de un agregado vendrá entonces controlado por el tiempo difusión de dos agregados y la cinética del proceso convergerá a la del régimen Browniano.

Estas dos efectos son bien distintos, y cualquier similitud entre ellos podría interpretarse como una mera coincidencia. Para comprobar si realmente representan al mismo fenómeno, recurriremos a la comparación del tamaño crítico. El estudio realizado por van Dongen demuestra que éste se puede estimar por

la relación [122]

$$n_{cross}^{Dg} \sim \left(\frac{1}{P} \right)^{d/2\chi(d)} \quad (4.42)$$

donde $\chi(d) = 1 + d(\alpha + \lambda - 1)/2$. En el caso que nos ocupa, tenemos que $d = 2$, $\alpha = 1/d_f$ y $\lambda = -1/d_f + 2b$, luego

$$n_{cross}^{Dg} \sim \left(\frac{1}{P} \right)^{1/2b} \quad (4.43)$$

Por otra parte, el modelo del kernel de la transición predice que, para probabilidades de agregación bajas, el tamaño crítico es (véase ecuación (4.35)):

$$n_{cross} \approx \left(\frac{1}{N_{11}P} \right)^{1/2b} \sim \left(\frac{1}{P} \right)^{1/2b} \sim n_{cross}^{Dg} \quad (4.44)$$

Esta similitud demuestra que *el aumento del número medio de choques por encuentro entre agregados grandes y las fluctuaciones espaciales representan realmente el mismo efecto, pero caracterizado de dos formas distintas en función de cuáles sean las magnitudes que se estudien en cada caso*. Así, finalmente concluimos que, como ya se había anticipado, el kernel de la transición incluye de forma natural el efecto de las fluctuaciones locales de la densidad. Además, nuestro modelo tiene la ventaja que posee validez no sólo en el límite RLCA, sino también para probabilidades de agregación cercanas a la unidad.

Capítulo 5

Experimentos de agregación coloidal en 2D

Este capítulo está centrado en el análisis experimental de los procesos de agregación en la interfase aire-disolución. Para ello se ha estudiado el efecto que tiene la fuerza iónica, el tipo de sal y el pH sobre el fenómeno de coagulación, en concreto sobre la dimensión fractal de los agregados y el exponente cinético z . La comparación de los resultados experimentales con las simulaciones y modelos teóricos demuestra que cuando las partículas coloidales se encuentran atrapadas en la interfase aire-disolución acuosa, aparecen fuerzas repulsivas de largo alcance capaces de influir en el movimiento difusivo de los agregados a grandes distancias. Finalmente, se propone tanto un potencial de interacción como una posible justificación de su aparición, y dicho potencial se usa para ajustar los datos experimentales.

5.1. Introducción

Hasta ahora hemos simulado los procesos de agregación en sistemas bidimensionales como si se tratara de una única cosa. Es decir, hemos considera-

do que un sistema bidimensional era como uno tridimensional, pero con una dimensión menos. Sin embargo, desde el punto de vista experimental existen muchas formas diferentes de conseguir sistemas bidimensionales. Por ejemplo, un sistema de partículas atrapadas en la interfase aire-líquido o en la interfase líquido-líquido pueden considerarse sistemas bidimensionales. Asimismo, un sistema de partículas cargadas disueltas en el volumen existente entre dos placas de vidrio cargadas eléctricamente con el mismo signo constituye también un sistema bidimensional, dado que las partículas, debido a la repulsión electrostática, se colocarán rápidamente en el plano intermedio entre las dos paredes. Además, la distinta naturaleza de partículas coloidales (densidad de carga superficial, carácter hidrófobo/hidrófilo, densidad...) y el hecho de que éstas se encuentren en el seno de campos de fuerza externos son también factores importantes que influirán en el comportamiento y la evolución temporal de las propiedades físicas del sistema.

Por tanto, no podemos entender ningún proceso de agregación si no sabemos en qué condiciones tiene lugar, y dicha comprensión se basa en el conocimiento de las fuerzas que existen en el sistema. Dicho de otra forma, los distintos sistemas bidimensionales experimentales antes comentados realmente sólo se diferencian en una única cosa: en las fuerzas de interacción efectivas que sienten las partículas. Estas fuerza dependerán de la carga de las partículas, de los campos externos existentes, del tipo de confinamiento en el que se encuentre el sistema y de la forma en la que se depositan inicialmente las partículas.

Uno de los primeros trabajos experimentales sobre este tema fue realizado por Pieranski [16], quien investigó un sistema de partículas de poliestireno atrapadas en la interfase entre aire y una fase acuosa, observando que dichas partículas se distribuían en una red triangular y en una única monocapa. Sugirió que esta estructura estaba originada por interacciones repulsivas entre dipolos. Robinson y Earnshaw [17] estudiaron un sistema similar y propusieron la existencia de dipolos sobre la interfase partícula-aire para explicar la estabilidad de las monocapas, la cual impide el proceso de agregación incluso a elevadas concentraciones de electrolito. Curiosamente, Williams y Berg [133] observaron que las dispersiones coloidales en la interfase aire-agua eran más inestables que en el seno de la disolución. Esta aparente contradicción entre ambos resultados es

una consecuencia del método de deposición de las partículas. Experimentos muy recientes realizados por Aveyard *et al.* [134] muestran, por otra parte, que en monocapas de partículas de poliestireno en la interfase aire-agua y agua-aceite aparecen muchos fenómenos difíciles de explicar considerando que únicamente existen interacciones dipolares.

El estudio de la agregación interfacial también se ha realizado con partículas de gran tamaño, las cuales ya no son sensibles al movimiento Browniano (en torno a $70 \mu\text{m}$). En estas condiciones el proceso de coagulación está controlado principalmente por intensas fuerzas capilares atractivas de largo alcance, y por la interacción hidrófoba/hidrófila. Por ejemplo, se ha encontrado que a alta hidrofobicidad de las partículas, la dimensión fractal de los agregados disminuye, mientras que para partículas hidrófilas se obtienen dimensiones fractales más elevadas debido a los procesos de estructuración de las partículas en el interior de los agregados [135, 136, 137, 138, 139].

Teóricamente, Hurd [140] estudió las interacciones entre partículas cargadas en la interfase basándose en el trabajo previo realizado por Stillinger [141], Terao y Nakayama [142] investigaron la cristalización de sistemas coloidales bidimensionales mediante simulaciones Monte Carlo, y Martínez *et al.* [143] propusieron un modelo para analizar la estabilidad de las partículas coloidales en la interfase aire-disolución acuosa que considera la existencia de interacciones D.L.V.O., capilares, hidrofóbicas y dipolares entre las partículas. Recientemente, Sun y Stirner [144] demostraron mediante dinámica molecular que la repulsión a largas distancia entre partículas en la interfase agua-aceite estaba originada fundamentalmente por interacciones monopolo-monopolo.

En esta tesis doctoral vamos a centrar nuestro estudio en el sistema dimensional constituido por esferas de poliestireno dispersas en la interfase aire-disolución acuosa. En particular, este capítulo está dedicado a los procesos de agregación en dicha interfase. Las propiedades cinéticas y estructurales de la agregación están conectadas en última instancia con el potencial de interacción entre partículas, por lo que su estudio puede proporcionar valiosa información acerca del tipo de interacciones existentes, su intensidad y alcance.

Este capítulo está dividido en cinco apartados. En el primero se caracterizan los sistemas coloidales sintetizados y se describe el montaje experimental

(equipos utilizados, procedimientos,...). En el segundo se exponen los resultados de cinética y estructura de los procesos de agregación bajo diferentes condiciones de la subfase acuosa: efecto de la fuerza iónica, pH y de la valencia del contraión. En el tercer apartado se interpretan los resultados experimentales en términos de los modelos teóricos deducidos en el capítulo cuatro de este trabajo. El cuarto apartado describe las interacciones existentes entre partículas cuando éstas se encuentran en la interfase, así como su posible origen, y propone un modelo capaz de explicar los resultados experimentales de agregación coloidal. Finalmente, en el último apartado el potencial propuesto se implementa en un algoritmo de simulación de Dinámica Browniana con el objetivo de reproducir las curvas del exponente cinético z en función de la fuerza iónica. Dichas simulaciones se realizan en las mismas condiciones experimentales de temperatura y fracción de superficie que los experimentos.

5.2. Materiales y métodos

En este apartado se pretende describir los sistemas coloidales empleados y sus propiedades más importantes, así como los procedimientos empleados y equipos utilizados para conseguir caracterizar tanto la agregación coloidal en dos dimensiones, como la estructura de monocapas coloidales estables.

5.2.1. Características de los sistemas coloidales

En todos los experimentos realizados se utilizaron 2 látexes: el AMJ2 y el AMJ13. El primero de ellos resultó ser tremendamente estable al dispersarlo en la interfase aire-disolución, incluso a muy alta densidad de partículas. Dicha estabilidad no se vio alterada en ningún momento por la presencia de elevados valores de fuerza iónica en el medio. Este sistema, por tanto, constituye un candidato ideal para el estudio de la estructura de dispersiones coloidales estables en 2D.

Por otro lado, el látex AMJ13 sí es capaz de coagular en la interfase aire-disolución cuando la concentración de sal en la subfase es lo suficientemente alta y ha sido empleado para estudiar los procesos de agregación en la interfase.

Sin embargo, veremos más adelante en este mismo capítulo que existen grandes diferencias entre la agregación bidimensional y la tridimensional. Una de ellas, y quizás la más importante, es la gran estabilidad que poseen las dispersiones en la interfase, la cual obliga a elevar en un orden de magnitud las concentraciones de sal necesarias para inducir el proceso de agregación.

Síntesis de los coloides

Los dos látex utilizados en los experimentos fueron sintetizados en ausencia de surfactantes y empleando estireno como monómero. El proceso de polimerización en emulsión se realizó en el interior de un reactor con una tapa de acero inoxidable y un condensador de flujo por donde circulaba agua fría, encargado de evitar la evaporación de las sustancias más volátiles (como el estireno). La emulsión se mantuvo a temperatura constante haciendo circular por la camisa exterior del reactor un flujo de agua procedente de un baño térmico con un mecanismo automático de termostatación incorporado. La correcta mezcla de las sustancias se consiguió con un agitador de acero inoxidable colocado en el centro del reactor y unido mediante una varilla a un motor. En todos los casos la velocidad de agitación se ajustó a 350 r.p.m. A lo largo de todo el proceso de síntesis se burbujeó nitrógeno gaseoso para conseguir una atmósfera libre de oxígeno, el cual puede inhibir el proceso de polimerización. Dos botellas de lavado de gases garantizan la pureza del nitrógeno suministrado y evitan que el oxígeno atmosférico difunda al interior del reactor.

Hay cuatro parámetros esenciales que controlan el tamaño final de las partículas:

La temperatura: Una disminución de la temperatura de termostatación hace aumentar el tamaño de las partículas obtenidas. Esta magnitud es, además, bastante crítica, ya que si se disminuye demasiado el rendimiento de la reacción puede bajar drásticamente.

La cantidad de estireno: Cuanto mayor sea la cantidad de estireno en la mezcla, mayor será el tamaño de las partículas formadas. Altas concentraciones iniciales de estireno pueden, sin embargo, hacer coagular la mezcla.

La cantidad de iniciador: Por el efecto de la temperatura, la molécula de iniciador se descompone dando lugar a dos radicales libres idénticos. Estos radicales reaccionan a su vez con las moléculas de estireno que, a su vez, reaccionan con otras para formar cadenas poliméricas. El iniciador es, además, el encargado de conferir carga a las partículas.

La fuerza iónica total de la fase acuosa: Este parámetro puede controlarse disolviendo cierta cantidad de sal en el medio. Una mayor fuerza iónica fomenta la polimerización y por tanto hace aumentar el tamaño de partícula.

La densidad de carga final de las partículas depende de su número, tamaño, y de la cantidad de iniciador disuelto en el reactor. A continuación se resume el procedimiento seguido en las síntesis de los látexes:

- Se introducen 620 ml de agua bidestilada en el reactor debidamente termostático a la temperatura requerida, mientras se agita con un burbujeo intenso de N_2 durante varios minutos. Se disuelve la cantidad necesaria de electrolito en 50 ml de agua destilada y se introduce en el reactor.
- Tras esperar 10 minutos a que se termostatice la mezcla, se prepara la cantidad de estireno (C_8H_8) destilado y se vierte en el reactor a través de una boquilla de entrada que se cierra inmediatamente después para evitar la evaporación del estireno.
- Se disuelve el iniciador en 30 ml de agua destilada a baja temperatura (para evitar su disociación en radicales libres fuera del reactor) y se mezcla con el resto de los componentes, junto con 20 ml de agua para enjuagar el frasco. A partir de este momento empieza a tener lugar la reacción de polimerización.
- Se ajusta la velocidad de agitación y se burbujea nitrógeno directamente en el interior de la disolución para eliminar el posible oxígeno residual existente en la mezcla durante unos minutos. Se cierra entonces la salida de gases y se ajusta la difusión de nitrógeno a un ritmo normal.

Cuadro 5.1: Condiciones de síntesis para los látexes

látex	H ₂ O (ml)	C ₈ H ₈ (g)	iniciador (mg)	electrolito (g)	agitación (r.p.m.)	temperatura (°C)	t_{reac} (h)
AMJ2	720	72.5	97.3	1.08	350	70	24
AMJ13	720	39	195	1.26	350	50	18

- Tras finalizar la síntesis, el contenido final del reactor se filtra primero con lana de vidrio previamente hervida y después a través de tela de nylon.

El látex AMJ2 fue sintetizado utilizando como iniciador el persulfato potásico (K₂S₂O₈) y usando bicarbonato sódico (KHCO₃) como electrolito. El resultado es un látex **aniónico** con grupos superficiales sulfato en la superficie (–OSO₃[–]). Para el látex AMJ13 se usó el hidrocloreuro de azobis N,N' dimetilen isobutilamida (ADMBA 2HCl) y la fuerza iónica se ajustó mediante cloruro sódico (NaCl). Las partículas coloidales así obtenidas son **cationicas**, siendo –C₃N₂H₆⁺ los grupos superficiales cargados. En este segundo látex también se disolvieron 390 μl de HCl junto con el iniciador catiónico para aumentar su solubilidad.

La tabla 5.1 esquematiza las condiciones de síntesis para ambos látexes.

Tamaño de partícula

La forma y tamaño de las partículas se caracterizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las micrografías obtenidas mediante este procedimiento revelaron la esfericidad de las partículas de ambos látexes. A partir de estas imágenes es posible obtener el diámetro medio de las partículas, así como el índice de polidispersidad, definido como:

$$p.d.i. = \frac{N \sum_{i=1}^N d_i^4}{\sum_{i=1}^N d_i^3 \sum_{i=1}^N d_i} \quad (5.1)$$

donde d_i es el diámetro de esfera i -ésima. Este índice informa de la heterogeneidad en tamaños del sistema. Así, su valor es la unidad para suspensiones perfectamente monodispersas. Valores por encima de 1.05 indican que la distribución en tamaños es bastante polidispersidad. En la tabla 5.2 se muestran

Cuadro 5.2: Diámetro medio e índice de polidispersidad para los látexes

látex	\bar{d}	<i>p.d.i.</i>
AMJ2	600 ± 25	1.004
AMJ13	736 ± 36	1.006

los valores de diámetro medio e índice de polidispersidad para los dos sistemas coloidales sintetizados.

Limpieza de los látexes

Es necesario, antes de proceder a la determinación de las propiedades superficiales de las partículas, eliminar de la disolución todos los residuos de la reacción así como las sustancias no deseadas. El filtrado a través de la tela de nylon y de la lana de vidrio constituye una primera limpieza en la que se eliminan los grumos de látex coagulado y sustancias sólidas. Sin embargo, este método no sirve para quitar el electrolito de la fase acuosa.

El procedimiento de sustitución del solvente permite purificar la suspensión del electrolito sobrante. El dispositivo utilizado para ello se denomina Serum Replacement (Micro Filtration Systems, MFS), consistente en un cilindro de teflón con una membrana porosa impermeable con un tamaño de poro inferior al diámetro de las partículas. Esta membrana permite pasar las impurezas de la disolución, pero no las partículas. A su vez, el flujo de líquido que abandona la célula es repuesto en la parte superior introduciendo agua bidestilada. La medida de la conductividad del sobrenadante da información del grado de limpieza, pudiéndose considerarse que la suspensión ya está limpia por debajo de $1 \mu\text{S}/\text{cm}^2$. Realmente, el número de iones en el medio, N , disminuye exponencialmente con el tiempo de acuerdo con la ley

$$N(t) = V_0 c_e + (N_0 - V_0 c_e) e^{-kt/V_0} \quad (5.2)$$

donde V_0 es el volumen de la disolución dentro de la célula, N_0 el número de iones iniciales, c_e la concentración en número de los iones del agua destilada entrante y k es el volumen de líquido entrante por unidad de tiempo: $k = dV_e/dt$.

Finalmente, las disoluciones resultantes fueron limpiadas utilizando resinas

mixtas intercambiadoras de iones (Amberlite IRN-150). Estas resinas permiten sustituir los contraiones de los grupos superficiales de las partículas por H^+ y OH^- para los látexes AMJ2 y AMJ13, respectivamente.

Caracterización superficial

La estimación de la densidad superficial de carga máxima se realizó mediante valoración conductimétrica. Se prepararon 25 ml del látex concentrado (un total de 11.3 m^2 de superficie valorada para el látex AMJ2 y de 7.4 m^2 para el AMJ13) y se termostataron a 25°C . La valoración conductimétrica se realizó midiendo la variación de la conductividad de la disolución en función de la cantidad de agente valorante introducido (NaOH para la valoración directa y HCl para la retrovaloración). Al igual que en la síntesis, se burbujeó tanto la disolución de látex como las disoluciones de los valorantes con nitrógeno gaseoso con el objetivo de eliminar el CO_2 atmosférico.

La densidad de carga **máxima** obtenida fue $(-5,3 \pm 0,5)\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para el látex AMJ2 y $(9,0 \pm 0,7)\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

La dependencia de la carga superficial con el pH del medio se obtuvo mediante la valoración potenciométrica y se muestra en la figura 5.1. Como puede observarse, la densidad de carga del látex AMJ2 se mantiene constante, lo cual era de esperar puesto que se trata de grupos sulfato. Para el látex AMJ13 aparece sorprendentemente un cambio de signo de la carga para $\text{pH}=8-9$. El carácter anfótero de este último sistema puede haberse originado por hidrólisis de los grupos superficiales de las partículas durante el proceso de síntesis. En esta reacción, una determinada parte de los grupos amino se convertirían en grupos aniónicos carboxilos $-\text{COOH}$, confiriendo a la partícula cierta carga negativa dependiente del pH.

Caracterización electrocinética

Al aplicar el campo externo, las partículas cargadas en disolución se moverán arrastrando cierta porción de la doble capa que las rodea. Este movimiento puede cuantificarse determinando la movilidad electroforética, definida como el cociente entre la velocidad de las partículas en la disolución al aplicar un campo

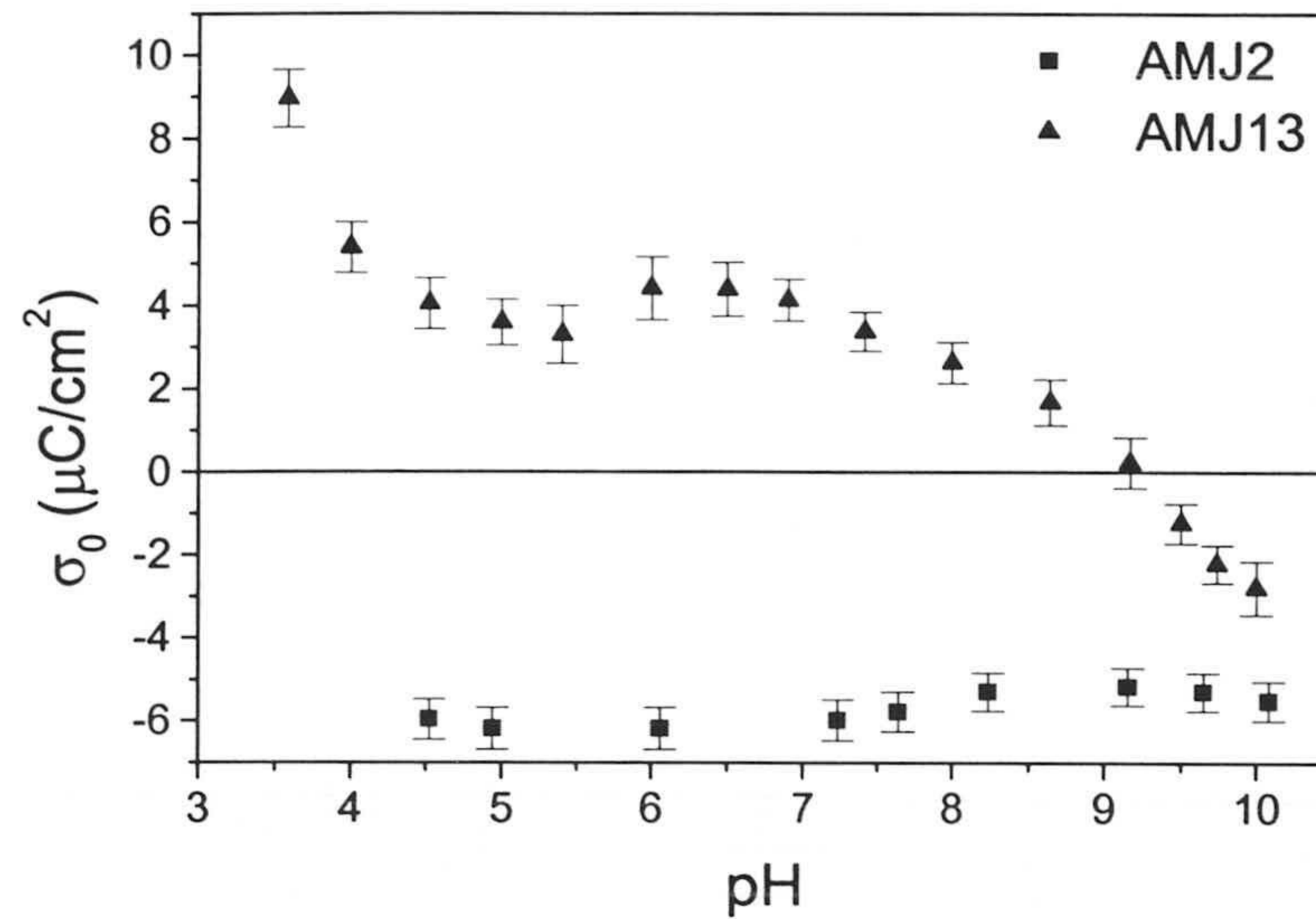


Figura 5.1: Densidad superficial de carga de los látexes AMJ2 y AMJ13 en función del pH del medio.

eléctrico externo y la intensidad de dicho campo, $\mu_e = v/E$ [145]. Esta magnitud permite caracterizar la doble capa eléctrica en torno a las partículas y tiene una fuerte influencia sobre la estabilidad coloidal.

Las medidas de movilidad se realizaron con el dispositivo comercial Zetasizer IV de la empresa Malvern Instruments. En la figura 5.2 se ha representado la movilidad electroforética en función del pH del medio. Aunque el látex AMJ2 es sulfato y se espera una movilidad constante con el pH, las medidas realmente reflejan un cambio a pH bajo. La explicación de este fenómeno es también la aparición de grupos de ácido débil $-\text{COOH}$ durante el proceso de síntesis por medio de la reacción de Kolthoff, la cual conduce a la formación de radicales hidroxilo a partir de los radicales sulfato [146, 147].

Por otra parte, el comportamiento anfótero del látex AMJ13 se aprecia también en la movilidad, la cual invierte su signo a un pH próximo a 8. En este caso se trabajó con una mayor concentración de partículas para evitar la contaminación con los silicatos procedentes de la célula de vidrio del dispositivo.

Estas medidas de movilidad son meramente indicativas ya que sólo caracter-

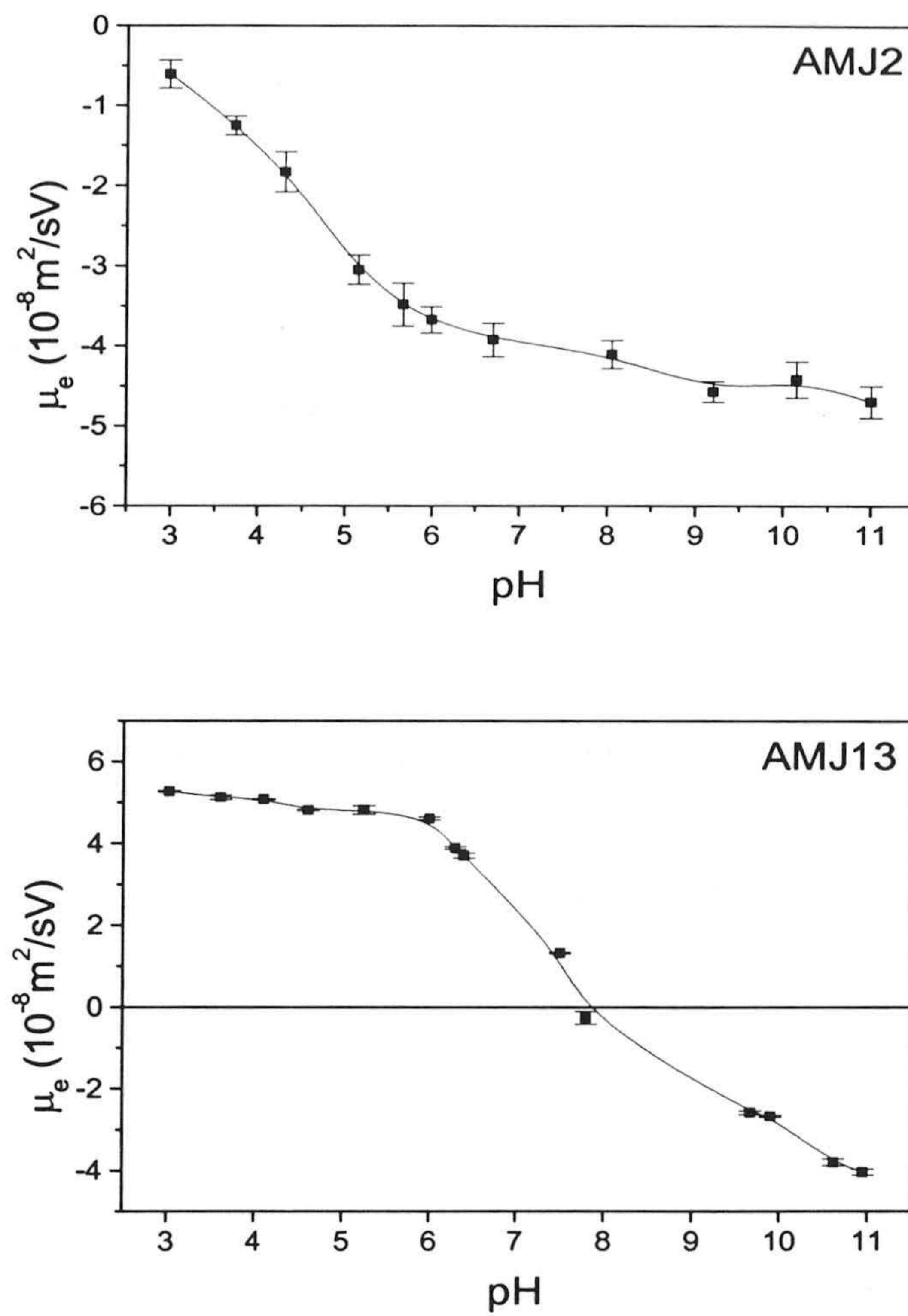


Figura 5.2: Movilidad electroforética de los látex AMJ2 y AMJ13 en función del pH. La densidad de partículas fue de $8,03 \times 10^6$ part/ml para el látex AMJ2. Para el látex AMJ13 se midió una densidad de partículas de $2,7 \times 10^7$ part/ml. En ambos casos la concentración de sal fue de $[\text{KBr}] = 10^{-3}$ M.

izan a las partículas cuando están en el seno del medio acuoso. Para partículas atrapadas en la interfase aire-disolución veremos que aparecen nuevas fuerzas que enmascaran totalmente la interacción entre dobles capas eléctricas. Además, la movilidad de la partícula en la interfase no tiene, en principio, nada que ver con la movilidad en el seno de una disolución.

Estabilidad de los sistemas

Comúnmente, la estabilidad de los sistemas coloidales se estudia en función de la fuerza iónica. A bajas concentraciones de sal las suspensiones se muestran estables. Dicha estabilidad disminuye progresivamente al aumentar la concentración de sal en el medio debido al apantallamiento de la carga superficial de las partículas. Alcanzada una determinada concentración de sal, la denominada **concentración crítica de coagulación (C.C.C.)**, la interacción electrostática está totalmente apantallada y la barrera repulsiva desaparece [148]. A partir de este momento, la ausencia de fuerzas repulsivas hace que el régimen de agregación esté totalmente controlado por la difusión de los agregados (DLCA) y la velocidad del proceso de agregación es máxima e independiente de la fuerza iónica del medio.

La *C.C.C.* puede obtenerse determinando el tamaño característico de los agregados formados en varias disoluciones de látex a distintas concentraciones de sal, tras esperar un determinado tiempo después de su preparación. Para la obtención del diámetro de los agregados se usó el dispositivo 4700 de Malvern Instruments, en concreto la técnica de espectroscopía de correlación fotónica (PCS). Esta técnica analiza las fluctuaciones de la intensidad de la luz dispersada por la muestra coloidal a un determinado ángulo (usualmente 60°), de donde es posible extraer el coeficiente de difusión medio de los agregados y mediante la ley de Stokes, el diámetro hidrodinámico medio.

En la figura 5.3 aparece el diámetro medio de las agregados en función de la concentración de KBr para ambos látexes tras esperar 30 minutos después de la mezcla. En estas gráficas se observa cómo el diámetro medio crece con la fuerza iónica hasta llegar a su valor máximo cuando la concentración de sal es de $[\text{KBr}] = 200 \text{ mM}$ (látex AMJ2) y $[\text{KBr}] = 150 \text{ mM}$ (látex AMJ13). Estas

Cuadro 5.3: Densidad superficial de carga máxima y *C.C.C.* de los dos látexes

látex	σ_0 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	<i>C.C.C.</i> (M)
AMJ2	$-5,3 \pm 0,5$	0.2
AMJ13	$+9,0 \pm 0,7$	0.15

concentraciones se corresponden con la *C.C.C.* de los sistema. Nótese que el látex AMJ2 es un sistema más estable, pese a que su carga superficial máxima sea menor que la del látex AMJ13. Ésto se debe a que, como ya se ha mostrado, la carga del látex AMJ13 disminuye con el pH. La densidad superficial de carga del látex AMJ13 para el pH al cual se han realizado las medidas de estabilidad ($\text{pH} \approx 6$) es aproximadamente $4 \mu\text{S}/\text{cm}^2$, y por tanto inferior en valor absoluto a la del látex AMJ2.

Los valores de σ_0 y de la *C.C.C.* se resumen en la tabla 5.3. De nuevo, es importante comentar que estos valores para la concentración crítica de coagulación de ambos látexes son meramente orientativos y no sirven para interpretar la estabilidad de las partículas coloidales cuando se encuentran en la interfase.

5.2.2. Dispositivos experimentales

El estudio tanto de los procesos de agregación como de la estructura de los sistemas estabilizados requiere de la visualización de las partículas en la interfase, así como de algún método de digitalización y captura de imágenes. En primer lugar, dado que el índice de refracción de las partículas de poliestireno es muy parecido al del agua, es necesario emplear un microscopio de contraste de fase. De esta forma es posible distinguir claramente las partículas y agregados y a su vez obtener imágenes ampliadas del sistema bidimensional. En nuestro caso se ha utilizado el microscopio modelo Optiphot-2 de la marca Nikon y se escogió el objetivo con $10\times$ aumentos.

En la parte superior del microscopio hay incorporada una cámara digital, medelo CCD-1300D, capaz de registrar la imagen que sobre su sensor proyecta el microscopio. La resolución de la cámara es de $1280(\text{H}) \times 1024(\text{V})$ píxeles. La señal procedente de la cámara es a su vez enviada a una tarjeta capturadora

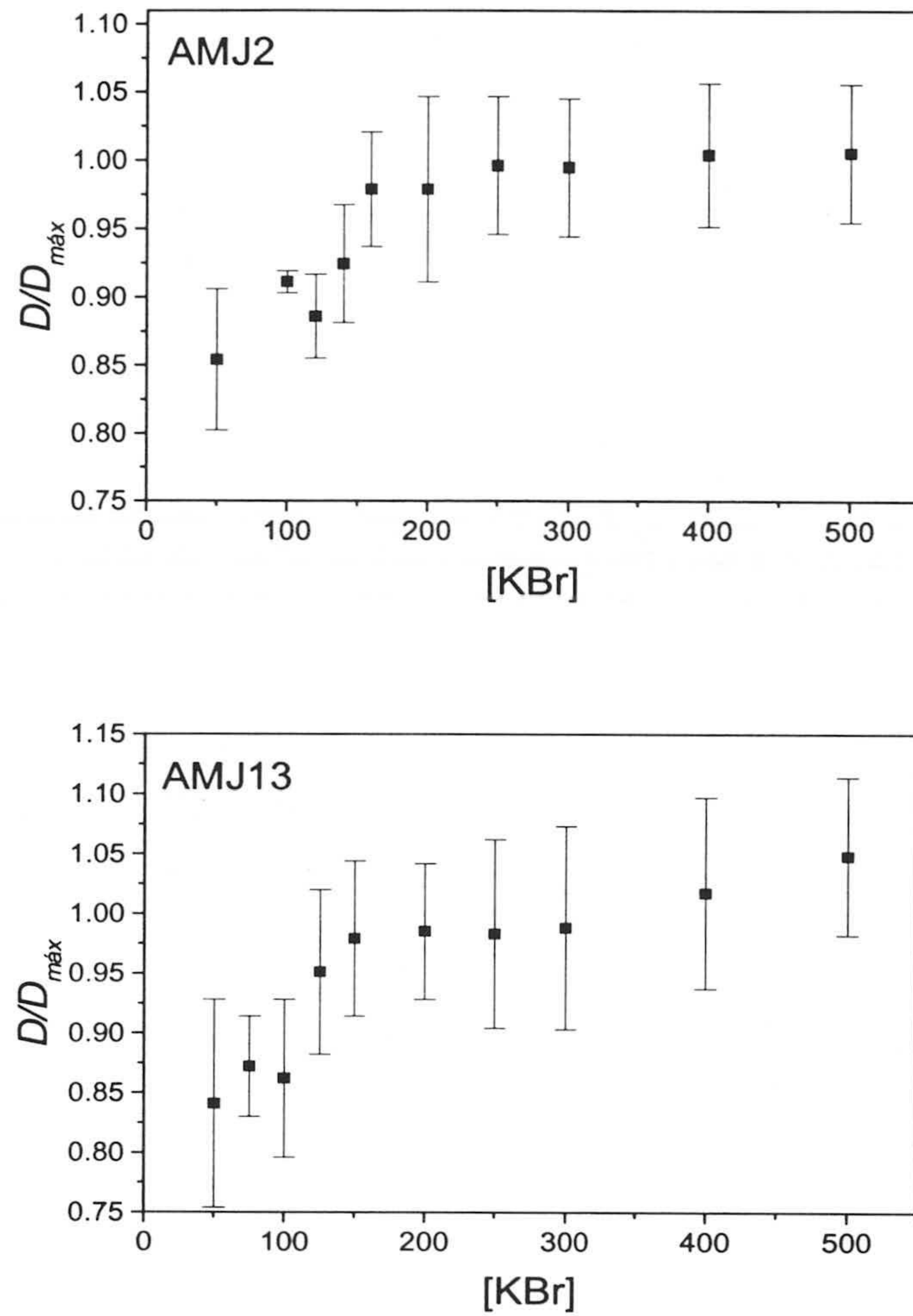


Figura 5.3: Diámetro medio normalizado con el diámetro máximo de los agregados en función de la concentración de KBr. Las medidas se realizaron 30 minutos después de prepararse. La concentración de partículas fue $1,4 \times 10^8$ part/ml para el látex AMJ2 y de $1,8 \times 10^8$ part/ml para el AMJ13.

(Frame-Grabber, PCimage-SDIG/AIAZ) insertada en un ordenador PC compatible Pentium II a 450 MHz y con 128 Mb de memoria RAM, y la imagen digital final se visualiza en el monitor. La visualización y captura de las imágenes se realiza usando el software MVPilot Version 3.01 (Demo). Este montaje permite la observación a tiempo real de lo que está ocurriendo en la interfase (véase figura 5.4). Además, la rápida velocidad de captura de la cámara CCD (12.5 imágenes por segundo) hace que el seguimiento visual sea sencillo y cómodo.

Es conveniente que el diámetro de píxel se parezca lo más posible al tamaño de las partículas: si el diámetro de partícula es mucho menor que el tamaño de píxel, entonces la cámara no puede detectarla; si por el contrario es mucho más grande, entonces se desperdician varios píxeles para identificar una misma partícula y por tanto no se aprovecha adecuadamente toda el área útil del sensor. Además, si un píxel se corresponde con una partícula, bastará con contar los píxeles intersectados por un agregado para conocer el número aproximado de monómeros que lo constituyen. Mediante un calibrado previo a los experimentos se obtuvo que la longitud de un píxel es de 657 nm, y ya que tanto las partículas de los látex AMJ2 y AMJ13 poseen un diámetro cercano, podemos afirmar que estamos en las condiciones óptimas de medida. De hecho, los procesos de polimerización de los dos sistemas fueron planificados para obtener partículas de este tamaño y se desecharon todas aquellas síntesis que condujeron a tamaños de partícula demasiado pequeños.

5.2.3. Procedimientos

Las dispersiones bidimensionales de las partículas de poliestireno se prepararon en una célula de Teflón cilíndrica de área 2.01 cm^2 y altura 1 cm. En primer lugar, la disolución salina que constituirá la subfase se introduce en la célula por medio de una jeringa hasta conseguir que la interfase aire-disolución sea prácticamente plana. Este último requisito es imprescindible para evitar la emigración de las partículas hacia la zona central o hacia la periferia (dependiendo de cómo sea la curvatura) por acción de la gravedad.

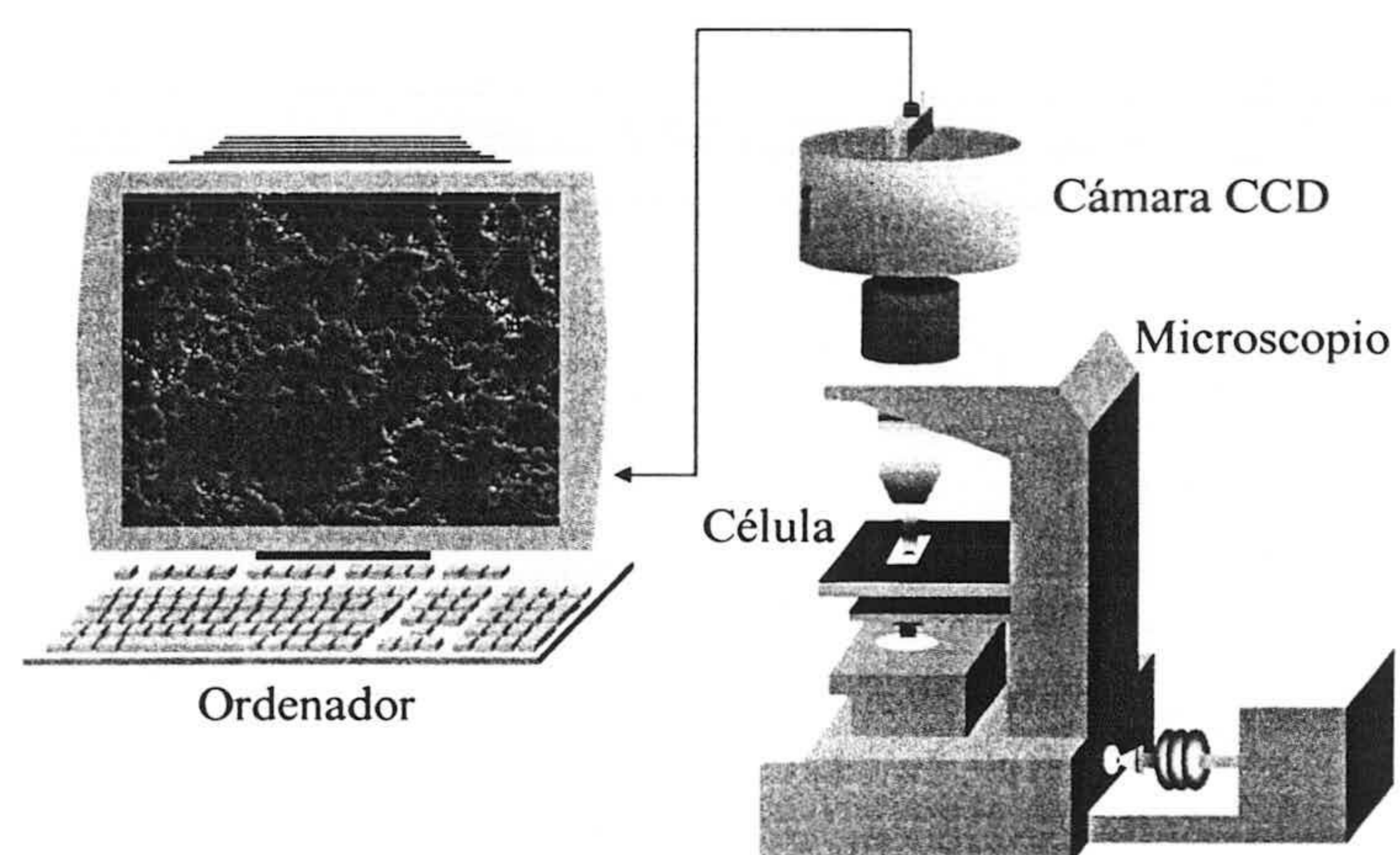
Dispositivo experimental

Figura 5.4: Dispositivo experimental formado por un microscopio de contraste de fase y una cámara CCD conectada a un ordenador. Este montaje permite visualizar en el monitor del ordenador y a tiempo real la interfase preparada en el interior de la célula.

Preparación de las muestras y deposición

La deposición del látex sobre la interfase de la disolución acuosa debe realizarse utilizando algún agente dispersor que impida la inmersión de las partículas dentro de la disolución. Para ello, las suspensiones de látex se disolvieron en **metanol** en un tubo de ensayo de 10 ml a la concentración adecuada. Dichas suspensiones se sometieron entonces a ultrasonidos durante 5 minutos para conseguir la mayor monodispersidad inicial posible.

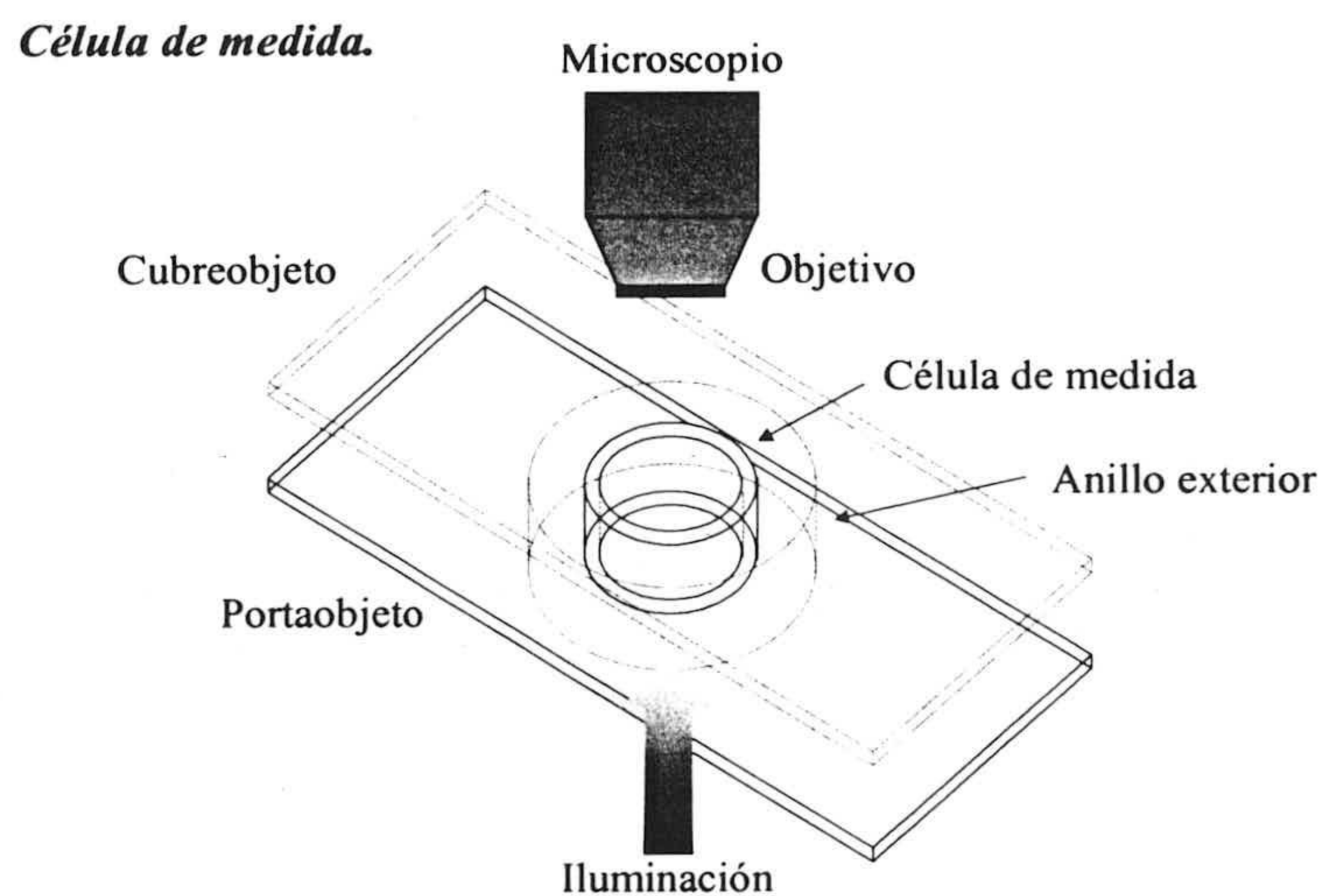


Figura 5.5: Esquema de la célula donde se prepara la dispersión bidimensional de látex.

La deposición de las partículas se realizó colocando cuidadosamente una gota de $12 \mu\text{l}$ de mezcla metanol-látex mediante una microjeringa. Tras la deposición, el metanol se extiende rápidamente sobre la interfase y prácticamente todas las partículas coloidales quedan atrapadas en la interfase plana. El metanol residual existente en la superficie se evapora a los pocos minutos, dejando a las partículas colocadas en la interfase aire-disolución. Finalmente, la célula de Teflón se rodea con un anillo exterior de plástico, y sobre él se coloca una fina lámina de vidrio, encargada de aislar la monocapa de la posible contaminación atmosférica y de los flujos convectivos producidos por el movimiento del aire

(véase figura 5.5). Además, el conjunto formado por la célula, el microscopio y la cámara CCD están colocados sobre una mesa antivibratoria, encargada de aislar mecánicamente es sistema. La figura 5.6 muestra el procedimiento de deposición de la gota doble la interfase.

Deposición de la gota.

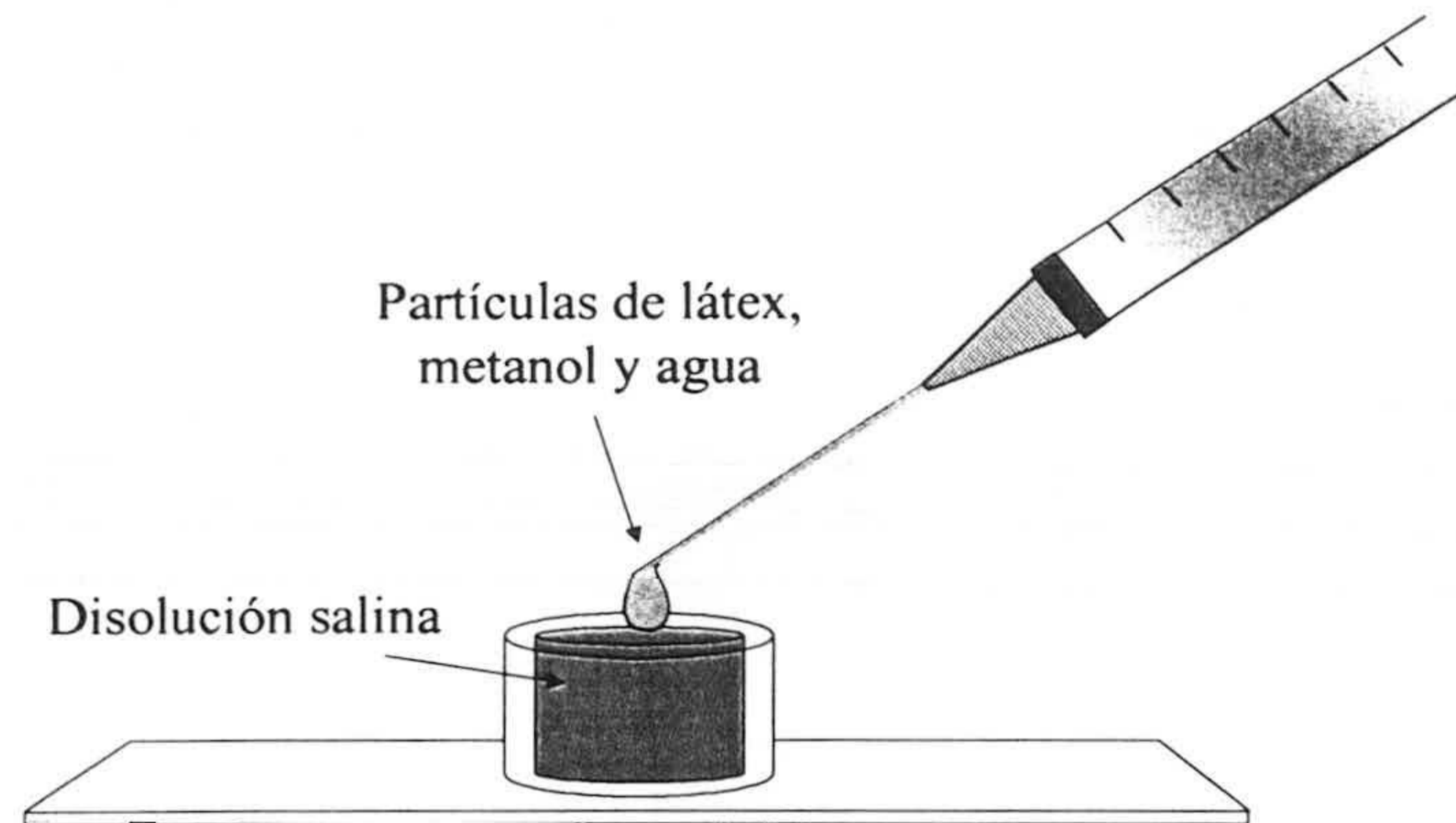


Figura 5.6: Esquema del procedimiento de deposición de la gota con la suspensión de látex sobre la interfase aire-disolución acuosa.

Medidas de agregación y de estructura

Este montaje experimental permite observar a tiempo real lo que ocurre en la interfase de una forma directa, por lo que constituye una técnica ideal para estudiar tanto los procesos de agregación como la estructura de las dispersiones estables. Además, puesto que las partículas se encuentran atrapadas en la interfase, no hay efectos de sedimentación ni de pérdida de masa.

El sistema coloidal empleado en los experimentos de agregación coloidal ha sido el AMJ13, debido a que éste agregaba más fácilmente en dos dimensiones. En el caso de la agregación, el procedimiento a seguir es sistemático y consiste en capturar imágenes digitalizadas de la interfase a determinados tiempos después de la deposición. En cada una de ellas se realiza en primer lugar un tratamiento

de binarización para identificar los agregados existentes, y en segundo lugar un análisis para obtener tanto la distribución de tamaños como la dimensión fractal de los agregados a ese tiempo (esta última mediante el método del radio de giro)¹. La información conjunta para todos los tiempos proporciona la evolución temporal del sistema bidimensional, en concreto la del tamaño cuadrático medio ($S_w(t)$), del cual se extrae el exponente cinético z . Como veremos en el siguiente apartado, el régimen de agregación depende tanto de la concentración salina como de la carga superficial de las partículas, la cual se controla cambiando el pH de la subfase acuosa.

Las imágenes de la figura 5.7 muestran el instante inicial y final de un proceso de agregación típico registrado con la ayuda de la cámara CCD. A instantes iniciales sólo existen agregados de tamaño pequeño que todavía no manifiestan estructura fractal. Por el contrario, al final de la agregación las partículas ya han coagulado formando agregados grandes y ramificados con una clara naturaleza fractal. En la figura 5.8 se representan las mismas imágenes pero esta vez ya tratadas y binarizadas para distinguir los agregados y las partículas de la interfase. Nótese cómo el proceso de tratamiento da buenos resultados, incluso para diferentes grados de iluminación de la monocapa.

El látex AMJ2 es, por el contrario, asombrosamente estable incluso a altas concentraciones de electrolito en el medio. La gran estabilidad del látex AMJ2 es una consecuencia directa del carácter de ácido fuerte de los grupos superficiales sulfato, los cuales se disocian con gran facilidad al dispersar el sistema coloidal en la interfase: las cargas disociadas de distintas partículas interaccionan entre sí a través de la fase aérea en forma de fuertes interacciones repulsivas de carácter dipolar y monopolar. Volveremos sobre este punto más adelante en este mismo capítulo.

Aunque inútil para estudiar la agregación, la caracterización de las estructuras bidimensional que forman las partículas de este sistema permite obtener la función de distribución a pares, la cual está íntimamente relacionada con el potencial de interacción entre partículas [149]. Por tanto, el estudio de este sistema es de gran interés ya que podemos deducir la forma real del potencial

¹Estos procedimientos se encuentran ampliamente descritos en la tesis doctoral de F. Martínez [22]

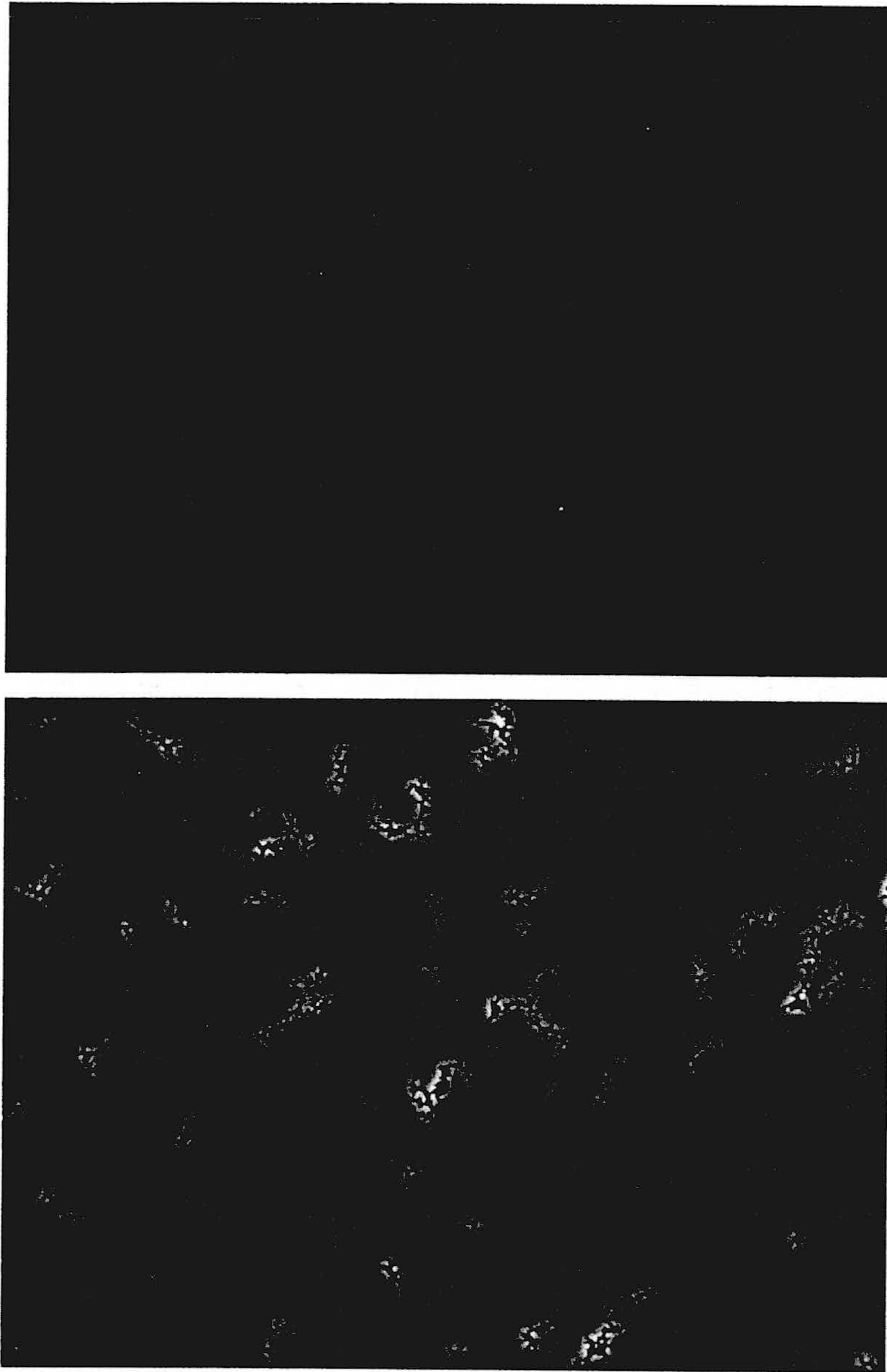


Figura 5.7: Imágenes reales. Imágen superior: estadios iniciales; imágen inferior: estadios finales.

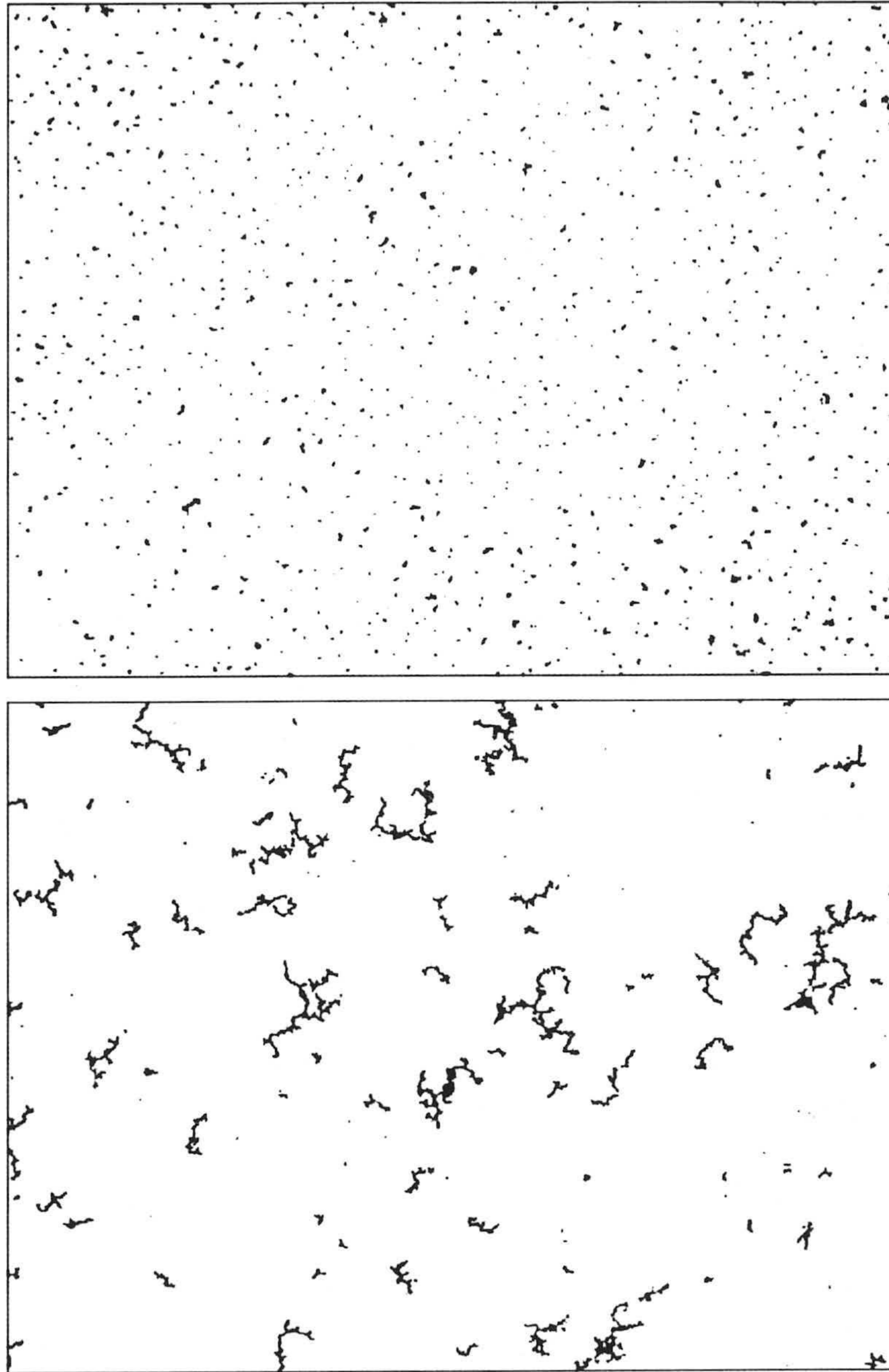


Figura 5.8: Imágen superior: estadios iniciales; imágen inferior: estadios finales.

de interacción y compararlo con los modelos teóricos. El procedimiento experimental es similar al anterior: se toman varias imágenes de la interfase, se tratan para obtener la posición de las partículas, se analiza la estructura de cada una de ellas y finalmente se obtiene la función de distribución a pares promedio. Ya que el estudio teórico de monocapas coloidales estables es bastante extenso, será presentado como un capítulo aparte al final de este trabajo.

5.3. Agregación coloidal en la interfase aire-disolución acuosa

El látex empleado para estudiar la agregación coloidal en la interfase aire-disolución acuosa fue el AMJ13, cuyas características superficiales y tamaño ya han sido expuestos en el apartado anterior. Como ya se ha comentado, se eligió este sistema porque el carácter de base débil de los grupos superficiales hace que el mecanismo de disociación esté menos favorecido, siendo las interacciones repulsivas lo suficientemente bajas como para que pueda manifestarse el fenómeno de coagulación. Pese a eso, tanto los resultados que obtendremos a continuación como las observaciones en vivo del movimiento de las partículas y agregados indican que dichas fuerzas de interacción repulsivas existen incluso en las condiciones de mayor inestabilidad estudiadas. Por tanto, la velocidad de agregación en la interfase será en general bastante más lenta que cuando las partículas están totalmente inmersas en el seno del medio acuoso.

El proceso de agregación de estas partículas de poliestireno ha sido caracterizado en función de la concentración de electrolito de la subfase acuosa y de la densidad superficial de carga de las partículas. En concreto, una de las cantidades de más interés es la concentración crítica de coagulación, definida como la concentración de electrolito a la cual se supone ya no existe ninguna barrera de potencial repulsiva y la agregación está controlada por la difusión de los agregados en la interfase. En tres dimensiones y para el caso concreto de este sistema coloidal, esta concentración resultó ser de $C.C.C.(3D) \approx 0,15M$, siendo KBr la sal empleada. En dos dimensiones, dada la gran estabilidad de las dispersiones, la concentración crítica debe ser mayor.

También se ha estudiado el efecto que tiene la valencia del contraión en la cinética y la estructura de los agregados formados. Para ello, se han empleado las sales KBr, Na₂SO₄ y Na₃PO₄ siendo el contraión Br⁻, SO₄²⁻ y PO₄³⁻, respectivamente. Para cada una de estas sales se ha determinado la dimensión fractal de los agregados formados en el proceso de coagulación, así como el exponente z , el cual controla el crecimiento temporal del tamaño cuadrático medio una vez alcanzado el escalado:

$$S_w(t) = \frac{\sum_i i^2 n_i(t)}{\sum_i i n_i(t)} \sim t^z$$

Los dos parámetros, d_f y z , pueden ser utilizados para la estimación de la concentración crítica de coagulación. Así, una vez superada la *C.C.C.*, ambas cantidades deberían mantenerse invariantes con la fuerza iónica. Además, ya que el apantallamiento de la carga de la partícula es tanto más eficaz cuanto más cargados está el contraión, es de esperar que la *C.C.C.* sea más baja para el estudio con PO₄³⁻, y más alta para el Br⁻.

Todos los experimentos de agregación se realizaron a una temperatura de $T = (293 \pm 1)$ K y a una fracción de superficie bastante concentrada y en torno a $\varphi = 0,04$. Para esta concentración de partículas, un experimento completo tarda entre 1-2 horas para las situaciones de mayor inestabilidad y 6-8 horas cuando existen fuertes interacciones repulsivas entre partículas. Densidades más bajas retrasan en exceso el proceso de coagulación y no son viables.

5.3.1. Dimensión fractal

La dimensión fractal de los agregados ha sido determinada a diferentes tiempos mediante el método del radio de giro (ecuación (1.24)). En todos los experimentos, la dimensión fractal posee un valor bastante elevado en los instantes iniciales del proceso de coagulación. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, la dimensión fractal decrece progresivamente y finalmente alcanza un valor estacionario a tiempos intermedios. En la figura 5.9 se muestra un ejemplo de este fenómeno para el caso de un experimento realizado a muy alta fuerza iónica. Como puede observarse, inicialmente $d_f \approx 1,53$, y es necesario esperar cerca de 50 minutos para que la dimensión fractal decrezca hasta un valor constante de 1.46, próximo al valor esperado en el régimen DLCA. El por qué de

este efecto puede explicarse teniendo en cuenta que en los estadios iniciales sólo existen agregados de tamaño pequeño, los cuales se caracterizan por tener una estructura más compacta con una mayor dimensión fractal. Sólo cuando ha transcurrido suficiente tiempo es posible encontrar agregados grandes con la típica estructura ramificada y un valor de la dimensión fractal independiente del tiempo. En todos los casos, consideraremos como correcto este valor estacionario y no otro.

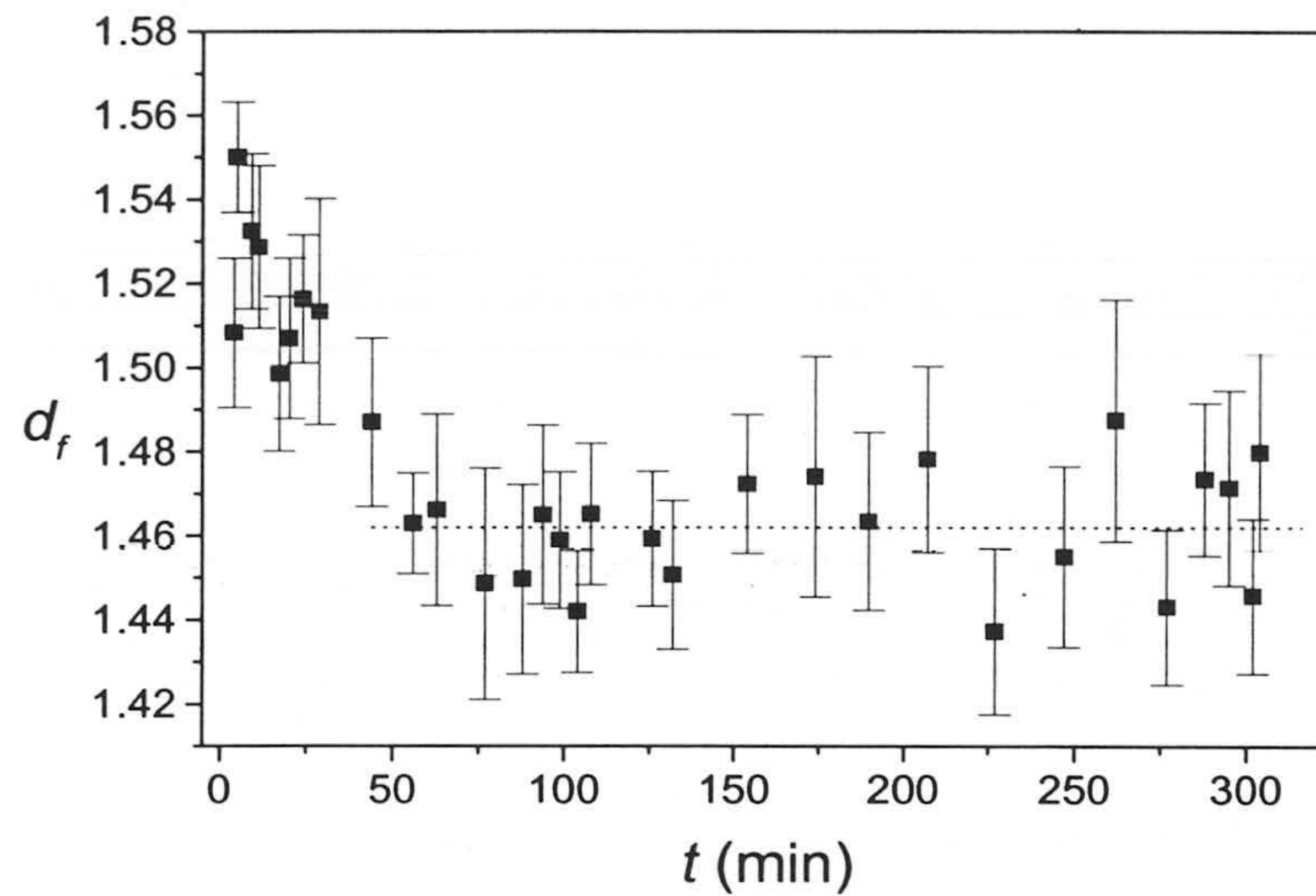


Figura 5.9: Dependencia temporal de la dimensión fractal para un experimento realizado a alta fuerza iónica. Sólo a partir de un tiempo lo suficientemente grande la dimensión fractal alcanza su valor definitivo.

La dimensión fractal obtenida en estos experimentos se representa como función de la concentración de sal en la figura 5.10. Las tres curvas correspondientes a las tres sales estudiadas presentan una forma similar. A bajas concentraciones de electrolito la dimensión fractal es próxima a 1.53-1.55, aunque se observan fluctuaciones en torno a estos valores para algunos experimentos, especialmente en los realizados con KBr. Este valor de dimensión fractal es muy cercano al valor esperado para el régimen RLCA. A medida que incrementamos la concentración de sal, la dimensión fractal no parece cambiar su valor excesivamente. Sin embargo, cuando ésta es lo suficientemente grande, la dimensión fractal de-

crece rápidamente hacia un valor medio significativamente más bajo, y en torno a 1.44-1.46. Los resultados obtenidos para las sales KBr y Na_2SO_4 son bastante similares cuantitativamente. Sin embargo, para la sal Na_3PO_4 la dimensión fractal es bastante más alta en el régimen de coagulación rápida ($d_f \approx 1,49$) que para las otras dos sales.

Es posible realizar una primera estimación de la concentración crítica de coagulación, considerando que es la concentración a la cual la dimensión fractal sufre ese descenso. A partir de la *C.C.C.*, d_f se mantiene constante en función de la fuerza iónica, lo cual indica que un aumento de la fuerza iónica no modifica prácticamente la forma del potencial de interacción entre partículas. Los valores de la *C.C.C.* obtenidos según este argumento son 1 M, 0.5 M y 0.3 M para KBr, Na_2SO_4 y Na_3PO_4 respectivamente.

Estos resultados, sin embargo, no dan suficiente información acerca de la transición entre el régimen de coagulación lenta (a baja fuerza iónica) y el de coagulación rápida (a altas concentraciones de sal). Es decir, no es posible concluir de estos datos si la transición es continua o por el contrario es un cambio brusco. Tampoco este punto está del todo claro en la literatura, donde hay autores que afirman que la transición DLCA-RLCA es brusca [28], mientras que otros defienden un cambio continuo y progresivo [120]. Además, aunque las dimensiones fractal parecen coincidir con los valores teóricos, no está claro si el valor próximo a 1.45 corresponde a una ausencia total de interacción. Con la idea de caracterizar mejor la transición y responder a estas preguntas, es conveniente estudiar los aspectos cinéticos de la agregación.

5.3.2. Exponente z

Un importante parámetro cinético que, además, es sencillo de determinar, es el exponente z . Para deducir su valor, el tamaño medio en peso ha sido determinado como función del tiempo en todos los experimentos.

La figura 5.11 muestra una curva típica de S_w frente al tiempo, en escala doble logarítmica. El crecimiento de S_w presenta dos diferentes regiones temporales, las cuales ya han sido comentadas anteriormente en el capítulo de simulaciones. La primera corresponde a los estadios iniciales del proceso de

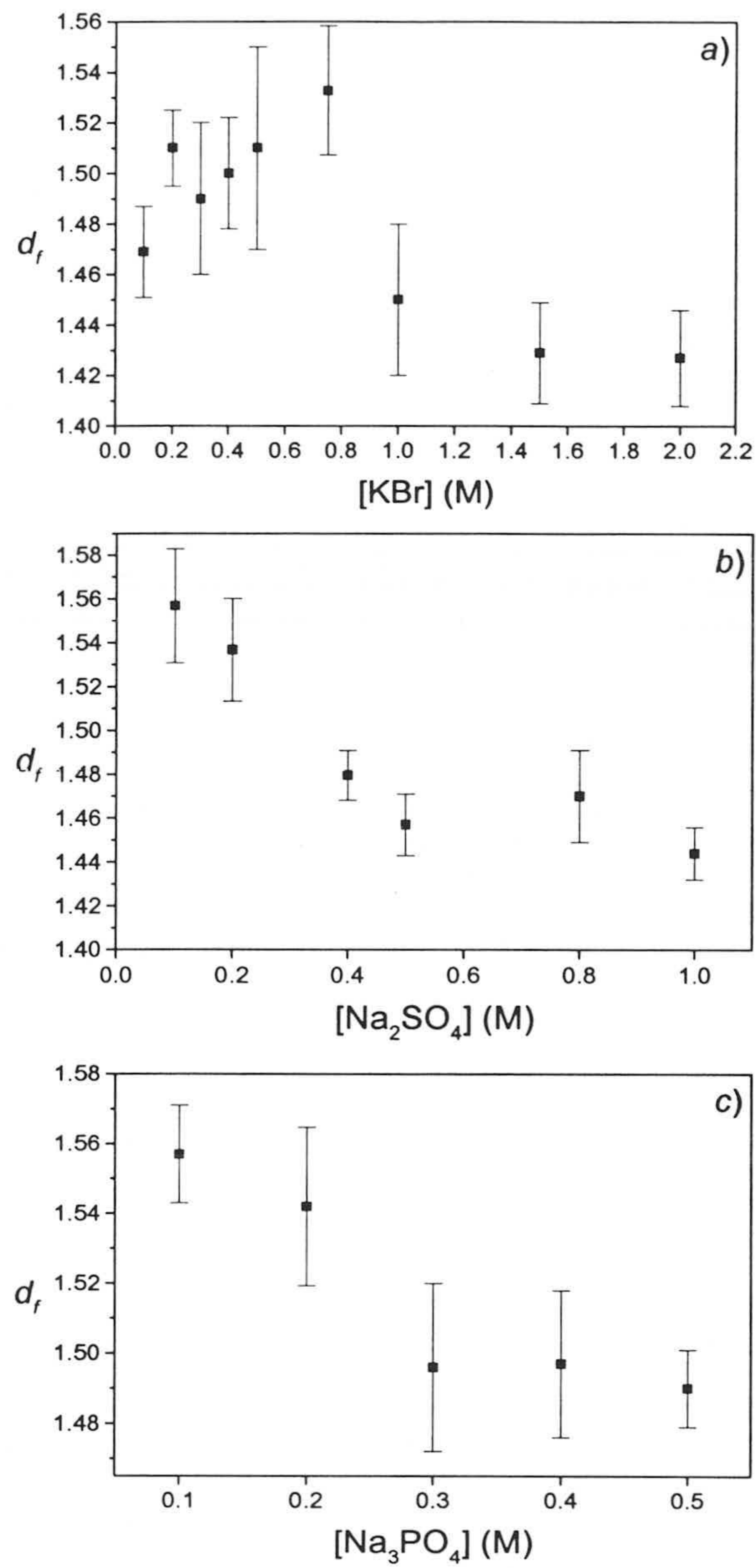


Figura 5.10: Dimensión fractal obtenida a partir de los agregados de gran tamaño en función de la concentración de electrolito para las sales a) KBr, b) Na₂SO₄ y c) Na₃PO₄.

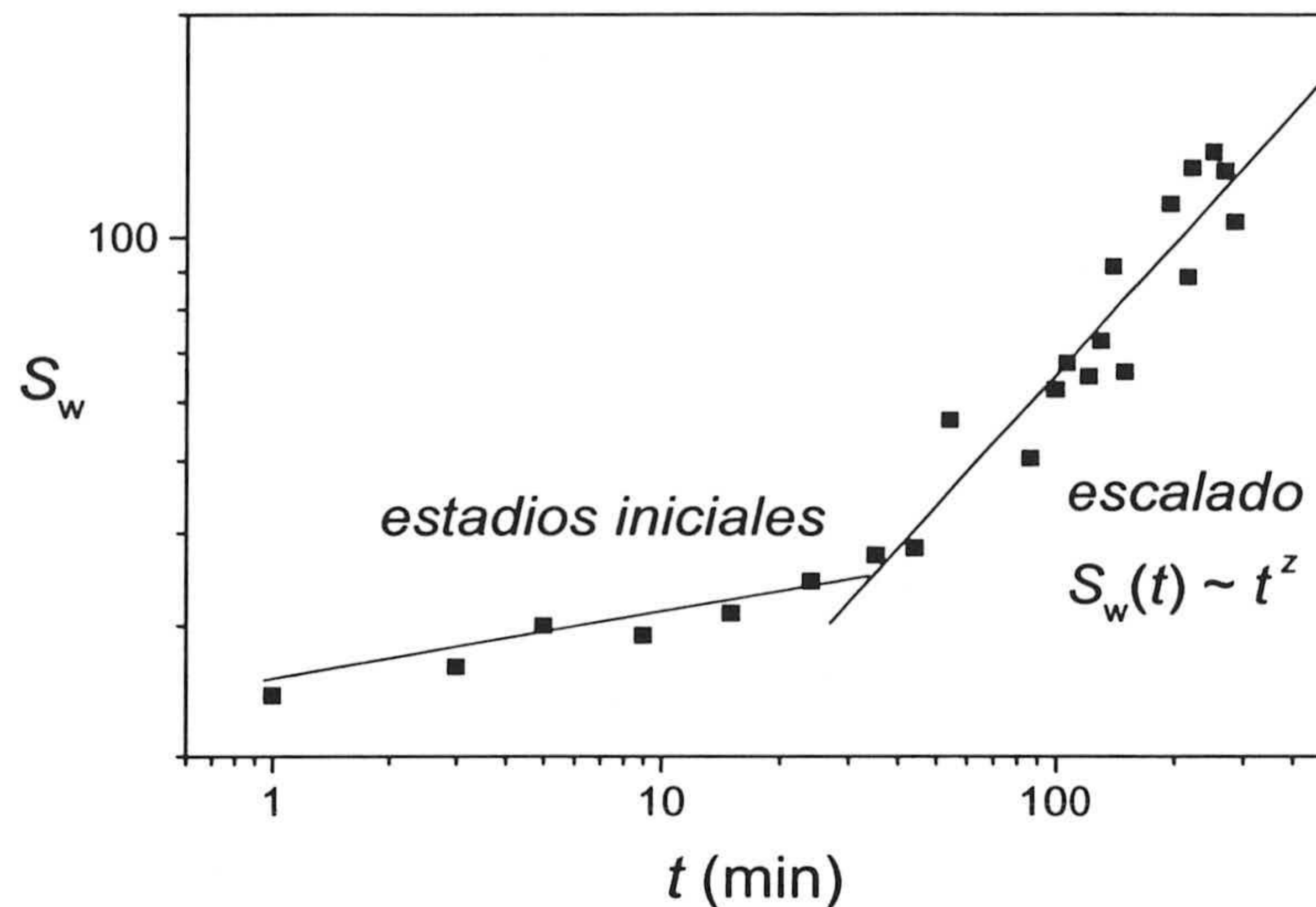


Figura 5.11: Curva típica del tamaño medio en peso en función del tiempo obtenida experimentalmente. Inicialmente, $S_w(t)$ crece muy lentamente. A tiempos largos, el crecimiento sigue a una ley de potencias $S_w(t) \sim t^z$.

coagulación. Aquí, el crecimiento es muy lento y todavía no se puede establecer ninguna ley de potencias, ya que el sistema todavía está influenciado por las condiciones iniciales. Después de que transcurra algún tiempo y aparezcan agregados de mayor tamaño en la interfase, la velocidad de agregación aumenta hasta alcanzar una segunda región donde S_w crece potencialmente, con un exponente z bien definido. Esta segunda región está asociada al fenómeno de escalado fractal. A diferencia de los resultados de simulación, nunca se ha observado en los experimentos la tercera región correspondiente al crossover hacia el régimen Browniano, al menos para los tiempos estudiados. En el apartado 5.4.2 se dará una posible justificación teórica de esta evidencia experimental.

El exponente z ha sido determinado a partir de los ajustes del comportamiento de $S_w(t)$ a tiempos largos en experimentos de agregación realizados con cada una de las tres sales y para varias concentraciones de sal. Los resultados se muestran en la figura 5.12. Prestemos atención a los experimentos con KBr. A bajas concentraciones de sal, $z \approx 0,33$, y aumenta progresivamente a medida que se incrementa la fuerza iónica. Para $[\text{KBr}] = 1 \text{ M}$, este crecimiento cesa, alcan-

zando un valor medio independiente de la concentración de electrolito cercano a $z \approx 0,6$. Estos resultados experimentales conducen a una conclusión similar a la deducida usando la dimensión fractal: la barrera repulsiva del potencial de interacción decrece progresivamente su altura al aumentar la concentración de sal. Por tanto, la velocidad del proceso de coagulación (y por tanto, el exponente z), crecen al aumentar la fuerza iónica del medio. Para $[\text{KBr}] = 1 \text{ M}$, la barrera alcanza su altura mínima (no tiene porqué ser nula), y la velocidad del proceso de agregación es máxima. Esta concentración de sal es por tanto la *C.C.C.* del sistema en dos dimensiones. La gran diferencia existente entre las concentraciones críticas cuando las partículas están totalmente sumergidas ($C.C.C.(3D) = 0,15 \text{ M}$ con KBr) y cuando están atrapadas en la interfase aire-agua confirma el hecho de que el potencial de interacción entre partículas en la interfase no coincide con el de tres dimensiones.

Los valores del exponente z obtenidos para los experimentos con las otras sales son bastante similares al caso anterior, por lo que el mismo argumento para la obtención de la *C.C.C.* puede ser utilizado. Aunque la diferencia no es muy significativa, se puede observar sin más que comparar las tres gráficas que los valores del exponente z son algo inferiores para los experimentos realizados con la sal Na_3PO_4 . De las figuras 5.12b y 5.12c, se deduce que $C.C.C. = 0,5 \text{ M}$ y $0,3 \text{ M}$ para los electrolitos Na_2SO_4 y Na_3PO_4 respectivamente. Los valores de la *C.C.C.* obtenidos están de acuerdo con los predichos antes usando la dimensión fractal. Además, estos experimentos demuestran que, aunque la valencia de los contraiones, v , no afecta el comportamiento cualitativo de las curvas, sí modifica la concentración crítica de coagulación en la forma

$$C.C.C.(v) \propto \frac{1}{v} \quad (5.3)$$

5.3.3. Dependencia con σ_0

Todos los experimentos con las distintas sales fueron realizados a un pH cercano a 5.5. Para completar el estudio es interesante caracterizar el efecto que tiene la densidad superficial de carga sobre el proceso de agregación coloidal, la cual se puede controlar modificando el pH de la subfase. Para ello, se fijó la concentración de KBr a 2 M (por encima de *C.C.C.*, y por tanto en el régimen

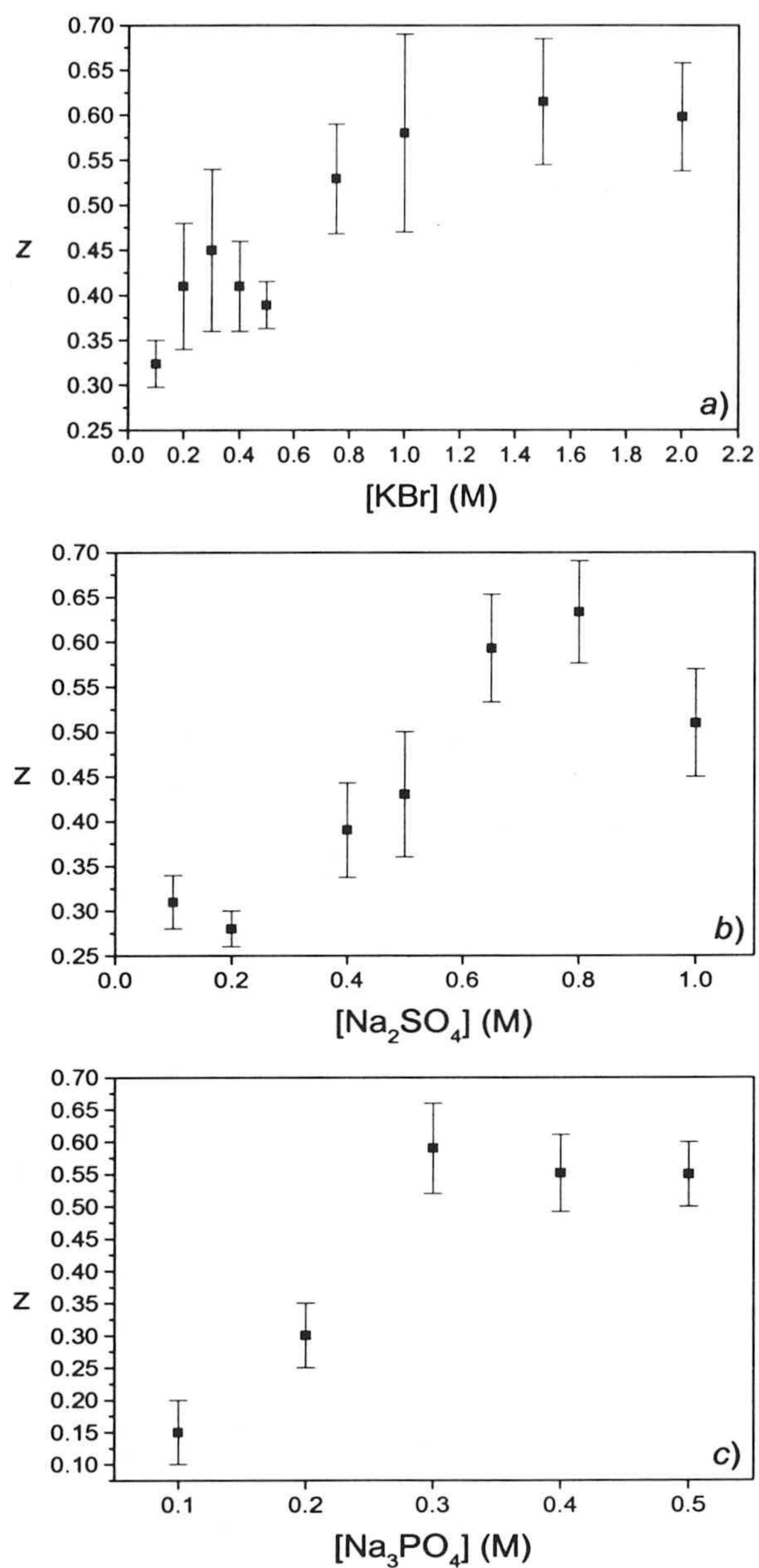


Figura 5.12: Exponente cinético z obtenido a partir del ajuste $S_w(t) \sim t^z$ en función de la concentración de electrolito para las sales a) KBr, b) Na_2SO_4 y c) Na_3PO_4 .

de coagulación rápida) y se estudiaron dos valores de pH extremos: 3 y 10.5. Los resultados obtenidos para la dimensión fractal y el exponente z aparecen representados en la figura 5.13.

Como puede observarse, cuando nos situamos a un pH ácido o básico, la dimensión fractal aumenta y el exponente z disminuye, lo cual implica que la velocidad de coagulación es considerablemente menor que a pH=5.5. La explicación de este fenómeno radica en las características anfóteras del látex AMJ13. Este látex se encuentra cargado positivamente cuando el pH es ácido, con una densidad de carga cercana a 0.09 C/m^2 . Sin embargo, cuando el pH es básico, la carga de las partículas invierte su signo. A un pH intermedio próximo al punto isoeléctrico las partículas poseen una carga neta ínfima que además se encuentra totalmente apantallada por el electrolito. Por tanto, únicamente en la región de valores de pH intermedios las fuerzas eléctricas repulsivas son menores como consecuencia de la disminución de la carga neta disociada de las partículas, y el sistema se encuentra más próximo al régimen de coagulación rápida. Cuando el pH es extremo siguen existiendo una gran cantidad de cargas superficiales disociadas que contribuyen a la aparición de interacciones eléctricas repulsivas que impiden la agregación y disminuyen la velocidad a la que las partículas coagulan entre sí. Más adelante, en el apartado 5.5, discutiremos la naturaleza de estas fuerzas repulsivas eléctricas y su posible causa de origen.

El hecho de que a pH básico el proceso de agregación se aproxime al régimen lento permite explicar la disparidad de los resultados experimentales obtenidos con la sal Na_3PO_4 con respecto de las otras sales. En efecto, ya que los iones PO_4^{3-} incrementan significativamente el pH del medio, esto produce un descenso de la velocidad de coagulación, lo cual se traduce en una disminución del exponente z y un aumento de la dimensión fractal, con un valor próximo a 1.49 para el régimen de agregación rápida.

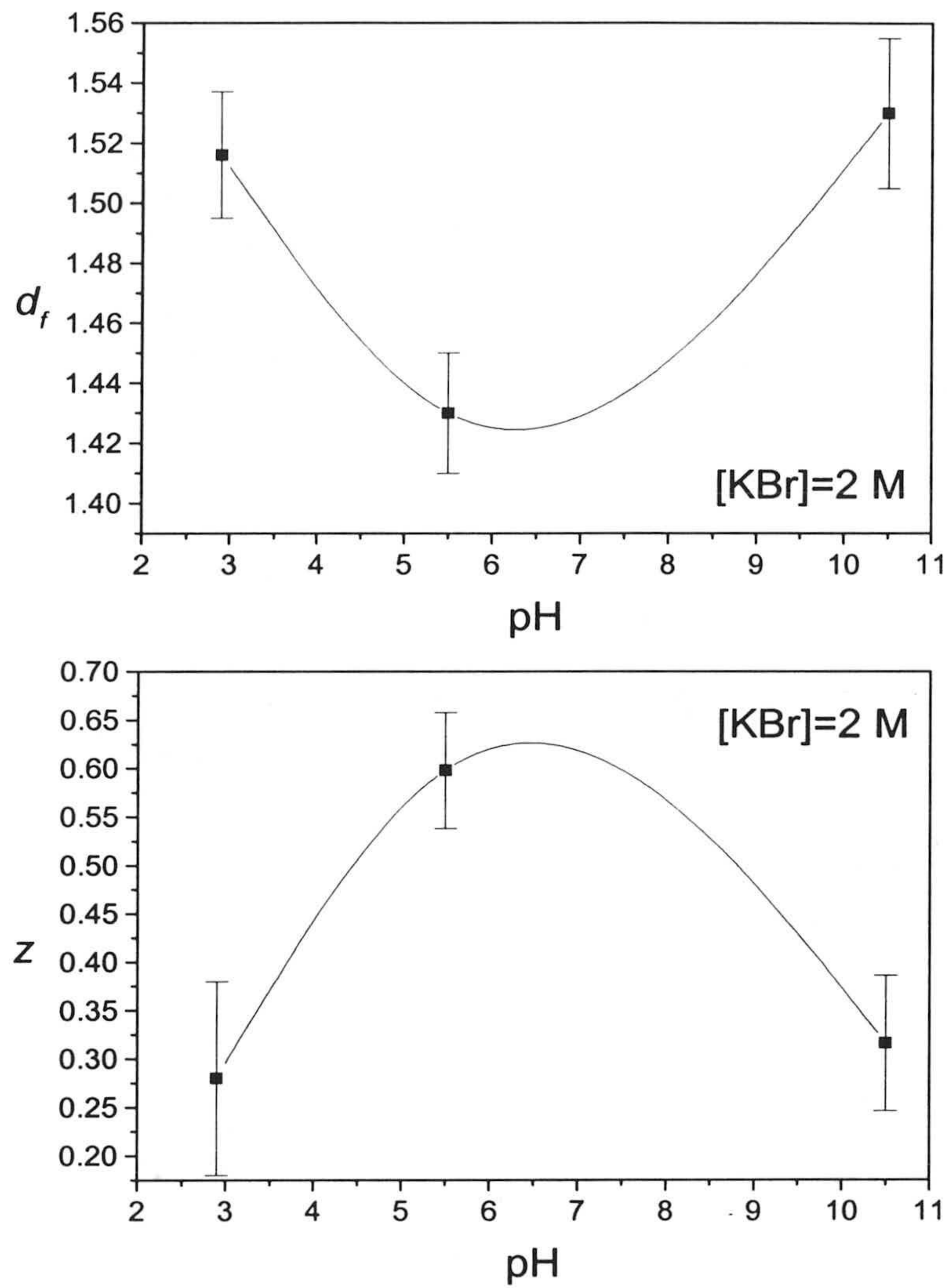


Figura 5.13: Dimensión fractal y exponente cinético z en función del pH a una concentración de electrolito constante de [KBr]= 2 M.

5.4. Comparación de los experimentos con los modelos teóricos

Los datos experimentales obtenidos de las medidas de agregación coloidal en la interfase aire-agua nos proporcionan dos magnitudes fundamentales: la dimensión fractal y el exponente cinético z . En general, se observó cómo a bajas concentraciones de sal el exponente z alcanzaba su menor valor, y que la dimensión fractal promedio era cercana a 1.54. A altas concentraciones de sal se obtuvieron los exponentes z más elevados, que eran prácticamente constantes y con un valor medio cercano a 0.6, mientras que la dimensión fractal media era aproximadamente 1.45. Sin embargo, aunque estos resultados experimentales pueden parecer perfectamente lógicos, en realidad están en fuerte conflicto con los resultados de simulación y los modelos teóricos (capítulo cuarto).

Por un lado, tenemos que por encima de la *C.C.C.* el exponente cinético z está próximo a 0.6, y la dimensión fractal en torno a 1.45. Pero, ¿Son coherentes estos valores con los resultados de simulación en el régimen DLCA? Considerando los resultados de simulación para distintas concentraciones iniciales de partículas (expresiones (4.9)-(4.12)) y teniendo en cuenta que todos los experimentos se realizaron a una fracción de superficie de $\varphi = 0,04$, se deduce que los valores "correctos" de z y d_f en el régimen DLCA deben ser $z = 0,71$ y $d_f = 1,485$, los cuales están por encima de los resultados experimentales. Obviamente, esta disparidad implica que *a concentraciones de sal por encima de la C.C.C. no estamos en el régimen DLCA.*

Esta contradicción, sin embargo, no es la más preocupante. Al disminuir la fuerza iónica del medio, veremos en el apartado 5.5 que las repulsiones electrostáticas tanto en las porciones sumergidas como en las externas de las partículas son cada vez más importantes, lo cual significa que la probabilidad de agregación, P , también disminuye. Los experimentos realizados indican, por tanto, que el exponente cinético z disminuye al disminuir la probabilidad de agregación, lo cual está incompatible con los resultados de simulación, que afirman que el exponente z aumenta al disminuir P .

5.4.1. Existencia de fuerzas de largo alcance

La razón de estos desacuerdos teoría-experimento tienen una fácil explicación: en los experimentos de agregación coloidal existen efectos que no se han tenido en cuenta en las simulaciones. Si recordamos el modelo teórico del kernel de la transición, vemos que su deducción se basa en la hipótesis de que los agregados sólo sienten la repulsión cuando colisionan, y por tanto es posible definir una probabilidad de agregación para cada choque. Si queremos aplicar este modelo a un sistema experimental, es una condición indispensable que el alcance del potencial sea muy pequeño. Sólo en este caso se puede reemplazar la barrera repulsiva por una probabilidad de agregación efectiva sin una pérdida significativa de información. Pero, ¿qué ocurre si el potencial de interacción no es de corto alcance? En ese caso no es posible sustituir el efecto del potencial por la probabilidad P y el modelo teórico del kernel de la transición no puede ser aplicado tal y como se formuló en el capítulo anterior. Es lógico, pues, que entre los resultados experimentales y los teóricos haya discrepancias.

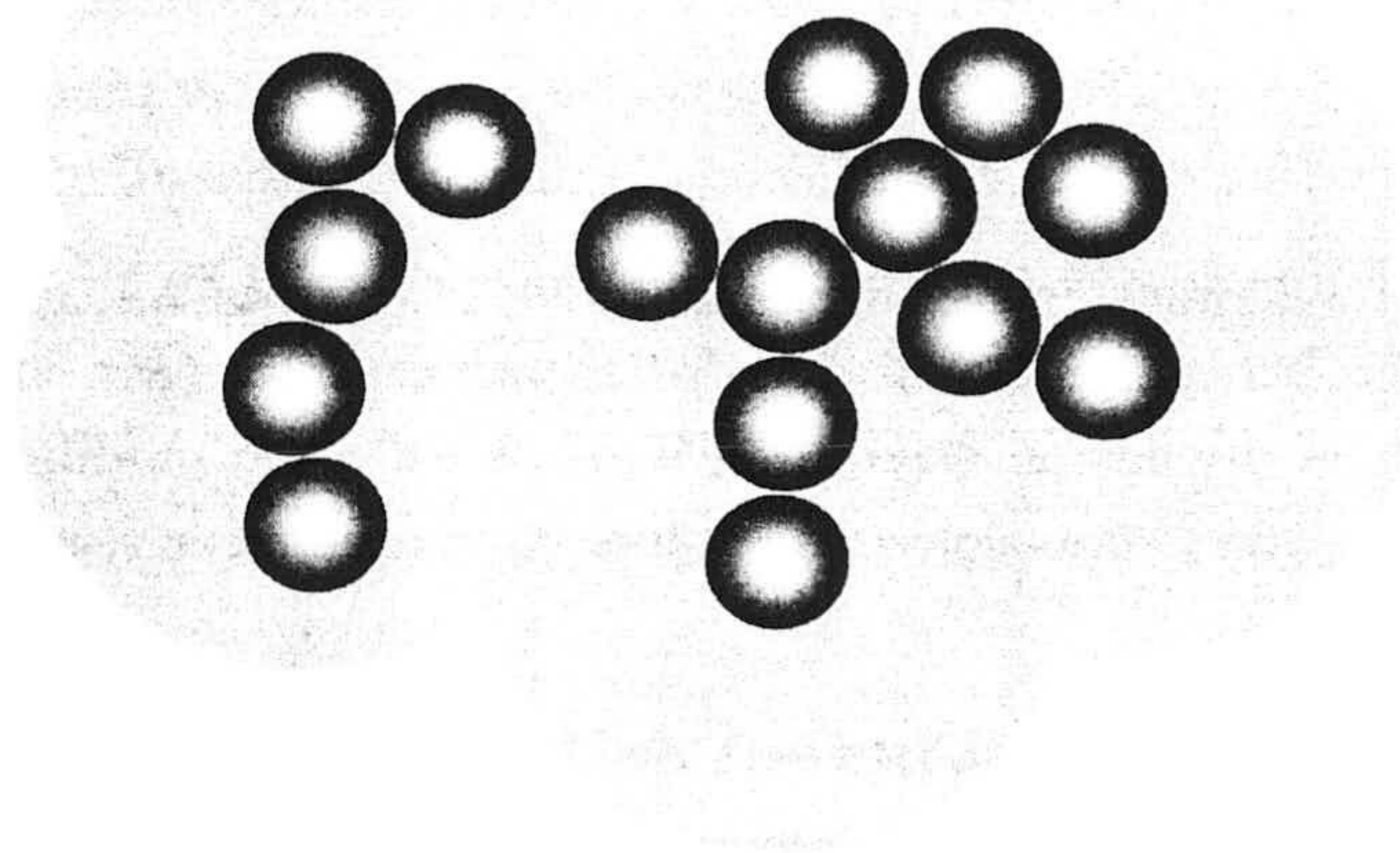


Figura 5.14: Debido al largo alcance de las interacciones, los dos agregados interactúan aun estando alejados. La repulsión total es la superposición de todas las interacciones partícula-partícula entre los dos agregados.

El hecho de que la interacción entre partículas posea un alcance significativo tiene importantes consecuencias en la evolución temporal del sistema y en la estructura de los agregados. En primer lugar, cuando la repulsión es de largo alcance, no sólo interactúan las partículas más cercanas entre sí, sino todas las partículas que forman los agregados. En consecuencia, la repulsión total entre dos agregados grandes es más alta que entre dos agregados pequeños dado que es la superposición de todas las interacciones entre todas las partículas (figura 5.14). Es decir, *una interacción repulsiva de largo alcance hace que los agregados grandes sean menos reactivos que los pequeños*. Ésto significa que el exponente de homogeneidad que controla la velocidad de agregación grande-grande sea menor:

$$\lambda_{\text{largo alcance}} < \lambda_{\text{corto alcance}} \quad (5.4)$$

y ya que $z = 1/(1 - \lambda)$, tenemos que

$$z_{\text{largo alcance}} < z_{\text{corto alcance}} \quad (5.5)$$

Además, el largo alcance de las interacciones hace que los agregados no puedan aproximarse tanto. Ésto tiene dos consecuencias más:

1. El número medio de choques por encuentro entre dos agregados, \mathcal{N}_{ij} , es menor, luego el exponente b ya no tiene porque valer 0.37.
2. Ya que los agregados no pueden interpenetrarse demasiado, las coagulaciones entre ellos ocurrirán preferentemente en las partes externas de sus estructuras, con la consiguiente disminución de la dimensión fractal.

Ya hemos indicado cómo la existencia de un potencial de largo alcance permite explicar teóricamente los resultados experimentales para los valores del exponente z y la dimensión fractal. Veámos ahora cómo modificar el modelo teórico del kernel de la transición para tener en cuenta estos resultados.

5.4.2. Corrección del kernel de la transición

El kernel de la transición deducido en el capítulo anterior no tiene en cuenta la repulsiones a largas distancias, es decir, la probabilidad de agregación es la misma sean cuales sean los agregados involucrado en el choque. Sin embargo,

hemos visto que cuando hay interacciones de largo alcance los agregados grandes tienen una probabilidad menor de reaccionar que los pequeños. Una forma de incluir este efecto en el modelo teórico es definir una nueva probabilidad de agregación que dependa del tamaño de los agregados interactuantes, P_{ij} .

Necesidad de un nuevo exponente

Aunque la dependencia de P_{ij} con los tamaños es en un principio desconocida, sabemos con certeza que debe ser una función simétrica de i y j . Una expresión sencilla y ya utilizada por otros autores en el campo de la simulación de la agregación es:

$$P_{ij} = P(ij)^{-\sigma} \quad (5.6)$$

donde σ es un exponente que controla la reactividad de los agregados en función de su tamaño y cuyo valor dependerá de la forma del potencial de interacción. En el caso que nos ocupa, los agregados grandes son menos reactivos que los pequeños, por lo que el exponente σ debe ser positivo. Con esta nueva definición, el kernel de la transición se escribe como

$$k_{ij} = \frac{k_{ij}^{Br} P \mathcal{N}_{11}(ij)^{b-\sigma}}{1 + P(ij)^{-\sigma} (\mathcal{N}_{11}(ij)^b - 1)} \quad (5.7)$$

Esta expresión del kernel de la transición puede simplificarse bastante, aunque para ello sea necesario adelantar algunos resultados. Posteriormente demostraremos que, para el caso de nuestros resultados experimentales, el exponente σ es siempre mayor que 0.37 (el valor de b obtenido del ajuste de las simulaciones). Además, ya se ha comentado antes que el valor real de b cuando hay fuerzas repulsivas de largo alcance es siempre menor que 0.37. Por tanto, podemos afirmar que, para el caso que nos ocupa, $b - \sigma < 0$.

Si examinamos ahora con detalle la forma del kernel de la transición, es fácil ver que ya no aparece ningún *crossover* hacia el régimen DLCA. Efectivamente, para que este *crossover* tenga lugar debe cumplirse que, para un tamaño lo suficientemente grande, el término $P(ij)^{-\sigma} \mathcal{N}_{11}(ij)^b$ sea mucho mayor que la unidad, lo cual es imposible dado que $b - \sigma < 0$ y por tanto se trata de un término siempre decreciente con el tamaño. Ésto explica porqué no se ha observado el *crossover* a grandes tiempos en ninguno de los experimentos realizados. Así,

para tiempos suficientemente grandes (es decir, tamaños grandes), el kernel de la transición se va a poder aproximar por

$$k_{ij} = k_{ij}^{Br} P \mathcal{N}_{11}(ij)^{b-\sigma} \quad (5.8)$$

Esta última expresión, que en un principio está restringida al límite de grandes tiempos, puede aplicarse a cualquier tiempo si la probabilidad de agregación entre monómeros, P , es lo suficientemente baja, lo cual se va a verificar prácticamente en todos los experimentos ya que incluso a altas concentraciones de sal existen interacciones repulsivas.

Este nuevo kernel sí posee un exponente de homogeneidad bien definido de

$$\lambda = \lambda^{Br} - 2\chi \quad (5.9)$$

donde $\chi \equiv (\sigma - b)$ y λ^{Br} es el exponente de homogeneidad del kernel Browniano.

Correcciones debidas a la concentración de partículas

Para sistemas muy diluidos, es un hecho demostrado teóricamente y por simulación que $\lambda^{Br} = -1/d_f$. No obstante, un sistema con una fracción de partículas de 0.04 está muy lejos de poder considerarse como diluido y es necesario corregir convenientemente el efecto de la densidad. Afortunadamente, sabemos cómo varía que el exponente z con la fracción de superficie en el régimen de agregación Browniano:

$$z^{Br} = z_0^{Br} + \alpha\varphi^\gamma \quad (5.10)$$

con $z_0^{Br} = 1/(1 + 1/d_f)$, $\alpha = 0,807$ y $\gamma = 0,599$, y siendo d_f la dimensión fractal en el límite de densidades bajas. Usando la ecuación anterior y teniendo en cuenta la relación $\lambda = 1 - 1/z$, se deduce que el exponente de homogeneidad toma la forma:

$$\lambda^{Br} = 1 - \frac{d_f + 1}{d_f + \alpha(d_f + 1)\varphi^\gamma} \quad (5.11)$$

Nótese que en el límite $\varphi \rightarrow 0$ se obtiene la identidad $\lambda^{Br} \rightarrow -1/d_f$. Supondremos además que esta identidad se cumple no sólo para DLCA, sino también para RLCA, sin más que sustituir la dimensión fractal de 1.45 por 1.55.

5.4. Comparación de los experimentos con los modelos teóricos 241

Despejando χ de la ecuación (5.9) y usando la expresión para λ^{Br} se llega finalmente a que

$$\chi = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{z} + \lambda^{Br} - 1 \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{z} - \frac{d_f + 1}{d_f + \alpha(d_f + 1)\varphi^\gamma} \right] \quad (5.12)$$

Veamos cuál es el valor de χ en nuestros experimentos de agregación coloidal. A altas concentraciones de electrolito se obtuvo que $z \approx 0,6$ y $d_f \approx 1,45$, de donde se deduce que $\chi = 0,128$. A bajas concentraciones de sal encontramos que $z \approx 0,32$ y $d_f \approx 1,54$, y por tanto $\chi = 0,87$. Para concentraciones de sal intermedias a estos dos extremos, el exponente χ cae entre estos dos valores.

Así, con este nuevo modelo teórico podemos interpretar los resultados experimentales.

- Ya que $\chi > 0$ en todos los experimentos, podemos asegurar que el *crossover* nunca ocurre y que el kernel dado por la ecuación (5.8) es una buena aproximación para la descripción de la agregación coloidal en dos dimensiones.
- A altas concentraciones de sal se tiene $\sigma = \chi + b > 0$, lo cual implica que incluso en estas condiciones existe una repulsión de largo alcance residual. Ésto significa que la concentración crítica de coagulación no puede interpretarse en estos experimentos como la concentración a la que la interacción total es nula, sino como la concentración a la que el cual el proceso de agregación alcanza su máxima velocidad.
- Al disminuir la concentración de sal el exponente χ (y por tanto el exponente σ) aumenta, lo que implica que también aumenta el alcance de las interacciones entre partículas.

5.4.3. Relación entre la probabilidad de agregación y el potencial de interacción

Los valores de la probabilidad de agregación, en concreto la probabilidad de agregación entre monómeros, P y el exponente σ , dependen ambos de la forma del potencial de interacción entre partículas. Con el objetivo de hacer un

tratamiento general e independiente de la forma exacta del potencial, caracterizaremos el potencial de interacción *entre dos monómeros* por dos parámetros básicos²: la **altura de la barrera** medida en unidades $k_B T$, h , y el **alcance de esta barrera**, A . Así, tendremos que

$$\begin{aligned}\sigma &= f(h, A) \\ P &= g(h, A)\end{aligned}\tag{5.13}$$

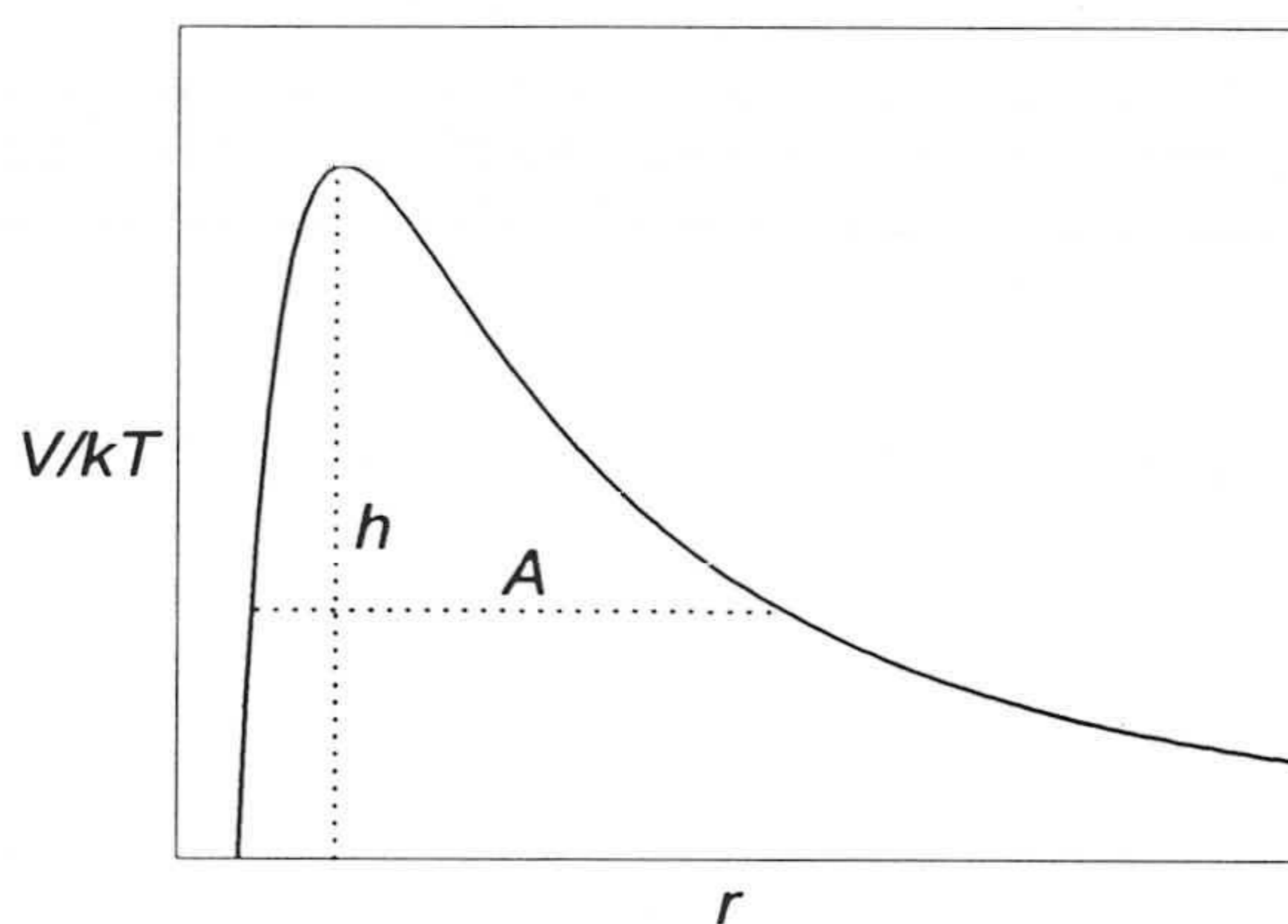


Figura 5.15: Los dos parámetros básicos de un potencial de interacción con forma de barrera repulsiva: la altura y el alcance de la barrera, h y A respectivamente

Si conociéramos las funciones f y g podríamos caracterizar, en un principio, cualquier potencial de interacción. Lamentablemente, no disponemos de ninguna fórmula analítica que nos dé estas funciones, por lo que nos tenemos que conformar con un estudio cualitativo. En primer lugar, remarcar que P es la fracción de colisiones entre dos monómeros que resultan en coagulación. De acuerdo con su definición, P no es más que la inversa del factor de estabilidad clásico: $P = W^{-1}$. Para barreras repulsivas de corto alcance siempre podemos recurrir a la aproximación de Abraham Marmor (véase apartado 1.4.4), que

²Supondremos que el potencial de interacción no posee ningún mínimo secundario

5.4. Comparación de los experimentos con los modelos teóricos 243

afirma que

$$P = e^{-h}(1 + h) \quad (5.14)$$

En general, este razonamiento no será válido para barreras repulsivas con un alcance demasiado grande. Por lo tanto, la probabilidad de agregación entre monómeros dependerá también del alcance del potencial y será necesario calcular numéricamente las integrales que definen el factor de estabilidad para estimar el valor de P .

Veamos qué ocurre con el exponente σ . Supongamos que tenemos dos potenciales de interacción entre monómeros que poseen una barrera de potencial con la misma altura, h , pero con dos alcances, A_1 y A_2 respectivamente. Es obvio, de acuerdo con las definiciones anteriores, que el valor de P será en general distinto (a menos que ambos potenciales tengan un alcance despreciable), y lo mismo ocurrirá con el exponente σ . Pongámonos ahora en el caso opuesto: dos potenciales de interacción entre monómeros que poseen alturas distintas, h_1 y h_2 , pero el mismo alcance A . De nuevo tendremos que P será distinto en cada caso; sin embargo, ya que el alcance es el mismo, el comportamiento con la distancia será similar. Por lo tanto, la dependencia de la probabilidad de agregación con el tamaño de los agregados será la misma, es decir, ambos potenciales viene caracterizados por el mismo exponente σ . Este razonamiento demuestra que σ no depende prácticamente de la altura de la barrera:

$$\sigma = f(A) \quad (5.15)$$

En el caso particular de que la barrera de potencial tenga un alcance relativamente pequeño, podremos aplicar la aproximación de A. Marmur:

$$P_{ij} = P(ij)^{-\sigma} = e^{-h}(1 + h)(ij)^{-\sigma} \quad (5.16)$$

Por otra parte, si la barrera de potencial es muy estrecha, con un alcance cercano a cero, entonces una partícula que se aproxime a un agregado constituido por muchos monómeros sentirá únicamente el efecto repulsivo del monómero más cercano a la partícula. Es decir, en el límite de alcance nulo, la probabilidad de coagulación, P_{ij} , es independiente del tamaño de los agregados y por tanto $\sigma = 0$. Si el alcance no es despreciable pero es lo suficientemente pequeño,

siempre podremos desarrollar σ en serie de Taylor:

$$\sigma(A) = \sigma(0) + \left(\frac{d\sigma}{dA}\right)_0 A + \left(\frac{d^2\sigma}{dA^2}\right)_0 A^2 \quad (5.17)$$

Definiendo las constantes $\mu = \left(\frac{d\sigma}{dA}\right)_0$ y $\nu = \left(\frac{d^2\sigma}{dA^2}\right)_0$, y teniendo en cuenta que $\sigma(0) = 0$, se llega finalmente a la siguiente aproximación para alcances pequeños:

$$P_{ij} = e^{-h}(1+h)(ij)^{-(\mu A + \nu A^2)} \quad (5.18)$$

5.5. Interacción entre partículas en la interfase

Por el simple hecho de que las partículas coloidales se encuentran atrapadas en la interfase con un ángulo de contacto cercano a 82° , existirá una porción de ellas que estará inmersa en la disolución y otra que estará en el aire. Las interacciones existentes entre las porciones sumergidas son las ya conocidas **fuerzas D.L.V.O.** e **interacciones hidrofóbicas**. Sin embargo, cualquier interacción de tipo eléctrico entre las porciones exteriores será sumamente intensa debido a que en el aire no existe una nube de contraiones que apantalle la carga de la partícula. Los grupos superficiales que se encuentran en la parte externa pueden presentarse de tres formas distintas:

1. No disociados. En ese caso pueden considerarse grupos neutros que no contribuyen en ningún sentido a la interacción. Si bien estos grupos neutros son realmente un dipolo eléctrico ya que están constituidos por dos cargas eléctricas desplazadas entre sí, el efecto que pueden producir es totalmente despreciable dado que la separación entre cargas es ínfima por tratarse de un enlace molecular.

2. Totalmente disociados. Estos grupos representan una carga monopolar neta, y ya que la interacción se propaga a través del aire, son capaces de producir una **fuerza repulsiva de carácter monopolar** intensa y de largo alcance ($V(r) \sim 1/r$).

3. Formando dipolos con los contraiones de la disolución. En este caso, los grupos superficiales están disociados, pero sin embargo tienen adsorbidos un

contraíón procedente de la disolución acuosa; estos dos iones de carga opuesta están separados una distancia aproximadamente igual al diámetro efectivo del contraíon adsorbido, en torno a 0.3 nm [150]. Estos dipolos generan un campo de **fuerzas de naturaleza dipolar eléctrica** de gran intensidad y con un alcance también bastante significativo en comparación con la repulsión electrostática entre dobles capas [143].

La pregunta que surge de manera inmediata según lo comentado arriba es cómo es posible que en la parte externa de la partícula aparezcan una determinada fracción dipolos o inclusive alguna carga monopolar. Una posible explicación, ya sugerida por Robinson y Earnshaw en el año 1993 [17] y apoyada recientemente por Sun y Stirner [144], está en la dispersión inicial de las partículas en la interfase aire-disolución. Este proceso de dispersión que se realiza mediante el uso de metanol como agente dispersante es muy brusco, de modo que las partículas pueden llegar a mojarse en la disolución al rotar sobre ellas mismas y por las turbulencias en la interfase. Debido a esta rotación de las partículas durante el proceso inicial de deposición, algunos grupos superficiales disociados pueden quedar en la fase aérea. Una pequeña fracción de ellos, f_{dip} , pueden adsorber un contraíón del medio que, eventualmente, podría situarse en la porción no sumergida de la partícula, contribuyendo a la interacción dipolar eléctrica. Otra porción de estos grupos disociados, f_{mon} , puede situarse en la fase aérea sin adsorber ningún contraíón, apareciendo entonces una carga monopolar. Puesto que este segundo mecanismo es altamente improbable, esperamos que la proporción de grupos superficiales convertidos en monopolos sea pequeña en comparación con la de dipolos:

$$f_{mon} \ll f_{dip}$$

Junto con los dipolos y monopolos formados en la parte externa, puede existir también una película de agua rodeando a las partículas originada también por la rotación inicial durante el proceso de dispersión.

Obviamente, el número de cargas disociadas responsables de la aparición de dipolos y monopolos dependerá de las características de los grupos superficiales. Así, los grupos con un carácter fuerte, como los sulfato, tenderán a disociarse en una mayor proporción y conferirán una gran estabilidad al sistema; éste es el caso del látex AMJ2. Por el contrario, los grupos superficiales del látex

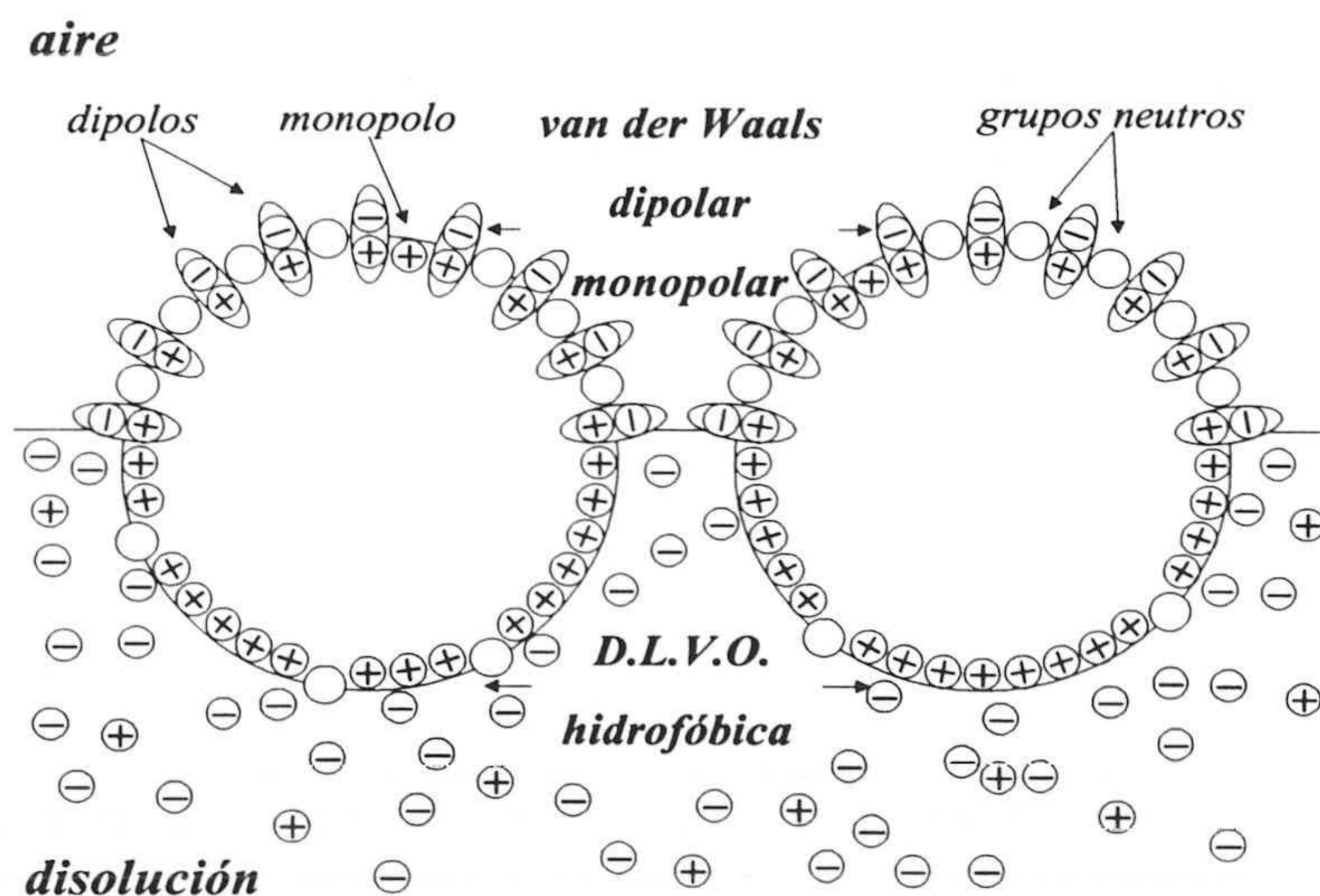


Figura 5.16: Representación de las interacciones existentes entre dos partículas atrapadas en la interfase aire-disolución.

AMJ13 son de carácter débil y se disocian en menor proporción en las mismas condiciones de pH, lo cual conduce a una menor repulsión eléctrica en la fase aérea y a una mayor inestabilidad. Este mecanismo explica porqué dos sistemas con aproximadamente el mismo tamaño y con una densidad superficial de carga a pH=5.5 similar tienen un comportamiento tan distinto en la interfase.

En la figura 5.16 se indican las diferentes interacciones que pueden aparecer entre dos partículas coloidales atrapadas en la interfase aire-disolución. La determinación de la energía de interacción total en función de la distancia es ahora una tarea más compleja debido a la ausencia de simetría esférica [21, 22]. Una aproximación al problema consiste en considerar que las porciones sumergidas sólo interactúan entre sí, y análogamente para las porciones aéreas. En este caso es posible resolver numéricamente las integrales para el caso en que los grupos superficiales, los dipolos y los monopolos existentes se encuentren distribuidos homogéneamente sobre la parte externa de la partícula [143].

Para algunas interacciones es necesario utilizar la aproximación de Derjaguin, que permite deducir el potencial de interacción entre superficies curvas

a partir de la energía por unidad de superficie entre dos planos paralelos infinitos, W , bajo la condición de que el alcance de la interacción sea pequeño en comparación con el radio de curvatura de la superficie. En esta aproximación, la energía de interacción entre dos esferas viene dada por:

$$V(h) = \int_0^a 2\pi h W dh \quad (5.19)$$

y teniendo en cuenta que la partícula se encuentra parcialmente sumergida con un ángulo de contacto $\theta < \pi/2$, se llega finalmente a [21]

$$V = \int_0^l W^{sum} 2\pi h dh + \int_l^a 2\pi h \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{\sin^{-1}(l/h)}{\pi} \right) W^{sum} + \left(\frac{1}{2} - \frac{\sin^{-1}(l/h)}{\pi} \right) W^{aire} \right] dh \quad (5.20)$$

donde $l = a \cos \theta$ y W^{sum} y W^{aire} son las energías de interacción por unidad de superficie entre planos infinitos para las partes sumergidas y las aéreas, respectivamente.

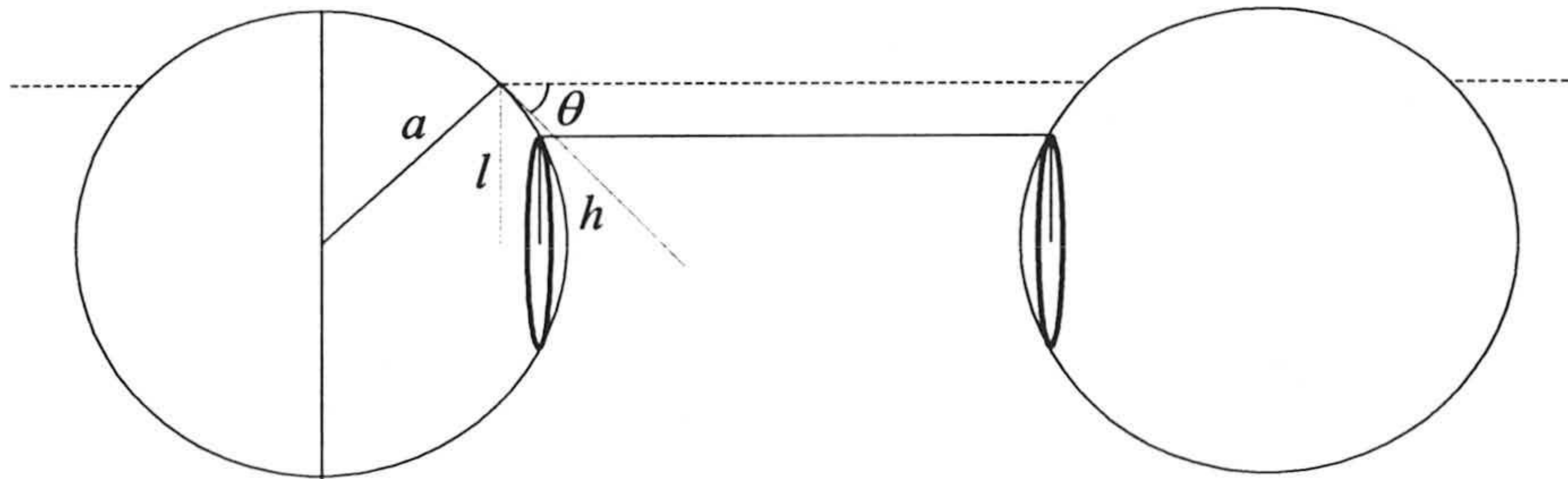


Figura 5.17: Representación de las variables involucradas en las integrales 5.20.

5.5.1. Potencial total

El potencial total de interacción entre dos partículas atrapadas en la interfase consta de los siguientes términos:

$$V_T(r) = V_{D.L.V.O.} + V_{hidro} + V_{cap} + V_{dip-dip} + V_{mon-mon} + V_{mon-dip} \quad (5.21)$$

Interacción D.L.V.O.

La primera de estas contribuciones es el potencial D.L.V.O, constituido por la repulsión electrostática entre las dobles capas de las partículas y la interacción de London van der Waals (atractiva) [151, 152]. Puesto que en la porción externa de las partículas no existe ninguna doble capa, el término electrostático sólo involucrará a las partes sumergidas. Utilizando la aproximación de Derjaguin es posible deducir numéricamente la repulsión electrostática total entre las dos superficies en función del grado de inmersión de las esferas coloidales en el medio acuoso. El término electrostático queda determinado a partir del potencial superficial de las partículas, ψ_0 . Éste último puede calcularse a partir de la densidad superficial de carga en el caso concreto de electrolito 1:1 simétrico mediante la relación [153]

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\kappa k_B T}{e} \sinh\left(\frac{e\psi_0}{2k_B T}\right) \\ &\times \left[1 + \frac{2}{\kappa a \cosh^2(e\psi_0/4k_B T)} + \frac{8 \log(\cosh(e\psi_0/4k_B T))}{(\kappa a)^2 \sinh^2(e\psi_0/2k_B T)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (5.22)$$

donde κ viene dado por

$$\kappa = \left(\frac{2ne^2}{\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad (5.23)$$

siendo n es el número de contraiones por unidad de volumen en el medio acuoso. El error relativo que introduce la ecuación (5.22) es menor de 0.01 para $0,5 \leq \kappa a < \infty$, por lo cual se trata de una excelente aproximación para la obtención del potencial superficial para las concentraciones de sal utilizadas en los experimentos. Así, el potencial superficial de las partículas deducido mediante esta fórmula cuando la densidad superficial de carga es de $\sigma \approx 0,04 \text{ C/m}^2$ (la

densidad del látex AMJ13 a pH=5.5) es 12.2 mV para [KBr]=2 M y 47.5 mV para [KBr]=0.1 M.

La energía potencial de interacción por unidad de superficie entre dos planos infinitos es, de acuerdo con el modelo de Gouy-Chapman

$$W_{elec}^{sum} = \frac{64nk_B T \gamma^2}{\epsilon} e^{-\epsilon r} \quad (5.24)$$

donde r es la distancia entre los planos y $\gamma = \tanh(e\psi_0/4k_B T)$. La aproximación de Derjaguin, necesaria para calcular la energía de interacción mediante la ecuación (5.20), es bastante buena siempre y cuando limitemos nuestro estudio al caso de dobles capas lo suficientemente estrechas ($\epsilon a > 5$) [154]. Ya que todos nuestros experimentos se han realizado a alta fuerza iónica, podemos asegurar que estamos en las condiciones adecuadas para aplicar este modelo.

Por otro lado, también aparece la interacción de London van der Waals, originada por las fluctuaciones de las nubes electrónicas que se encuentran alrededor de los núcleos atómicos o en las órbitas moleculares. Estas fluctuaciones producen momentos dipolares instantáneos capaces de inducir otros en las moléculas vecinas, generando una fuerza atractiva entre ellos. En el caso de que la partícula se encuentre en la interfase aire-disolución, esta interacción tendrá a su vez dos contribuciones, una procedente de las partes externas y otras de las sumergidas. Debido a que la constante dieléctrica del aire es mucho menor que la del agua, se concluye que las fuerzas atractivas de van der Waals son más intensas cuando las partículas están atrapadas en la interfase que cuando se encuentran totalmente sumergidas en la disolución. Ésto es fácil de comprobar sin más que comparar las constantes de Hamaker para poliestireno-poliestireno en agua, $A_{agua} = 0,95 \times 10^{-20} \text{J}$ y poliestireno-poliestireno en aire, $A_{aire} = 6,6 \times 10^{-20} \text{J}$ [155, 156].

Una expresión aproximada para la energía por unidad de superficie entre planos infinitos separados a distancia r y que tiene en cuenta el efecto del retardo electromagnético es [157]

$$V(r) = \frac{-A}{12\pi r^2} \left(\frac{1}{1 + b'r/\lambda'} \right) \quad (5.25)$$

donde b' es una constante que para valores de r mucho menores que el radio de la partícula vale 5.32 y λ' es la longitud de onda característica de la interacción,

igual a 100 nm [157, 158]. La integración mediante la aproximación de Derjaguin da buenos resultados únicamente para distancias pequeñas entre las superficies de las partículas (en torno a un 10 % del radio de la partícula). La constante de Hamaker A será A_{agua} o A_{aire} , dependiendo de si estamos considerando la interacción entre las partes sumergidas o las aéreas.

Ya que en la interfase aire-disolución la repulsión electrostática entre dobles capas es menor y la interacción de London van der Waals es más atractiva, es de esperar que las partículas coloidales coagulen con más facilidad en la interfase que en la disolución. Ésto está en total contradicción con los resultados experimentales aquí presentados, donde se pone de manifiesto la gran estabilidad de las partículas coloidales en la interfase. Es obvio que existen otras interacciones adicionales que deben ser tenidas en cuenta. Además, el potencial de interacción $V_{D.L.V.O.}$ es de muy corto alcance y por tanto no afecta al movimiento de las partículas hasta que ellas se encuentran muy próximas.

Interacción hidrófoba

El carácter hidrófobo de las partículas de poliestireno hace que aparezca una interacción atractiva, V_{hidro} , que es muy intensa a cortas distancias, pero que decae rápidamente con la distancia y por tanto sólo interviene cuando las partículas están muy próximas entre sí. El comportamiento con la distancia de la energía por unidad de superficie, W_{hidro} , se suele modelar con una exponencial decreciente:

$$W_{hidro} = -W_0 e^{-r/\lambda_0} \quad (5.26)$$

donde $W_0 = -6 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ y $\lambda_0 = 1,5 \times 10^{-9} \text{ m}$ son los valores usualmente utilizados [150]. El potencial total obtenido integrando W_{hidro} sobre las superficies sumergidas de las partículas es fuertemente atractivo a cortas distancias, aunque decae rápidamente con la distancia.

Interacción capilar

Por el efecto de la fuerza de gravedad, la de flotación y la tensión superficial, el menisco que rodea la partícula coloidal se curva en función de cómo sea el equilibrio entre estas tres fuerzas. El término V_{cap} hace referencia a la

correspondiente energía de interacción capilar. Para el caso que nos ocupa, la curvatura de la interfase se traduce en una fuerza atractiva entre las partículas (véase figura 5.18) dada por [19]:

$$V_{cap}(r) = -2\pi\gamma_{aw}(R_1R_2)(B_1B_2)(S_1S_2)K_0(\lambda r) \quad (5.27)$$

donde r es la distancia entre los centros de las partículas, R_1 y R_2 sus radios, γ_{aw} la tensión superficial aire-agua, $B = (\rho_w - \rho_a)gR^2/\gamma_{aw}$ es el número de Bond, ρ_w y ρ_a las densidades del agua y del aire respectivamente, y

$$S_i = \frac{2}{3}D_i - \frac{1}{3} - \frac{1}{2}\cos\theta_i + \frac{1}{6}\cos^3\theta_i \quad i = 1, 2$$

siendo θ_i el ángulo de contacto de la partícula i . $K_0(x)$ es la función modificada de Bessel de segundo tipo y de orden 0.

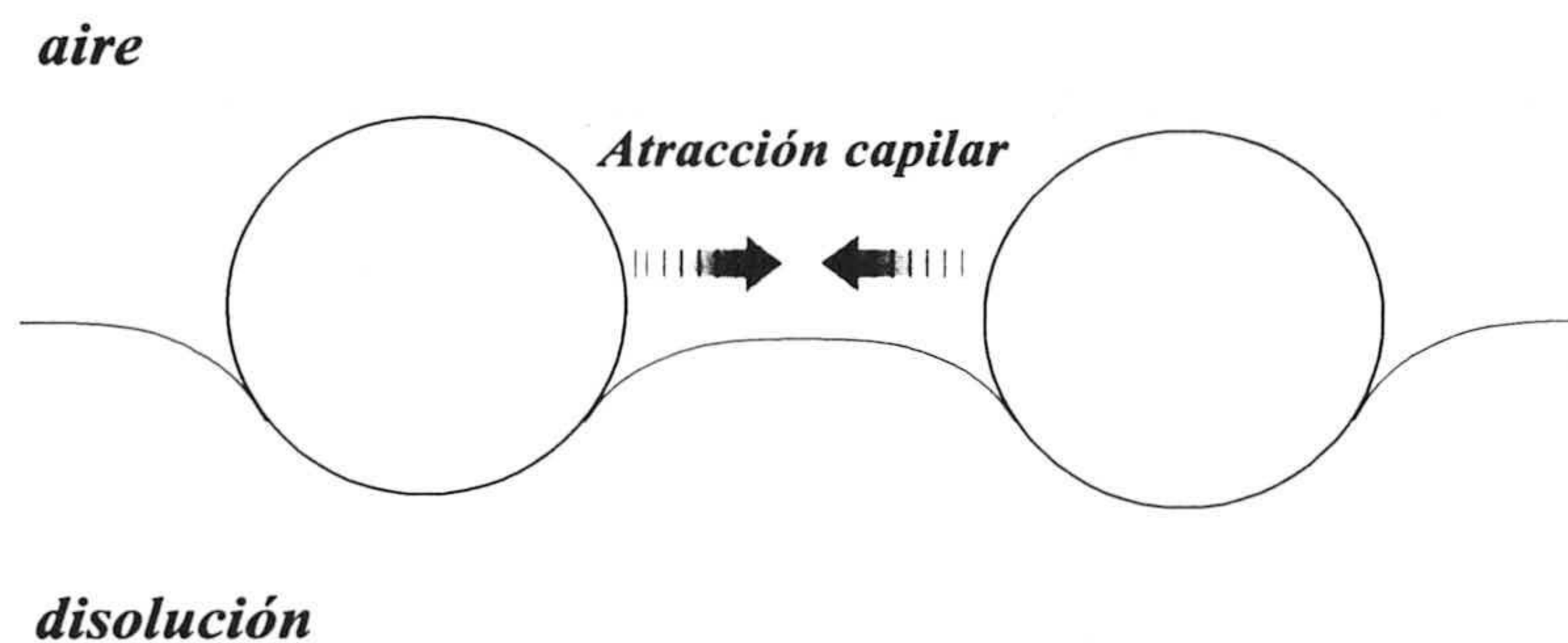


Figura 5.18: Representación de la fuerza atractiva capilar producida por la curvatura de la interfase.

Aunque las fuerzas de capilaridad son de largo alcance, su efecto sólo es importante para partículas de tamaño bastante grande. Así, para partículas de poliestireno con un diámetro inferior a $5\ \mu\text{m}$ atrapadas en la interfase aire-agua, el efecto de la capilaridad es despreciable e incluso es inferior a las energías del movimiento Browniano [159]. Esta interacción, sin embargo, crece con el tamaño de los agregados y puede llegar a ser muy importante a grandes tiempos. Sin embargo, ya que nuestros experimentos nunca han llegado a estadios tan avanzados del proceso de coagulación (debido a que entonces existen pocos agregados y la estadística es muy pobre), podemos afirmar que esta interacción

no es importante y que prácticamente no influye en los resultados experimentales obtenidos.

Interacciones monopolo-monopolo, dipolo-dipolo y monopolo-dipolo

Por último, $V_{dip-dip}$, $V_{mon-mon}$ y $V_{mon-dip}$ son las interacciones repulsivas entre dipolos, monopolos, y entre monopolo-dipolo, respectivamente, que tienen lugar entre las superficies externas de las partículas. Para el cálculo de estas interacciones no es necesario utilizar la aproximación de Derjaguin, ya que simplemente hay que integrar sobre las cortezas no sumergidas de las partículas suponiendo una densidad superficial de monopolos y de dipolos uniformemente distribuida [22]. Dado que estas interacciones se propagan a través del aire, pueden llegar a ser sumamente intensas (especialmente para el término monopolar) en función de cuan alta sea la fracción de dipolos, f_{dip} , y de monopolos, f_{mon} , con respecto al número total de grupos superficiales situados en la fase aérea. De hecho, los potenciales de interacción monopolo-monopolo, monopolo-dipolo y dipolo-dipolo son proporcionales a f_{dip}^2 , $f_{mon}f_{dip}$ y f_{mon}^2 , respectivamente, y a grandes distancias caen como $1/r$, $1/r^2$ y $1/r^3$, siendo r la distancia entre los centros de las partículas. El largo alcance de las barreras de estos potenciales hace que sus efectos repulsivos tengan una fuerte influencia sobre el proceso de agregación y el movimiento difusivo de las partículas incluso a varios diámetros de distancia, en comparación con el término $V_{D.L.V.O}$ y V_{hidro} , que sólo dominan a muy cortas distancias. Es más, este largo alcance de las interacciones puede por tanto explicar la mayor estabilidad de las dispersiones coloidales en la interfase, así como el comportamiento del exponente z con la fuerza iónica.

En la figura 5.19 se muestra cómo afecta el término dipolar en la forma del potencial de interacción total. Nótese que incluso para una baja fracción de dipolos aparece una barrera de potencial de largo alcance con una altura de varios $k_B T$.

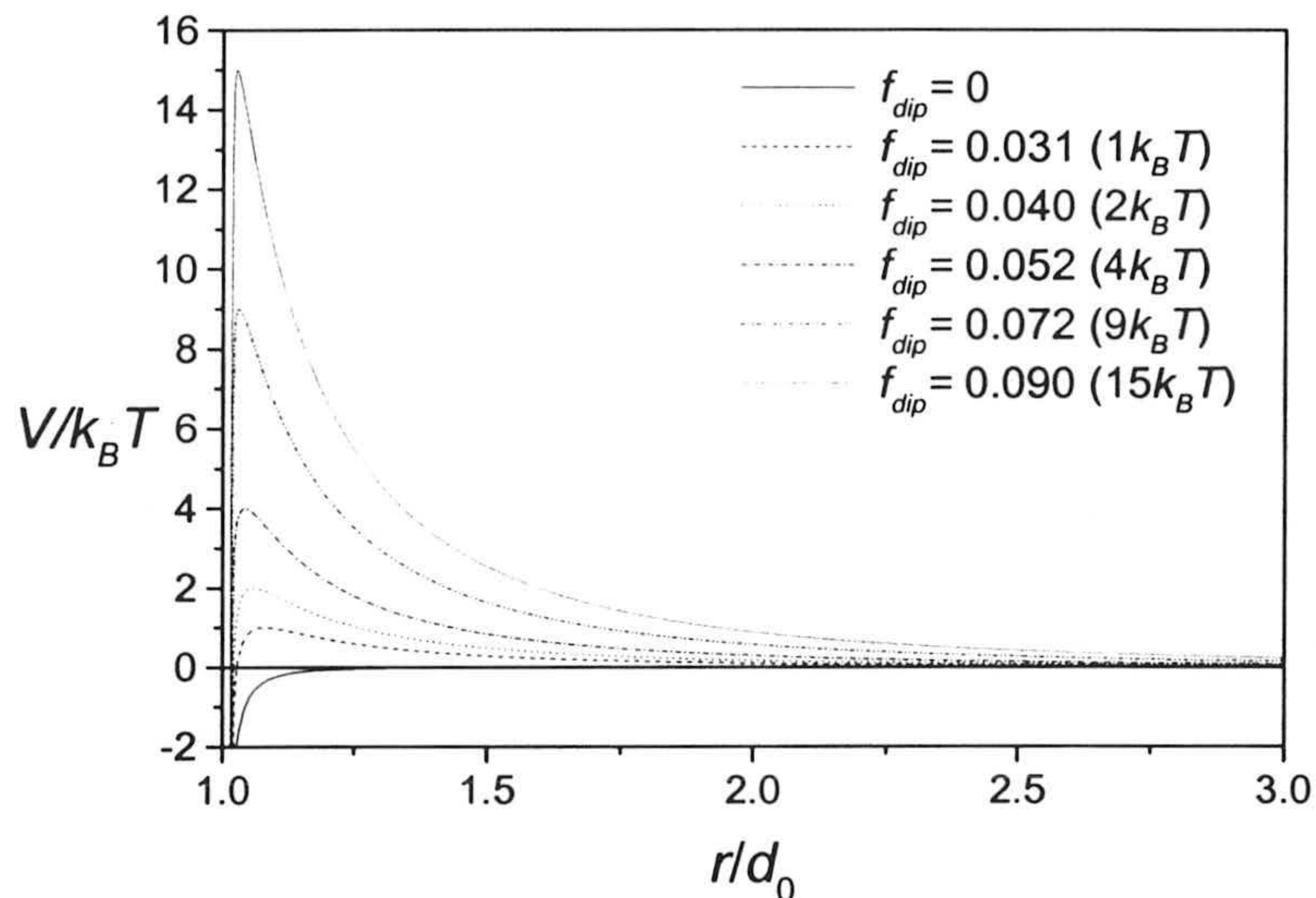


Figura 5.19: Potencial de interacción total en función de la distancia adimensional r/d_0 a distintas fracciones de dipolos suponiendo que $f_{mon} = 0$. El diámetro de partícula es $d_0 = 736$ nm y la concentración de sal $[KBr] = 2$ M.

5.5.2. Efecto de las interacciones sobre la agregación

Para fijar ideas, vamos a centrar la atención en las curvas experimentales para el exponente z en función de la concentración de electrolito para la sal KBr. Como ya se ha comentado, el exponente z crece con la fuerza iónica del medio hasta alcanzar su valor máximo a alta fuerza iónica. Ya que al disminuir la concentración de sal el exponente z decrece mucho, es de esperar que el alcance de la barrera repulsiva del potencial de interacción total aumente considerablemente. Pero, ¿cómo explicar ese aumento del alcance con la disminución de sal?

Una primera respuesta a esta pregunta es simplemente decir que se trata del efecto de la interacción electrostática entre las dobles capas de las porciones sumergidas de las partículas. Efectivamente, es un hecho elemental en el campo de los coloides que esta fuerza repulsiva es más intensa a medida que disminuye la concentración de electrolito en el medio. Sin embargo, esta fuerza no es capaz de explicar estos resultados experimentales por dos motivos. En primer

lugar se trata de una interacción de muy corto alcance y en segundo lugar no altera prácticamente nada la forma del potencial de interacción total dentro del intervalo de fuerzas iónicas estudiadas. Ésto último puede observarse en la figura 5.20, donde se comparan dos curvas del potencial de interacción para el látex AMJ13 suponiendo una fracción de dipolos de $f_{dip} = 0,0306$ y considerando que no hay monopolos para los valores extremos de concentración de KBr estudiados: $[KBr]=2$ M y $[KBr]=0.1$ M. Como puede observarse, ambas curvas solapan prácticamente en todos los puntos y en consecuencia *las interacciones tipo D.L.V.O. no afectan prácticamente al sistema para estos valores de fuerza iónica.*

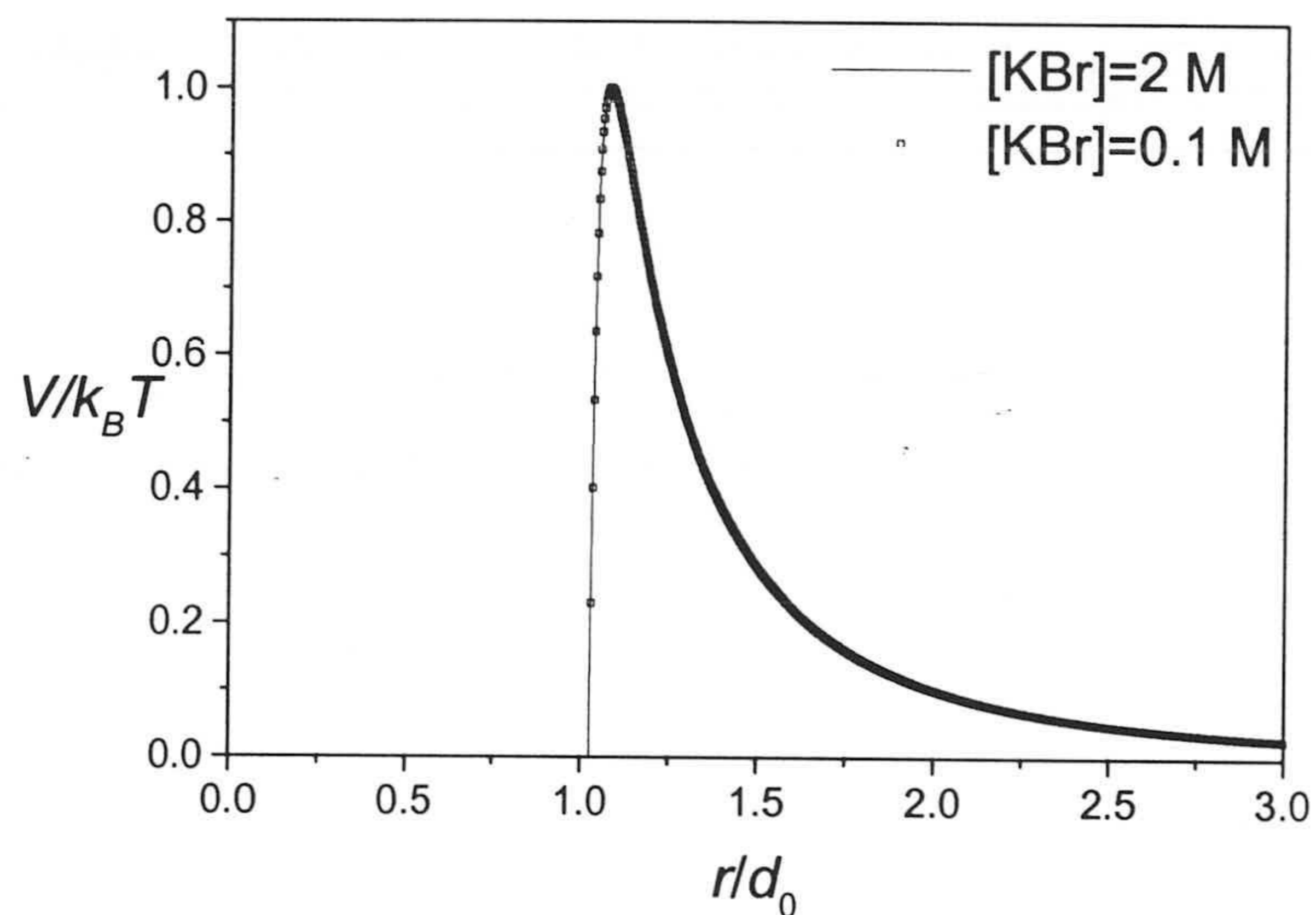


Figura 5.20: Potencial total de interacción entre partículas de diámetro $d_0 = 736$ nm y tomando $f_{dip} = 0,0306$ y que $f_{mon} = 0$ para $[KBr]=2$ M (línea continua) y $[KBr]=1$ M (cuadrados).

La explicación reside por tanto en las interacciones entre los monopolos y los dipolos situados en la porción aérea de las partículas. A alta fuerza iónica ($[KBr] > 1$ M), hay una gran cantidad de contraiones en el medio y es muy probable que parte de los grupos superficiales ionizados adsorban un contraión antes de disponerse en la zona aérea, formando dipolos eléctricos. Estos dipolos tienen una gran importancia en la estabilización del sistema coloidal, lo cual

puede comprobarse sin más que atender a la figura 5.21, donde se representa la altura de la barrera, h , en función de la fracción de dipolos para el mismo tipo de partículas y $[\text{KBr}] = 2 \text{ M}$ (donde podemos asegurar que la doble capa está totalmente apantallada). Así, sólo se necesita una fracción de $f_{dip} \approx 0,03$ para conseguir un barrera repulsiva de altura $1k_B T$, y de $f_{dip} \approx 0,057$ para que sea de $5k_B T$.

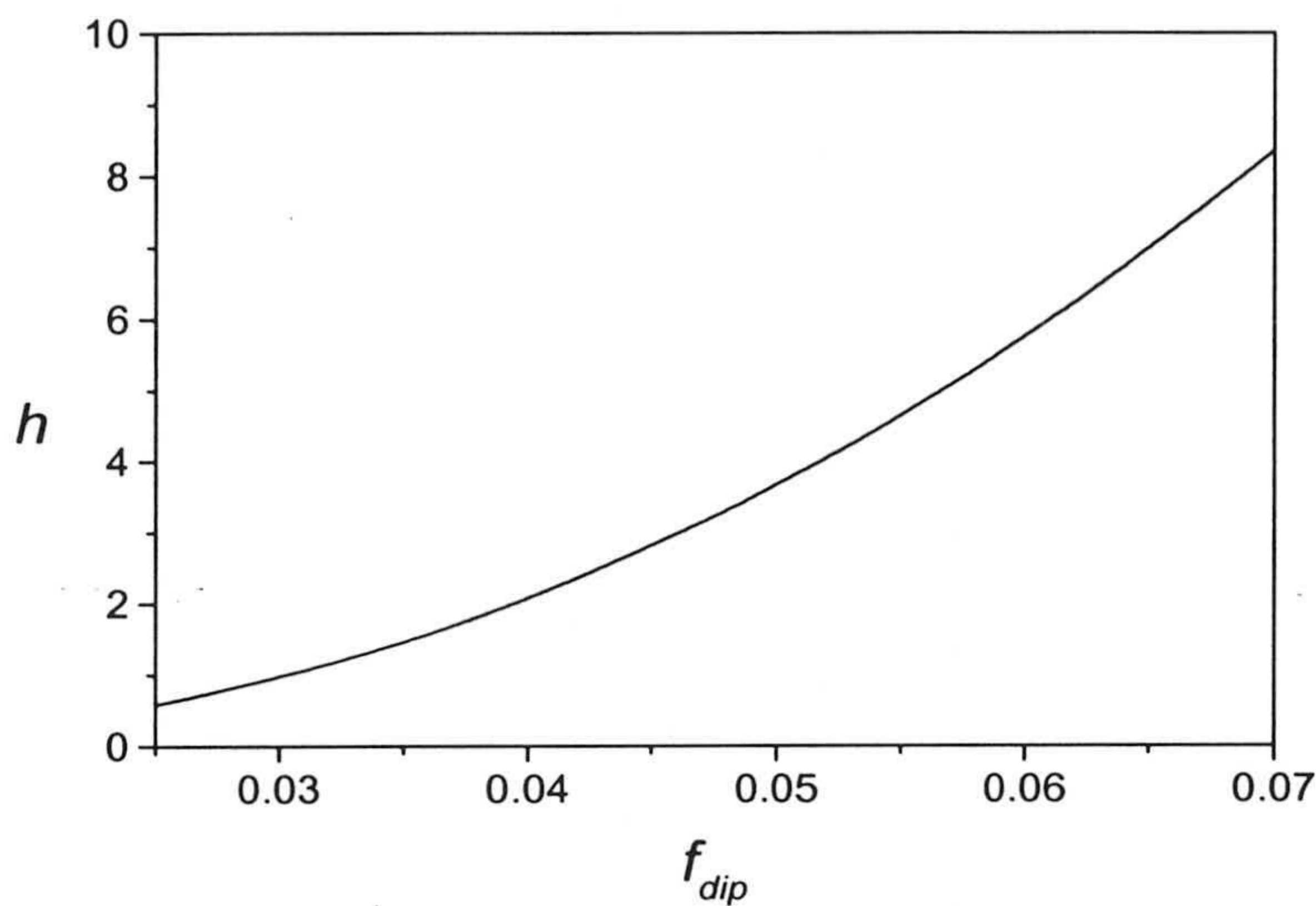


Figura 5.21: Altura de la barrera de potencial en función de la fracción de dipolos para partículas de diámetro $d_0 = 736 \text{ nm}$ y tomando $f_{mon} = 0$ y $[\text{KBr}] = 2 \text{ M}$. Salvo para fracciones de dipolos muy bajas, la altura de la barrera crece como $h \sim f_{dip}^2$.

Obviamente, en un medio con una fuerza iónica cercana a cero este mecanismo de formación de dipolos no se dará. Sin embargo, dado que el intervalo de concentraciones de KBr estudiadas se puede considerar de elevada fuerza iónica, siempre existirán en el medio suficientes contraiones como para que el número de dipolos eléctricos formados inicialmente en la deposición sea prácticamente constante. Por tanto, podemos suponer que la fracción de dipolos no depende de la concentración de electrolito para los experimentos realizados.

La formación de monopolos es un proceso bastante más difícil de que tenga lugar y por tanto es de esperar que sólo se produzcan en muy baja proporción.

A alta fuerza iónica podemos asegurar que no se formará prácticamente ningún monopolo dado el elevado número de contraiones en el medio. Al bajar la concentración de electrolito progresivamente desde $[KBr]=2$ M hasta 0.1 M, este mecanismo toma más y más importancia, de modo que la fracción de monopolos aumentará, aunque siempre en una proporción muy inferior a la de dipolos. No obstante, dado que la repulsión monopolar es de un alcance mucho mayor que la dipolar, sólo se necesita una ínfima proporción de monopolos para incrementar la repulsión entre partículas. En el límite de fuerza iónica tendiendo a cero, este mecanismo sería el encargado de controlar la estabilidad del sistema.

De acuerdo con lo arriba expuesto, para concentraciones de sal por encima de la *C.C.C.* no existen contribuciones monopulares entre las partículas pero sí dipolares. El largo alcance de estas fuerzas hace que los efectos repulsivos puedan observarse incluso a varios diámetros de partícula e impiden que la agregación alcance el régimen DLCA. De acuerdo con el análisis realizado en el apartado 5.4.1, éstas fuerzas repulsivas de largo alcance explican porqué el exponente cinético z y la dimensión fractal son menores en los experimentos que en las simulaciones DLCA. Esta interacción dipolar no se ve muy afectada al disminuir la fuerza iónica debido a que la fracción de dipolos se va a mantener prácticamente constante en todo el intervalo de concentraciones estudiado. Sin embargo, no ocurre lo mismo para la interacción monopolo-monopolo y monopolo-dipolo, que tienden a ser más importante y con un alcance mayor a medida que bajamos la fuerza iónica debido a que existen algunos pocos grupos ionizados en la porción externa que no han conseguido captar ningún contraión del medio. En este sentido, podemos caracterizar la *C.C.C.* como la concentración de electrolito a la que ocurre que $f_{mon} = 0$:

$$C.C.C. = [\cdot]_{f_{mon}=0} \quad (5.28)$$

La disminución del exponente z con la concentración de electrolito del medio es, por tanto, una consecuencia del aumento de estas dos interacciones.

Los bajos valores del exponente z para pH ácidos o básicos también puede ser explicada en términos de repulsión monopolo-monopolo. Dado el carácter anfótero del látex AMJ13, a pH ácido las partículas están más cargadas positivamente y es más probable por tanto la formación de un monopolo positivo, mientras que a pH básico el exceso de carga negativa (presumiblemente origi-

nada por la existencia de grupos carboxilos) puede generar monopolos de carga negativa.

Análogamente, la existencia de monopolos eléctricos justifica el hecho de que la *C.C.C.* sea inversamente proporcional a la valencia de contraión. Efectivamente, para un medio en el que el contraión esté doblemente cargado, será necesario la mitad de contraiones (y por tanto la mitad de la concentración de electrolito) para convertir todos los posibles monopolos en dipolos, punto en el cual se define la *C.C.C.* del sistema (véase expresión 5.28).

También la estabilidad del látex AMJ2 puede ser explicada en términos de estas interacciones monopolo-monopolo y monopolo-dipolo. Los grupos sulfato que están en la superficie de las partículas se disocian rápidamente cuando la partícula está en disolución por tratarse de grupos de ácido fuerte. Una vez disociados, el mecanismo antes expuesto puede explicar la formación de monopolos en la interfase poliestireno-aire.

Se ha demostrado cualitativamente que las interacciones monopolares y dipolares dan una explicación al proceso de agregación coloidal en la interfase. Un estudio cuantitativo requiere de la realización de simulaciones del proceso de coagulación con un potencial de interacción.

5.6. Comparación de los experimentos con las simulaciones

Hasta ahora hemos demostrado por un lado que la estabilidad coloidal del látex AMJ13 y el comportamiento del exponente cinético z y de la dimensión fractal pueden explicarse en base a la existencia de interacciones repulsivas de largo alcance entre las partículas atrapadas en la interfase aire-disolución. Por otro lado, hemos visto que experimentalmente este tipo de interacciones pueden surgir debido a las repulsiones monopolares y dipolares entre las porciones externas de las partículas. Un estudio cuantitativo del efecto del potencial de interacción sobre el proceso de agregación requiere, sin embargo, del uso de simulaciones por ordenador.

En este apartado pretendemos realizar esta comparación simulación-

Cuadro 5.4: Valores de los parámetros característicos del látex AMJ13 empleados en la determinación del potencial de interacción total.

d_0	A_{agua}	A_{aire}	W_0	λ	θ
736 nm	$0.95 \times 10^{-20} \text{ J}$	$6.6 \times 10^{-20} \text{ J}$	$-60 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$	$1,5 \times 10^{-9} \text{ m}$	82°

experimento utilizando para ello el potencial de interacción descrito en la sección anterior. El algoritmo de simulación está basado en procedimientos de **Dinámica Browniana** y ya ha sido descrito en el apartado 3.4. Aunque el estudio experimental realizado abarca tres diferentes sales con distintos valores de la valencia del contraión, aquí solamente nos ocuparemos de la curvas correspondientes a la sal KBr, ya que el mecanismo es exactamente el mismo para los otros casos.

El potencial de interacción total tiene dos parámetros desconocidos experimentalmente: la fracción de dipolos, f_{dip} , y la fracción de monopolos, f_{mon} , en la parte aérea de la partícula. Estas magnitudes constituyen dos parámetros de ajuste para los curvas experimentales. f_{dip} puede determinarse al ajustar los datos de z y d_f para valores de fuerza iónica por encima de la *C.C.C.*, donde se supone que no existen monopolos. Una vez determinada, sabemos que la fracción de dipolos se mantendrá prácticamente constante en todo el intervalo de concentraciones estudiado. Finalmente, el ajuste de los datos a concentraciones de KBr por debajo de la *C.C.C.* se efectuará incrementando la fracción de monopolos a medida que disminuye la fuerza iónica manteniendo fija la fracción de dipolos. El resto de parámetros que constituyen el potencial total (salvo el potencial superficial, que depende de la fuerza iónica del medio) y que caracterizan al látex AMJ13 vienen expuestos en la tabla 5.4.

En lo que respecta a las simulaciones, el paso de tiempo fue fijado a $\Delta t = 3 \times 10^{-5}$ s en todos los casos, por tratarse de un intervalo lo bastante pequeño como para que la variación de la fuerza de un punto a otro sea pequeña, pudiéndola considerarla como constante. El resto de condiciones con las que se efectuaron los procesos de simulación fueron las mismas que en los experimentos de agregación coloidal: una temperatura de $T = 293,15$ K y una fracción de superficie de $\varphi = 0,04$.

5.6.1. Ajuste de los experimentos a alta fuerza iónica

En la figura 5.22 se muestra el exponente z en función de la altura de la barrera de potencial, h , obtenido a partir de las simulaciones de dinámica Browniana para distintas fracciones de dipolos, siendo $[\text{KBr}] = 2 \text{ M}$ y $f_{\text{mon}} = 0$. Cuando eliminamos la barrera de potencial, el exponente cinético toma el valor de $z = 0,715$, muy próximo al predicho por las simulaciones realizadas en el capítulo cuatro a esta concentración de partículas (véase ecuación (4.12)). Podemos realizar un estudio semejante con la dimensión fractal. Ésta aparece representada en función de la altura de la barrera de potencial en el gráfico inferior de la figura 5.22. De nuevo, la dimensión fractal correspondiente al régimen DLCA para esta fracción de superficie se reproduce cuando no existe barrera repulsiva alguna. Estas dos comparaciones confirman que, efectivamente, este algoritmo de simulación reproduce los resultados del primer método cuando nos restringimos al régimen DLCA.

Al ir aumentando la altura de la barrera, también crece el alcance del potencial dipolar y en consecuencia el exponente z disminuye y d_f disminuye. Estos fenómenos ya han sido explicados en términos de una disminución de la reactividad de los agregados grandes y a que las coagulaciones tienen lugar preferentemente en las puntas de los agregados debido a las interacciones repulsivas. Cuando la altura de la barrera es de $1k_B T$, lo cual ocurre para $f_{\text{dip}} = 0,031$, tanto el exponente cinético como la dimensión fractal coinciden (dentro del error) con los valores experimentales obtenidos con la sal KBr: $z \approx 0,6$ y $d_f \approx 1,43 - 1,45$.

Los resultados de simulación confirman, por tanto, que **aunque a concentraciones de sal por encima de la C.C.C. las dobles capas están totalmente apantalladas, realmente existen interacciones repulsivas dipolares capaces de crear una barrera repulsiva de altura $h = 1$** . Además, la fracción de dipolos que se forman inicialmente al depositar las partículas sobre la interfase es de $f_{\text{dip}} = 0,031$, valor que consideraremos constante en el ajuste de los resultados experimentales por debajo de la C.C.C.

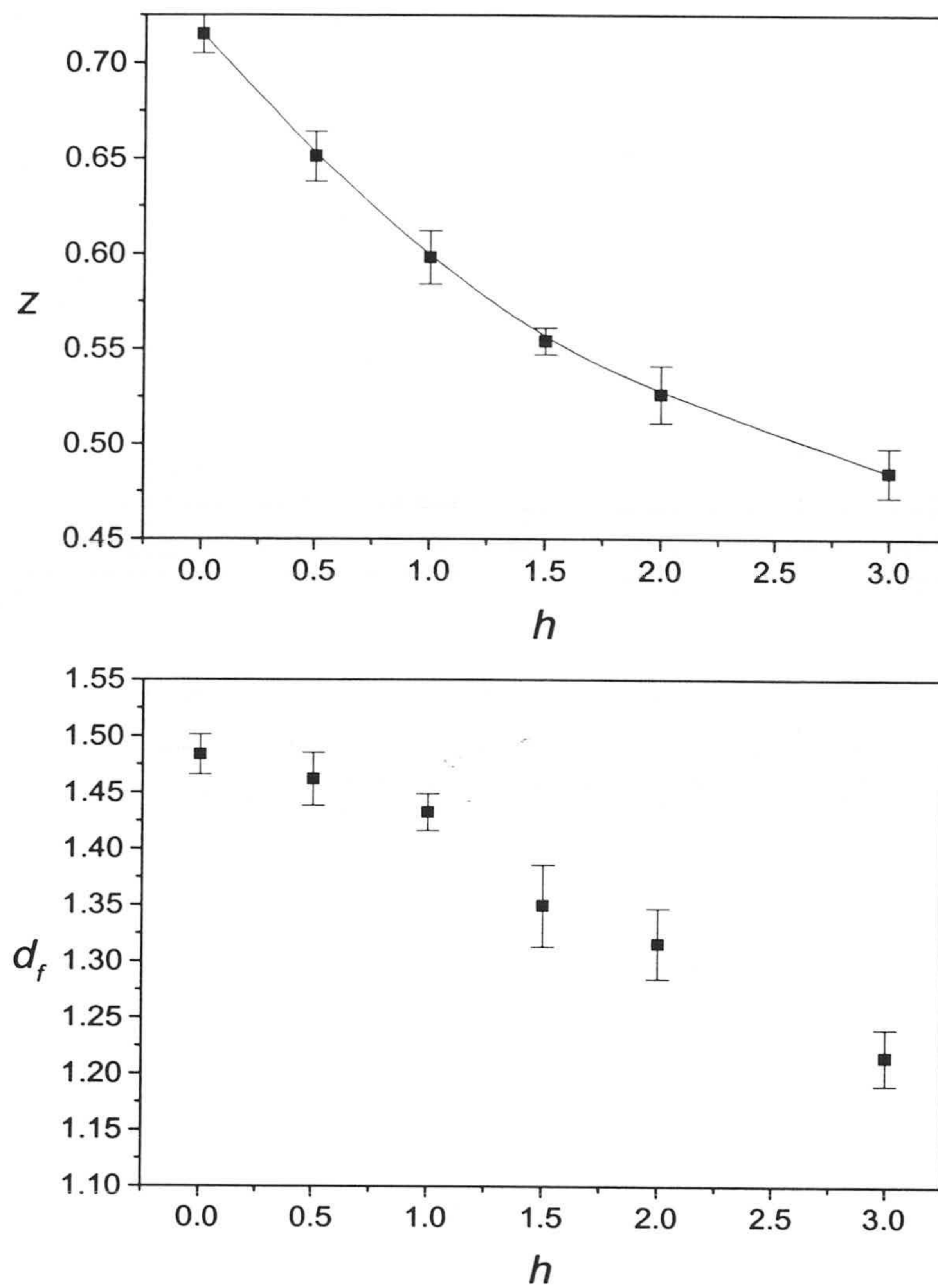


Figura 5.22: Exponente cinético z y dimensión fractal obtenidos del ajuste del tamaño medio en peso y el método del radio de giro respectivamente, para simulaciones con barreras de potencial de distinta altura.

5.6.2. Ajuste de los experimentos en función de la fuerza iónica

La disminución de la concentración de sal favorece la aparición de monopolos eléctricos en la superficie externa de las partículas, los cuales supondremos repartidos uniformemente sobre el casquete esférico. La existencia de monopolos eléctricos hace que el potencial total posea dos nuevos términos, $V_{mon-mon}$ y $V_{mon-dip}$, que deben ser implementados adecuadamente en las simulaciones.

Aproximación de los potenciales de interacción monopolo-monopolo y monopolo-dipolo

Estudiemos en primer lugar la interacción monopolo-monopolo. Dado la gran simetría circular de la distribución de carga y sabiendo que todas las partículas se encuentran en el mismo plano, es posible aproximar esta distribución por una única carga colocada en el centro. En este caso la energía potencial entre dos partículas separadas a distancia r es sencillamente

$$V_{mon-mon}(r) = f_{mon}^2 k_1 \frac{1}{r} \quad (5.29)$$

La figura 5.23 muestra que esta aproximación es buena incluso a muy cortas distancias, siendo $k_1 = 3,97 \times 10^{-17}$ Jm para el caso particular del látex AMJ13 y considerando el caso hipotético de que todos los grupos superficiales se encuentran disociados formando monopolos ($f_{mon} = 1$). Además, las pequeñas desviaciones a esta ley que pueden aparecer a pequeñas distancias no son en absoluto importantes ni influyentes ya que aquí el potencial hidrófobo es mucho más intenso y domina sobre el resto de las interacciones.

Veamos qué ocurre con el término monopolo-dipolo. Realizando una aproximación semejante para la distribución de los dipolos, es posible expresar esta interacción en una forma más simple:

$$V_{mon-dip}(r) = 2f_{mon}f_{dip}k_2 \frac{\vec{P} \cdot \vec{r}}{r^3} \quad (5.30)$$

donde \vec{P} es el dipolo eléctrico neto de una partícula en la dirección normal al plano de la interfase y \vec{r} el vector que une los centros de las partículas interactuantes. Ya que \vec{P} y \vec{r} son vectores perpendiculares entre sí, tenemos que $\vec{P} \cdot \vec{r} = 0$

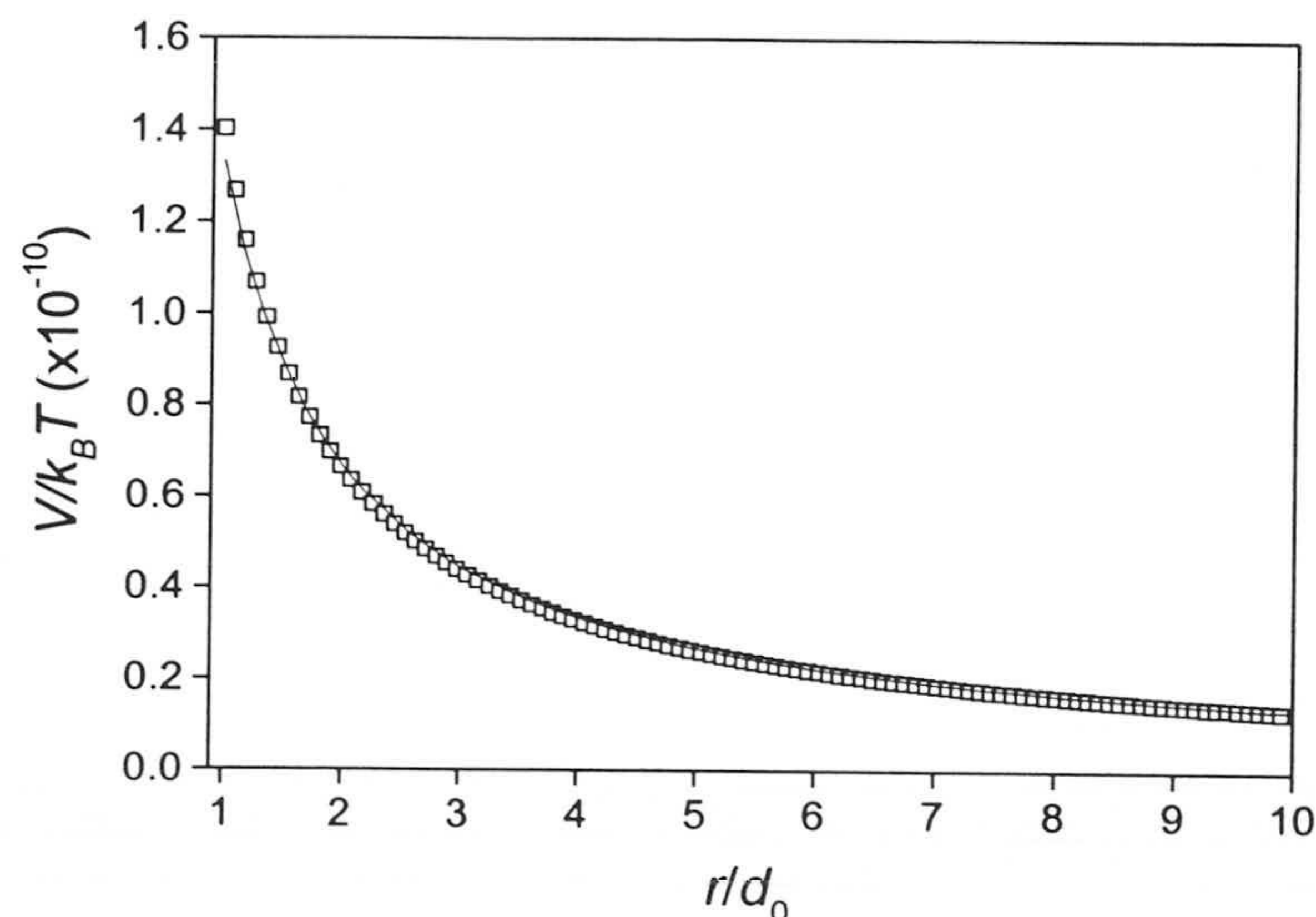


Figura 5.23: Ajuste de la energía potencial monopolar a la ley de Coulomb.

y, por tanto, la interacción monopolo-dipolo es nula. Si bien la situación real no es exactamente la que aquí se describe, la suposición de homogeneidad en la distribución de monopolos y dipolos sobre la superficie externa de la partícula hace que esta aproximación sea totalmente válida para distancias moderadas y largas. De nuevo, es posible comprobar que las divergencias respecto de la ecuación (5.30) sólo son importantes a muy cortas distancias, para las cuales la interacción hidrófoba es la dominante. Así pues, podemos considerar a efectos prácticos que $V_{mon-dip}(r) = 0$ y de esta forma únicamente las interacciones dipolo-dipolo y monopolo-monopolo serán las realmente influyentes en el proceso de estabilización del látex en la interfase.

Tratamiento del largo alcance de la interacción monopolo-monopolo

Una vez ajustada la energía de interacción monopolo-monopolo a la ley de Coulomb (ecuación (5.29)), la fuerza que siente la partícula i debido a la j no será más que

$$\vec{F} = f_{mon}^2 k_1 \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \quad (5.31)$$

Dado que esta fuerza de interacción es de muy largo alcance, debemos implementar los métodos para fuerzas de tipo Coulombiano tratados en el apartado 3.4.1 en las simulaciones del proceso de agregación. En estas simulaciones el cálculo de las componentes de la fuerza entre dos partículas del sistema ya incluye el efecto de todas las imágenes generadas por las condiciones de contorno periódicas. La tabulación previa de las componentes adimensionales de la fuerza $X(\xi, \eta)$ y $Y(\xi, \eta)$ dadas por la ecuación (3.38) permite minimizar el tiempo de cálculo, ya que no hay más que interpolar los valores en una tabla de doble entrada. El gran inconveniente de estas simulaciones es que cada una de las partículas interactúa con todas las demás, por lo que el tiempo de simulación crece con la segunda potencia del número de partículas, $\mathcal{O}(N_0^2)$. Por consiguiente es necesario reducir considerablemente el número inicial de monómeros para que el tiempo de computación sea razonable. Así, todas estas simulaciones han sido realizadas en las mismas condiciones de densidad superficial de partículas, pero considerando ahora un total de $N_0 = 1000$ monómeros en el estado inicial.

Bajo estas nuevas condiciones, es de esperar un comportamiento distinto de las propiedades cinéticas y estructurales del proceso de agregación. El largo alcance de la fuerza Coulombiana correlaciona entre sí a todas las partículas, las cuales sienten el efecto de la interacción no sólo de las vecinas, sino de todo el sistema. Además, esta fuerza tiene un importante efecto estabilizador, de forma que sólo una pequeña fracción de monopolos en la superficie es suficiente para impedir completamente el fenómeno de coagulación, estructurando al sistema de una red bidimensional triangular. Así pues, la fracción de cargas disociadas en la superficie aérea del látex AMJ13 debe ser en términos generales bastante baja en el intervalo estudiado de concentraciones del electrolito KBr.

Aumentando la concentración de monopolos es posible disminuir progresivamente el exponente cinético z por el efecto del largo alcance de las interacciones monopulares eléctricas, hasta llegar incluso a valores cercanos a $z = 0,3$. En concreto, para una fracción de dipolos de $f_{dip} = 0,031$ (determinada en el apartado anterior y considerada constante en todo el intervalo de concentraciones salinas estudiadas) y una fracción de monopolos de $f_{mon} = 1,1 \times 10^{-5}$ se obtiene una barrera repulsiva de altura $2.5k_B T$. En este caso, el exponente z obtenido por simulaciones es próximo a 0.33. Sin embargo, para $f_{mon} = 3,12 \times 10^{-6}$, la al-

tura de la barrera es de $1.2k_B T$ y el exponente z es aproximadamente 0.57, muy próximo al valor de 0.6 obtenido en ausencia de monopolos. Por tanto, el modelo monopolar es capaz de justificar teóricamente el comportamiento cinético de los experimentos, y de dar una explicación a los resultados en términos del largo alcance de las interacciones.

Capítulo 6

Estructura de sistemas coloidales estables en 2D

Dedicaremos este último capítulo¹ al estudio del estado de equilibrio de un sistema fuertemente estabilizado de partículas coloidales en la interfase aire-agua. A partir de la función de distribución a pares, $g(r)$, y usando el *método inverso*, podemos deducir el potencial de interacción entre partículas sin realizar ninguna hipótesis previa acerca de su forma. Los resultados demuestran que existe una fuerte repulsión de largo alcance (aproximadamente 7 veces el diámetro de partícula) que impide el acercamiento de las partículas y la consiguiente agregación del sistema. Dicha repulsión puede ser interpretada como una interacción monopolar entre partículas. Sin embargo, el potencial manifiesta sorprendentemente un mínimo secundario de poca profundidad a una distancia todavía mayor (unas 9 veces el diámetro de partícula). Las posibles explicaciones para la existencia de este mínimo son estudiadas.

¹Este capítulo no podría haber sido realizado sin la valiosa colaboración del doctor **D. Manuel Quesada Pérez**.

6.1. Introducción

Hasta ahora, todo nuestro estudio acerca de los sistemas coloidales en dos dimensiones se ha centrado en los procesos de agregación. En este tipo de procesos fuera del equilibrio la variable temporal juega un papel esencial, ya que las todas las propiedades físicas del sistema (cinéticas, estructurales y topológicas) están en continua evolución para alcanzar el estado final, consistente en un único agregado de naturaleza fractal que contiene a todas las partículas del sistema.

En este capítulo, sin embargo, se pretende estudiar un caso totalmente distinto. Si el potencial de interacción entre partículas presenta una barrera repulsiva lo suficientemente intensa, la agregación estará totalmente inhibida; una vez dispersadas las partículas, éstas permanecerán siempre en forma monomérica. En estas condiciones, el sistema coloidal alcanza el estado de equilibrio tras un cierto lapso de tiempo, y por tanto podemos emplear conceptos de Mecánica Estadística y de Física del Estado Líquido para su descripción.

El estado de equilibrio del sistema coloidal está caracterizado en parte por su **estructura**, es decir, por la ordenación espacial de las partículas. El grado de estructuración depende en general de varios factores:

- *La temperatura.* A una mayor temperatura el movimiento Browniano de las partículas es más intenso, lo cual produce un mayor desorden en el sistema.
- *La intensidad y el alcance de las interacciones.* Un sistema en el que las partículas interaccionen fuertemente entre sí con potenciales de largo alcance en comparación con la separación media entre partículas, estará más estructurado. En casos extremos las partículas pueden disponerse incluso formando redes cristalinas.
- *La concentración de partículas* En un sistema muy concentrado las interacciones se hacen más influyentes y los efectos producidos por el volumen de exclusión son más importantes. Así pues, los sistemas concentrados están más estructurados.

El estudio de la estructura coloidal es de vital importancia dado que a partir

de ella es posible extraer información valiosa acerca de las fuerzas de interacción existentes entre las partículas. En el caso concreto de sistemas coloidales bidimensionales, todavía existe un gran desconocimiento experimental de las interacciones existentes. El objetivo que se pretende conseguir en este último capítulo es realizar un primer acercamiento a la deducción de un potencial de interacción entre partículas de poliestireno atrapadas en la interfase aire-agua. La enorme estabilidad del látex AMJ2, convierte a este sistema en un candidato excelente para nuestro estudio.

Este capítulo está estructurado de la siguiente forma: en primer lugar realizaremos un breve repaso de algunos conceptos teóricos necesarios para caracterizar cuantitativamente la estructura de un sistema de partículas (sean éstas los átomos/moléculas de un fluido o partículas coloidales). En segundo lugar, se describirán los métodos seguidos para la deducción del potencial de interacción, así como de las técnicas de simulación con las que justificaremos los resultados. Por último, se aplicarán estos conceptos teóricos al caso particular de nuestro sistema experimental: una monocapa coloidal del látex AMJ2 en la interfase aire-agua.

6.2. Algunos conceptos sobre estabilidad coloidal

Cuando el potencial de interacción entre partículas coloidales posee una barrera repulsiva lo suficientemente alta en comparación con la energía térmica, $k_B T$, o si esta barrera es de muy largo alcance, el proceso de agregación queda totalmente inhibido. En su lugar, lo que encontramos es una dispersión de partículas estable que se ordenará en función de la intensidad de las interacciones y de la temperatura del sistema.

A efectos prácticos, los sistemas de partículas coloidales estables pueden considerarse como un fluido, y por tanto los métodos mecánico-estadísticos utilizados en la teoría de fluidos clásicos son también aplicables a su descripción [107, 149]. En la mecánica estadística de sistemas clásicos se obtienen las propiedades macroscópicas a partir del conocimiento del Hamiltoniano del sis-

tema, el cual depende de las coordenadas y los momentos conjugados de todos los grados de libertad clásicos del sistema

$$(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$$

donde \vec{r}_i es la posición de la partícula i y \vec{p}_i su momento. A la hora de describir un sistema coloidal tanto en dos como en tres dimensiones, es importante señalar que para los tiempos típicos de observación y a temperatura ambiente las partículas Brownianas se encuentran en el régimen difusivo y por tanto sus momentos ya se han relajado, alcanzando el equilibrio con el solvente (véase el apartado 1.4.1). Por consiguiente, el momento de cada partícula no representa en nuestro caso un papel significativo en la descripción del sistema y podemos prescindir de él [44]. No ocurre lo mismo con las posiciones de las partículas, o mejor dicho, con las posiciones relativas, que dependen fuertemente de las condiciones experimentales (temperatura y concentración de partículas) y de las fuerzas de interacción entre partículas. Asimismo, atendiendo a la ordenación y a la estructura de las partículas es posible inferir tanto las fuerzas de interacción como algunas propiedades termodinámicas del sistema [160, 161].

Se ha hablado de ordenación y de estructura del sistema como aspectos cualitativos, pero ¿cómo podemos caracterizar estos aspectos de una forma cuantitativa? La respuesta es mediante la *función de distribución*.

6.2.1. La función de distribución a pares

Ya en el apartado 4.3.5 se adelantó el significado de la función de distribución. No obstante, aquí la estudiaremos con más detalle puesto que es una magnitud fundamental en el estudio de las dispersiones coloidales estables. Para ello, supondremos que el hamiltoniano del sistema se puede descomponer en un término donde sólo aparecen las posiciones de las partículas y otro donde sólo lo hacen los momentos:

$$\mathcal{H} = T(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (6.1)$$

Puesto que nuestro sistema es cerrado, sabemos que no existe intercambio de materia con el exterior. Por tanto, de acuerdo con la mecánica estadística, el estado de equilibrio del sistema estará caracterizado por la colectividad canónica.

Integrando el espacio de momentos es fácil demostrar que la distribución de probabilidad de encontrar al sistema en la configuración $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ es [107]

$$P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{-\beta U}}{\int e^{-\beta U} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N} \quad (6.2)$$

En general, esta probabilidad no factoriza ya que la energía potencial total del sistema, U , puede en un principio acoplar a todas las coordenadas de las partículas. Partiendo de $P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ se deducen otras funciones de distribución involucrando un menor número de partículas. Una de las más importantes es la denominada función de distribución reducida, definida como:

$$\rho^{2/N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1) \int P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N \quad (6.3)$$

y que representa la distribución de probabilidad de encontrar a un par cualquiera de partículas del sistema en \vec{r}_1 y \vec{r}_2 , respectivamente. Nótese que para sistemas de partículas en ausencia total de interacción (un gas ideal), esta distribución se reduce a el cuadrado de la densidad de partículas, $\rho^{2/N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2$. Por este motivo la función definida como

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \frac{\rho^{2/N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho^2} \quad (6.4)$$

representa una desviación respecto del gas ideal. Esta nueva magnitud se denomina *función de distribución a pares*, y constituirá nuestra principal herramienta en el estudio de la estructura de las dispersiones coloidales bidimensionales. Si el sistema a estudiar es isótropo (lo cual es cierto en nuestro caso particular), la función de distribución únicamente depende de $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r$:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(r)$$

A grandes distancias las interacciones entre partículas tienden a ser despreciables y la partícula se comporta como si perteneciera a un gas ideal. Por ese motivo $g(r \rightarrow \infty) = 1$.

Relación entre $g(r)$ y el potencial de interacción a pares

Necesitamos encontrar una relación entre la función $g(r)$ y el potencial de interacción entre un par de partículas. Ya hemos visto en el capítulo anterior que,

debido a la simetría de las partículas con respecto al eje normal a la interfase, este potencial únicamente depende del módulo de la distancia entre los centros de las partículas, $V(r)$. La energía potencial total del sistema expresada en función del potencial a pares viene dada por

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_j \sum_{i < j} V(r_{ij}) \quad (6.5)$$

El **Teorema del Trabajo Reversible** establece una relación entre la función de distribución a pares y el denominado *potencial de fuerza media*, $w(r)$, definido como el trabajo promedio necesario para mover dos partículas dadas del infinito a una distancia r [107]:

$$g(r) = e^{-\beta w(r)} \quad (6.6)$$

Desde luego, $w(r)$ no es igual al potencial entre dos partículas, $V(r)$, por la simple razón de que las dos partículas interactuantes no están aisladas, sino que por el contrario se encuentran rodeadas del resto del sistema. Únicamente cuando el medio es muy diluido ocurre que la distancia media entre partículas es superior al alcance del potencial y ambas energías son iguales. Por tanto, en el límite de bajas densidades podemos establecer que

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = e^{-\beta V(r)} \quad (6.7)$$

6.2.2. La ecuación de Ornstein-Zernike

Para sistemas en los que la densidad no es tan baja, la ecuación (6.7) no puede ser aplicada y necesitamos alguna expresión capaz de relacionar la estructura con el potencial de interacción. Una excelente ecuación aproximada es la ecuación integral de Ornstein-Zernike, que para medios homogéneos e isótropos se escribe como:

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') d\vec{r}' \quad (6.8)$$

donde $h(r) = g(r) - 1$ y $c(r)$ es la *función de correlación directa*. El problema ahora consiste en conocer la forma de $c(r)$ en función del potencial de interacción a pares, $V(r)$. Existen muchas aproximaciones utilizadas en el estudio de fluidos,

denominadas relaciones de cierre. Una de las más utilizadas para el caso de sistemas no demasiado densos es la HNC [149]:

$$c(r) = -\beta V(r) + g(r) - \ln[g(r)] - 1 \quad (6.9)$$

Para sistemas lo suficientemente diluidos se obtiene una sencilla expresión para la función de correlación directa:

$$c(r) = -\beta V(r) \quad (6.10)$$

Una mejora a la teoría HNC consiste en introducir un término nuevo en la expresión (6.9):

$$c(r) = -\beta V(r) + g(r) - \ln[g(r)] - 1 + B(r) \quad (6.11)$$

donde $B(r)$ es la denominada *función puente*, cuya forma explícita en función de $V(r)$ y $g(r)$ es completamente desconocida a priori. Debido a este gran inconveniente, se han propuesto varias aproximaciones. Así, la teoría HNC consiste en tomar $B(r) = 0$. Por otra parte, el rasgo fundamental de cualquier fluido es la existencia de un diámetro, d , por debajo del cual el potencial de interacción es prácticamente el mismo que el de esferas duras. Teniendo en cuenta esta propiedad, F. Lado [162] propuso utilizar la función puente correspondiente a un sistema de esferas duras, $B_{ED}(r; d)$, eligiendo el diámetro d mediante el criterio:

$$\int \frac{\partial B_{ED}(r; d)}{\partial d} [g(r) - g_{ED}(r; d)] dr = 0 \quad (6.12)$$

donde $g_{ED}(r; d)$ es la función de distribución radial de un sistema de esferas duras.

6.2.3. El método inverso

Como ya se ha comentado, la estructura del sistema coloidal es, en última instancia, consecuencia del potencial de interacción a pares, $V(r)$. Esta estructura proporcionada por la función $g(r)$ es a menudo la única información disponible experimentalmente, por lo que es el punto de partida para la obtención del potencial de interacción. Para ello, siempre es posible proponer un potencial de

prueba y realizar simulaciones Montecarlo con él, para después comparar la función $g(r)$ así obtenida con la estructura obtenida experimentalmente. Los sucesivos ajustes del potencial de prueba permiten de esta forma ir aproximándose sucesivamente al valor correcto de la $g(r)$. Esta técnica para deducir la forma del potencial de interacción a pares toma el nombre de *método directo* y ha sido ampliamente utilizado en el estudio de fluidos en estado de equilibrio [163]. Sin embargo, presenta el inconveniente de que es necesario proponer una determinada relación funcional del potencial $V(r)$ con la distancia r .

El *método inverso* constituye una alternativa al procedimiento arriba expuesto [164, 165, 166]. Incluso ha sido probado para el caso de mezclas binarias de líquidos simples dando buenos resultados [167]. En este método no se realiza ninguna hipótesis acerca de la forma del potencial $V(r)$. El primer paso es determinar la función de correlación directa, $c(r)$ a partir de la función $g(r)$ experimental, usando la ecuación de Ornstein-Zernike (6.8). Esta ecuación integral realmente representa a un producto de convolución, por lo que si pasamos al espacio de Fourier, la función de correlación directa no es más que:

$$\tilde{c}(q) = \frac{\tilde{h}(q)}{1 + \rho\tilde{h}(q)} \quad (6.13)$$

donde $\tilde{c}(q)$ y $\tilde{h}(q)$ son las transformadas de Fourier de $c(r)$ y $h(r)$, respectivamente.

Una vez conocidas $g(r)$ y $c(r)$, el potencial $V(r)$ se puede extraer fácilmente de la relación de cierre. Este procedimiento ha sido aplicado junto con la aproximación HNC para dispersiones coloidales tridimensionales [168, 169].

Pese a que el método inverso aparece aquí como la herramienta perfecta para la deducción del potencial de interacción a pares, realmente surgen varios inconvenientes, tanto teóricos como prácticos. El problema principal de esta técnica es que no siempre es posible obtener datos precisos de la función $g(r)$ para valores pequeños de r . Como consecuencia de esta imprecisión, no es posible deducir valores realistas de las transformadas de Fourier para valores de q elevados.

Por otra parte, es fácil demostrar por métodos de simulación que la relación de cierre de la teoría HNC conduce en algunas ocasiones a potenciales de interac-

ción que no guardan parecido con los potenciales originales. Este punto ha sido resuelto introduciendo la función puente, $B(r)$, y aproximándola por $B_{ED}(r; d)$. Además, según demuestran L. Reatto *et al.* este método puede ser optimizado implementando un esquema iterativo [170]. Estos autores propusieron el uso de la función puente para esferas rígidas $B_{ED}(r; d)$ en la relación de cierre (ecuación (6.11)) con el fin de conseguir una primera aproximación al potencial de interacción real, $V'(r)$. Entonces, las funciones $g'(r)$ y $c'(r)$ son calculadas mediante simulaciones MonteCarlo y una nueva expresión mejorada de $B(r)$ es deducida usando la relación de cierre:

$$B(r) \approx c'(r) + \beta V'(r) - g'(r) + \ln[g'(r)] + 1 \quad (6.14)$$

Este procedimiento puede ser iterado sucesivamente sustituyendo la nueva estimación de la función puente en la ecuación (6.11). Otro método iterativo similar propuesto por Rajagopalan *et al.* consiste en aproximar $B(r)$ siempre por las funciones puente de esferas rígidas, $B_{ED}(r; d)$, siendo el diámetro, d , lo que cambia de una iteración a la siguiente [171]. De esta forma es posible evitar el uso de simulaciones, ya que $B_{ED}(r; d)$ puede ser obtenida a partir de distintas parametrizaciones [172, 173, 174]. Aunque este método ha sido probado con éxito por medio de simulaciones, su eficacia en sistemas coloidales reales es bastante limitada debido a las imprecisiones experimentales [171].

Esta claro que lo ideal sería disponer de un método de inversión cuya precisión no dependiera de la forma del potencial a pares $V(r)$, ya que en caso contrario los resultados podrían verse afectados, sobre todo si lo que se quiere es comparar los potenciales correspondientes a distintas sustancias. Además, el método inverso debería tener la misma precisión tanto a alta como a baja densidad de partículas. Sólo entonces podremos estar seguros de que cualquier dependencia del potencial $V(r)$ con el estado de equilibrio del sistema es únicamente consecuencia del potencial de interacción a pares no es una consecuencia inherente al método en sí.

El hecho de que método inverso presente estos inconvenientes tiene una explicación sencilla: a baja densidad la función $g(r)$ representa adecuadamente al potencial $V(r)$ ya que, según la expresión (6.7), $V(r) = -k_B T \ln g(r)$. Sin embargo, a alta densidad de partículas la función $g(r)$ no sólo se vuelve bastante

insensible a los detalles de la forma de $V(r)$, sino que además está principalmente determinada por los efectos de empaquetamiento del sistema. Es por este motivo por lo que la teoría de perturbaciones aplicada al estado líquido partiendo del modelo de esferas duras ha dado tan buenos resultados. La consecuencia de esto en el método inverso es que a densidades elevadas el potencial $V(r)$ tiene una fuerte dependencia del valor preciso de $g(r)$ y, por tanto, cualquier pequeño error en la determinación experimental de $g(r)$ será amplificado en la deducción de $V(r)$.

En vista de estos problemas, debemos comprobar en cada caso concreto si el método inverso es o no capaz de predecir resultados fiables. Además, dado que la técnica de inversión no es única, es importante ver para una cierta concentración de partículas cuál de ellas es suficientemente precisa como para obtener el potencial de interacción realista. Esta comprobación se realizará mediante la ayuda de simulaciones MonteCarlo.

6.3. Implementación del método inverso en 2D

En esta apartado se pretende exponer brevemente los métodos necesarios para la obtención de la función de distribución y de la función de correlación directa. Dichos métodos deberán tener en cuenta que nuestro sistema experimental es bidimensional y con un tamaño finito.

6.3.1. Determinación de la función de distribución

Fijada una partícula del sistema, la cantidad $\rho g(r)$ no es más que la densidad de partículas a una distancia r de la partícula dada. Teniendo en cuenta este hecho, podemos obtener la función $g(r)$ de un sistema bidimensional mediante la expresión

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta N(r)}{\Delta S(r)} \quad (6.15)$$

donde $\Delta N(r)$ es el número de partículas que se encuentran en un anillo circular de radio r y grosor Δr , $\Delta S(r)$ es el área de este anillo y ρ la densidad superficial (en número) de partículas de todo el sistema. Si consideramos que el anillo

está formado por los puntos del intervalo $[r - \Delta r/2, r + \Delta r/2]$, entonces su área viene dada por $\Delta S(r) = 2\pi r \Delta r$. Una vez calculada la función $g(r)$ para todas y cada una de las partículas del sistema, se promedian para obtener la $g(r)$ definitiva. El valor de la anchura de los anillos, Δr , no debe ser demasiado grande ya que entonces la función de distribución queda poco definida. Asimismo, si Δr es muy pequeño, aparecerán fuertes fluctuaciones estadísticas en la función $g(r)$.

En el caso de que nuestro sistema en equilibrio haya sido simulado con condiciones de contorno periódicas, el cálculo de $g(r)$ es bastante sencillo, ya que no existen efectos de borde. No hay más que calcular el número de partículas en cada anillo e ir extendiendo los anillos hasta una longitud máxima igual a la mitad del tamaño de la caja, $L/2$. Por el contrario, en una imagen obtenida experimentalmente no podemos suponer este tipo de condiciones para el cálculo de la $g(r)$ ya que inducen falsas correlaciones entre partículas en los bordes de la caja. Así, puede ocurrir que en uno de los bordes del recinto de simulación, las partículas de ambos lados queden más juntas entre sí que la distancia media, lo cual afectará a la posición y altura de los picos de $g(r)$. Esta claro que este efecto no representa la realidad de la estructura y debemos evitarlo.

Una primera solución es considerar en la estadística solamente aquellos anillos que no se salgan de la caja. Aunque con este procedimiento ya no aparecen efectos de borde no deseados, realmente plantea un problema adicional: ya que los anillos grandes son los que intersectan la caja con más probabilidad, la estadística en el cálculo de $g(r)$ a grandes distancias se verá empobrecida. La solución a este problema práctico consiste en considerar en la estadística todos los anillos hasta $L/2$. Sin embargo, el área que aparece la ecuación (6.15) ya no puede considerarse el área del anillo, sino que ahora es el *área de la porción del anillo que cae dentro de la caja*. Es decir,

$$\Delta S(r) = 2\pi r \Delta r - S_{out} \quad (6.16)$$

donde $S(r)_{out}$ es el área que ha quedado fuera de la caja. Nótese que $S(r)_{out}$ no sólo depende de r , sino también de las distancias de la partícula central a los bordes de la caja. En la figura 6.1 aparecen los siete distintos casos posibles de intersección con los bordes. Si notamos $r_1 = r - \Delta r/2$ y $r_2 = r + \Delta r/2$, que corresponden respectivamente al radio exterior e interior del anillo en cuestión,

tenemos que:

$$\begin{aligned}
S(a; r_2)_{out}^{(1)} &= r_2^2 \arccos\left(\frac{a}{r_2}\right) - a\sqrt{r_2^2 - a^2} \\
S(a; r_1, r_2)_{out}^{(2)} &= S(a; r_2)_{out}^{(1)} - S(a; r_1)_{out}^{(1)} \\
S(a, b; r_2)_{out}^{(3)} &= S(a; r_2)_{out}^{(1)} + S(b; r_2)_{out}^{(1)} \\
S(a, b; r_1, r_2)_{out}^{(4)} &= S(a; r_1, r_2)_{out}^{(2)} + S(b; r_2)_{out}^{(1)} \\
S(a, b; r_1, r_2)_{out}^{(5)} &= S(a; r_2)_{out}^{(1)} + S(b; r_1, r_2)_{out}^{(2)} - S(a, b; r_2)^* \\
S(a, b; r_1, r_2)_{out}^{(6)} &= S(a; r_1, r_2)_{out}^{(2)} + S(b; r_1, r_2)_{out}^{(2)} - S(a, b; r_2)^* \\
S(a, b; r_1, r_2)_{out}^{(7)} &= S(a; r_1, r_2)_{out}^{(2)} + S(b; r_1, r_2)_{out}^{(2)} - (S(a, b; r_2)^* - S(a, b; r_1)^*)
\end{aligned} \tag{6.17}$$

donde $S(a, b; r)^*$ es el área de la esquina formada por la intersección entre los casquetes de los dos bardes y cuyo valor es

$$\begin{aligned}
S(a, b; r)^* &= -\frac{a'b + ab'}{2} + \\
&+ \frac{r^2}{2} \left[\arccos\left(\frac{r^2 + a^2 + b^2 - a'^2}{2r\sqrt{a^2 + b^2}}\right) + \arccos\left(\frac{r^2 + a^2 + b^2 - b'^2}{2r\sqrt{a^2 + b^2}}\right) \right]
\end{aligned} \tag{6.18}$$

siendo $a' = (\sqrt{r^2 - b^2} - a)$ y $b' = (\sqrt{r^2 - a^2} - b)$.

Mediante este procedimiento es posible calcular la función de distribución sin perder precisión estadística para las partículas cercanas a los bordes.

6.3.2. Determinación de la función de correlación directa

Una vez calculada la función de distribución, la función de correlación directa se puede obtener haciendo uso de la ecuación de Ornstein-Zernike en el espacio de Fourier (6.13). Y dado que nuestro sistema experimental es bidimensional, debemos aplicar la transformada de Fourier en dos dimensiones:

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}(q_x, q_y) &= \int \int f(x, y) e^{-i(xq_x + yq_y)} dx dy \\
f(x, y) &= (2\pi)^{-2} \int \int \mathcal{F}(q_x, q_y) e^{i(xq_x + yq_y)} dq_x dq_y
\end{aligned} \tag{6.19}$$

En el caso de que la función $f(\vec{r})$ sólo dependa de las coordenadas x e y a través del módulo $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, entonces la integral doble se puede simplificar

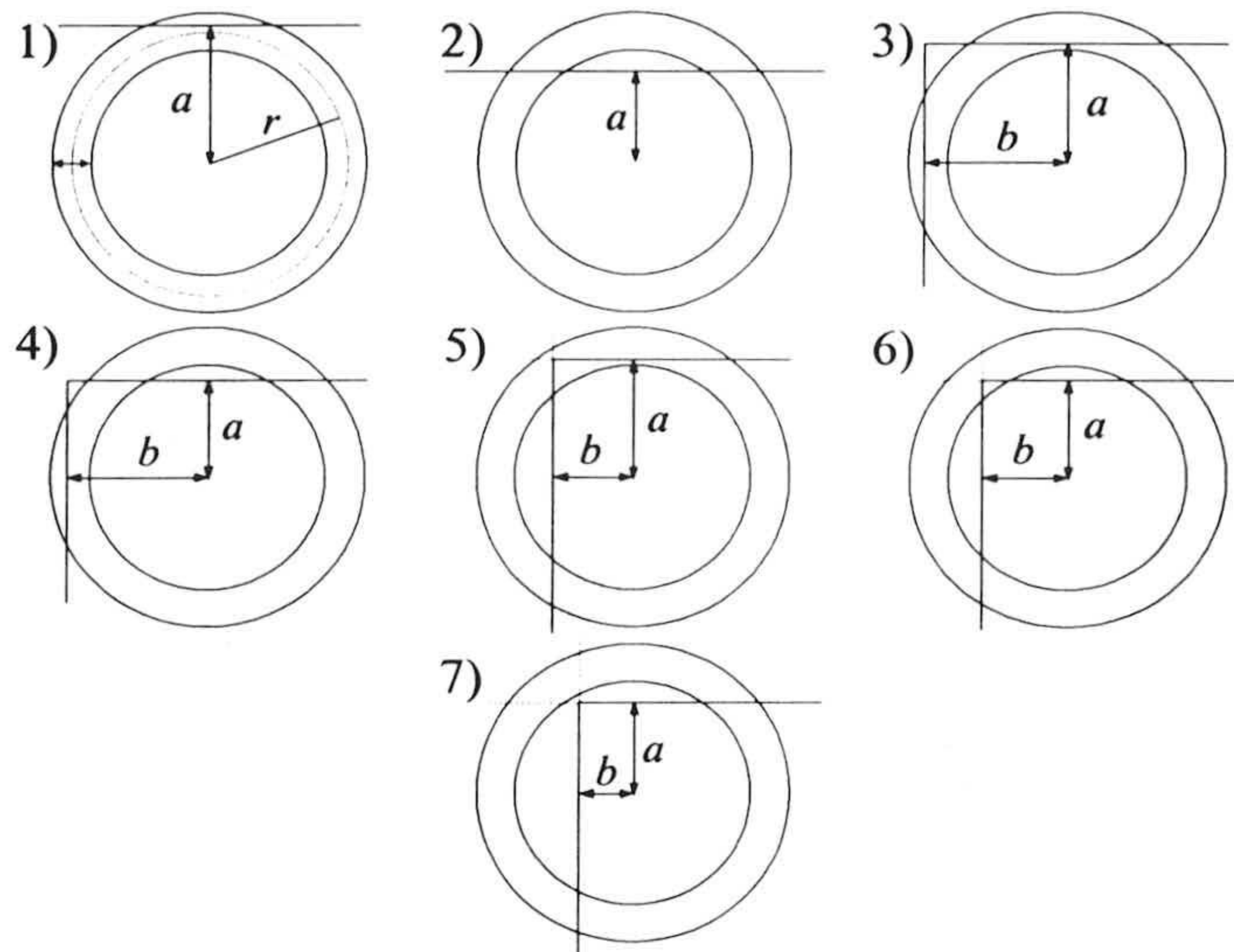


Figura 6.1: Distintos casos de intersección del anillo con la caja. 1) y 2) corresponden a intersecciones simples y 3)-7) a intersecciones dobles.

sin más que pasar a coordenadas polares planas y escoger el vector \vec{q} en la dirección x :

$$\mathcal{F}(q) = \int_0^\infty r f(r) dr \int_0^{2\pi} e^{-iqr \cos \phi} d\phi = 2\pi \int_0^\infty r f(r) J_0(qr) dr \quad (6.20)$$

La función $J_0(x)$ que aparece dentro de la última integral es la función de Bessel de orden 0. Análogamente, para la transformada inversa tenemos que

$$f(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty q \mathcal{F}(q) J_0(qr) dq \quad (6.21)$$

Para el caso que nos ocupa, la función $c(r)$ es

$$c(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{q \tilde{h}(q)}{1 + \rho \tilde{h}(q)} J_0(qr) dq \quad (6.22)$$

donde $\tilde{h}(q)$ es la transformada de Fourier de $h(r) \equiv g(r) - 1$, también llamada función de correlación total.

Aunque el problema de la determinación de $c(r)$ es aparentemente sencillo, realmente aparecen serias dificultades cuando se pretenden calcular las integrales

que definen las transformadas de Fourier. El principal problema radica en la imprecisión de los datos experimentales de la función $h(r)$ para altos valores de r . Aquí, cualquier pequeño error en el valor de la $h(r)$ aparece multiplicado por $rJ_0(qr)$ en la integral de la ecuación (6.20), factor que para valores de q cercanos a cero oscila fuertemente y con una amplitud creciente. Por este motivo, pequeñas incertidumbres en la $h(r)$ para r grande, generan errores importantes en los valores de $\tilde{h}(q)$ para $q \rightarrow 0$. La solución a este problema consiste en sesgar la función $g(r)$ experimental, suponiendo que vale 1 a un determinado valor de r . La distancia de corte debe ser lo bastante grande como para no perder los detalles importantes en la estructura del sistema.

6.3.3. Simulaciones Monte Carlo

A la hora de aplicar el método inverso a las imágenes obtenidas experimentalmente es necesario comprobar si la relación de cierre que nos relaciona el potencial de interacción a pares, $V(r)$, con las funciones $g(r)$ y $c(r)$ es adecuada. En este punto es donde entran en juego las simulaciones. Usando el potencial de interacción obtenido a partir de la relación de cierre o bien otros potenciales de características similares, es posible estimar la bondad del método inverso empleado. Puesto que buscamos estudiar el estado de equilibrio de un sistema de partículas, nos basta con aplicar simulaciones Monte Carlo con la misma densidad de partículas. Además, mediante las simulaciones podemos conocer el efecto que tiene la concentración de partículas sobre la precisión del método de inversión.

Los detalles del método Monte Carlo ya han sido explicados con detalle en el apartado 3.2.2 de esta tesis doctoral. En este tipo de simulaciones las partículas no siguen trayectorias reales y por tanto no pueden usarse para describir procesos dinámicos. Lo que sí podemos asegurar es que dichas trayectorias recorrerán el espacio de configuraciones de forma tal que el número de veces que el sistema pasa por un determinado estado es proporcional a la probabilidad real de la distribución de equilibrio.

Todas las configuraciones del sistema se consiguen desplazando las partículas individualmente una longitud l_0 y aplicando para cada movimiento un test de

aceptación (algoritmo de Metropolis). Si esta longitud es muy grande, prácticamente no se aceptan movimientos; por el contrario, si es muy pequeña se aceptan casi todos. Ambos extremos no son adecuados porque muestrean mal o demasiado lento las distintas configuraciones del sistema. Así, debemos escoger l_0 de forma que la fracción de aceptaciones caiga entre un 30 % y un 70 %.

Las simulaciones Monte Carlo se realizan de manera parecida a las de Dinámica Browniana (recinto de simulación cuadrado, condiciones de contorno periódicas, partículas impenetrables,...) , con la ventaja de que ahora no hay que considerar los procesos de agregación puesto que se trata de un sistema estabilizado, presumiblemente electrostáticamente. Lo que sí es importante destacar es que ahora buscamos los valores medio de ciertas magnitudes definidas en el estado de equilibrio (en nuestro caso la función $g(r)$), y para ello necesitamos promediar sobre numerosas configuraciones. Además, puesto que el estado inicial del sistema no tiene porque representar al estado de equilibrio del sistema, es imprescindible dejar que el sistema evolucione durante una gran cantidad de pasos de simulación antes de empezar a realizar dicho promedio.

6.4. Resultados de estabilidad coloidal en la interfase aire-agua

En el capítulo anterior se ha estudiado el proceso de agregación del látex AMJ13 bajo distintas condiciones de fuerza iónica y de pH. En dichos experimentos, los resultados apuntaban a la existencia de fuerzas repulsivas de largo alcance de carácter monopolar eléctrico. Llegado el momento de realizar los experimentos de agregación con el látex AMJ2, la sorpresa fue que ésta se encontraba totalmente inhibida. Tras intentar coagular este sistema en distintas condiciones de fuerza iónica y de pH, el resultado fue siempre negativo: las partículas monoméricas no coagulaban incluso a altos valores de densidad superficial de partículas. Se observó además que la estabilidad del sistema se mantenía varias horas después de la deposición de las partículas en la interfase. Por este motivo, *el látex AMJ2 constituye un sistema excelente para el estudio experimental de la estructura de un sistema coloidal confinado en la interfase*

aire-agua en su estado de equilibrio.

En un principio, la enorme estabilidad coloidal del látex AMJ2 puede ser explicada mediante el modelo de repulsión monopolar eléctrica descrito en el capítulo anterior. Además, ya que la estabilidad del látex AMJ2 es mayor que la del AMJ13, es de esperar que su fracción de monopolos formados en la deposición inicial sea también mayor. Aunque esta conclusión puede parecer contradictoria con el hecho de que la densidad superficial de carga máxima del látex AMJ2 sea menor que la del látex AMJ13 (véase la tabla 5.3), realmente tiene una explicación sencilla y que ya ha sido comentada en el capítulo anterior: los grupos superficiales sulfato que se encuentran sobre las partículas son grupos de carácter ácido fuerte, y que por tanto se disocian con gran facilidad en un medio acuoso, incluso en medios con un pH ácido. Por esta razón, la proporción de grupos disociados por partícula durante el proceso de deposición es mayor en el látex AMJ2, lo cual fomentará a su vez la aparición de los grupos disociados en la porción aérea de la partícula que constituyen los monopolos eléctricos.

El procedimiento experimental para la deposición del látex AMJ2 sobre la interfase aire-agua es el mismo que el descrito en el capítulo de agregación, por lo que no entraremos en detalles. En este caso la célula se llenó con agua bidestilada sin ningún electrolito. La fracción de superficie media de las imágenes obtenidas con la cámara CCD fue del 3.36 % (lo cual equivale a una densidad reducida de $\rho d_0^2 = 0,0107$ o bien a 2.98×10^{10} partículas/m²) y la temperatura de laboratorio fue $T = (273 \pm 1)$ K.

En la figura 6.2 aparece una imagen típica del sistema AMJ2 obtenida mediante la cámara CCD, en las condiciones antes comentadas. La imagen ha sido convenientemente tratada para poder distinguir claramente las partículas del medio. Si bien aparecen algunos agregados de tamaño pequeño, éstos son muy pocos en número y podemos considerar al sistema como monodisperso. Sin embargo, para estar seguros de que los agregados no van a afectar a la estructura, es conveniente hacerlos desaparecer mediante un tratamiento posterior en el que se extraen únicamente la posición de sus centros de masa. La función de distribución a pares, $g(r)$, es obtenida entonces a partir de los centros de masa en lugar de usar la imagen original.

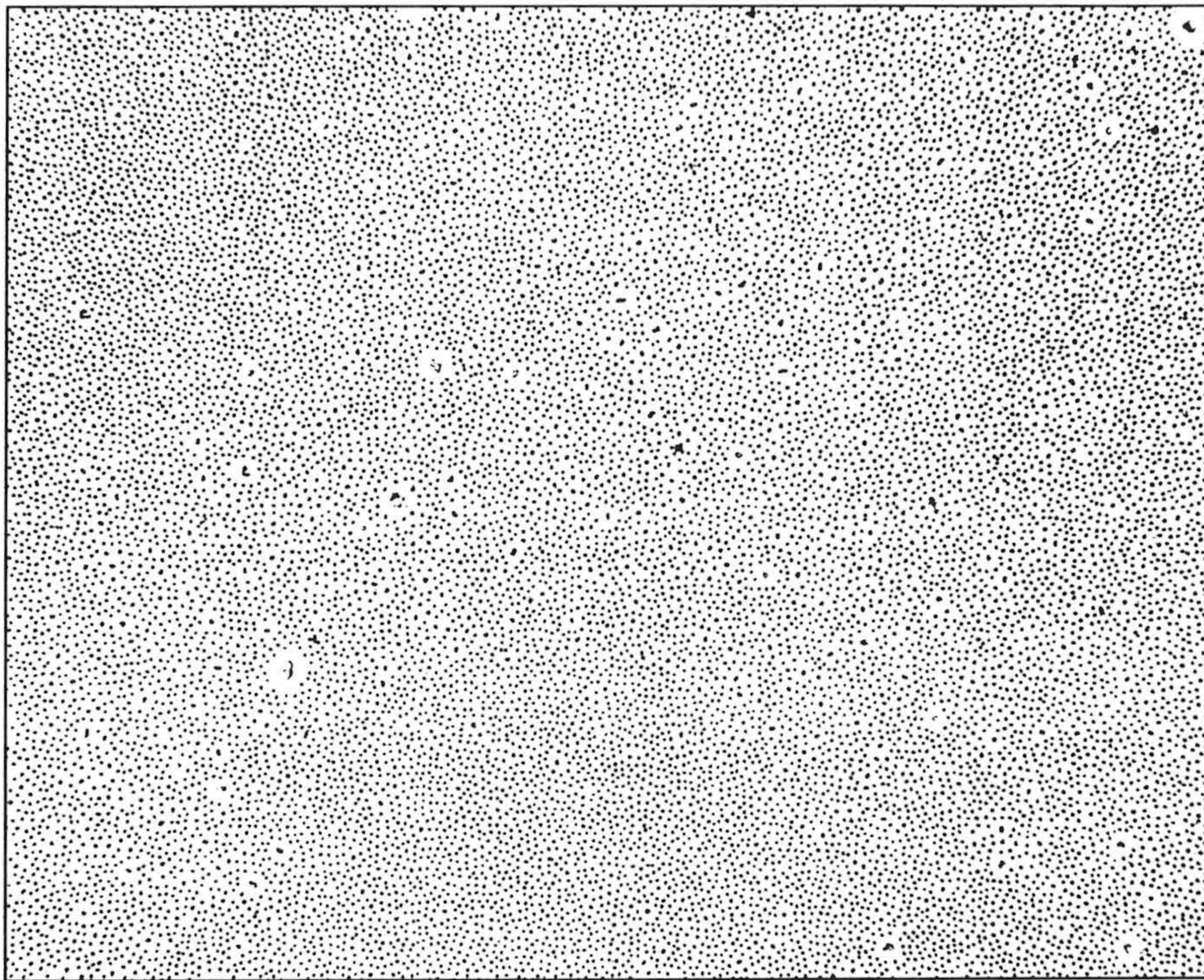


Figura 6.2: Imágen binarizada de una dispersión del látex AMJ2 en la interfase aire-disolución.

6.4.1. Estructura de la dispersión coloidal

La función de distribución a pares promedio de las dispersiones del látex AMJ2 en la interfase se muestra en la figura 6.3. Los puntos corresponden a los datos experimentales, determinados mediante anillos de grosor $\Delta r/d_0 = 1$; la línea continua es una interpolación de estos datos usando splines naturales cúbicos.

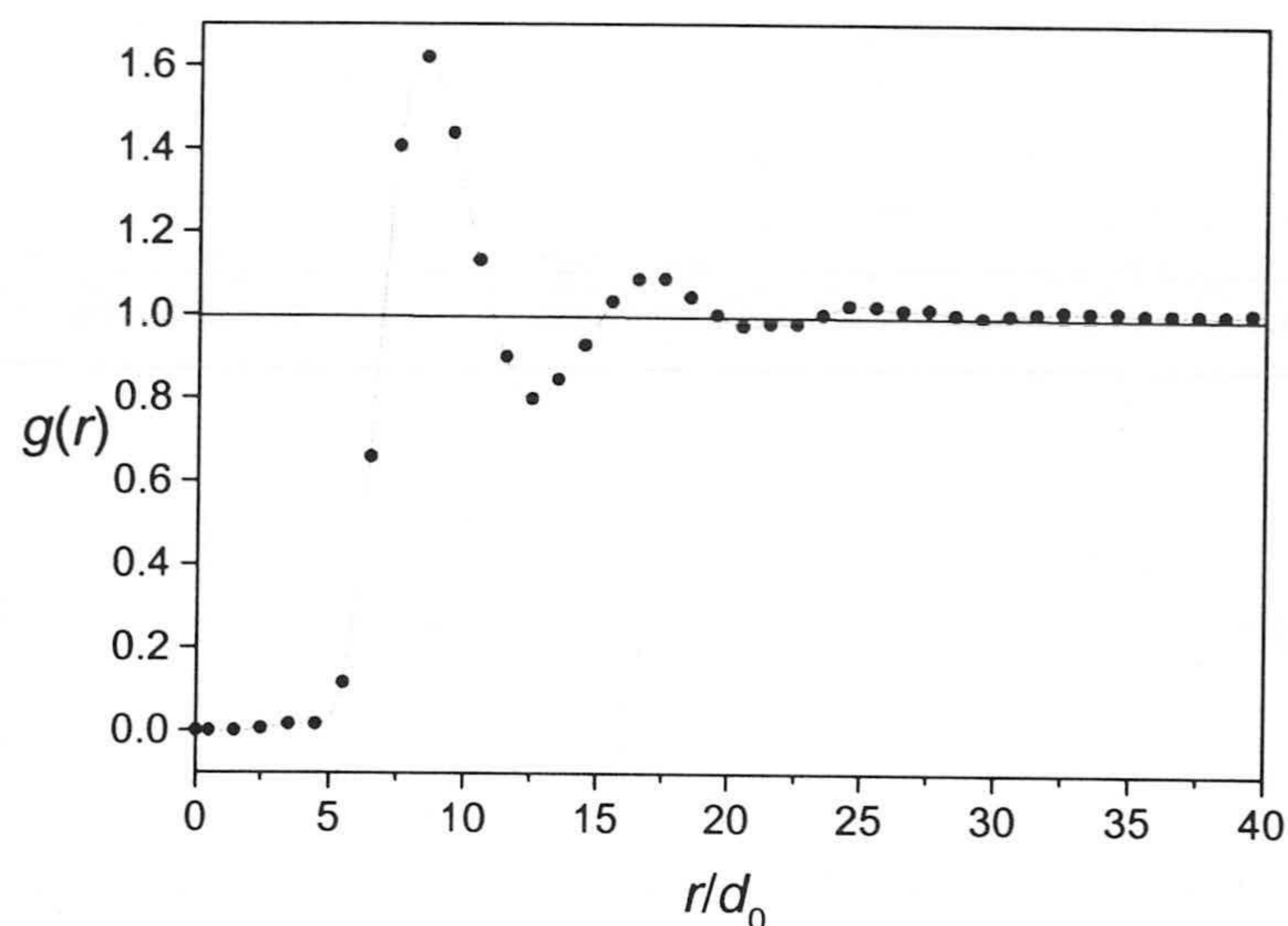


Figura 6.3: Función $g(r)$ experimental del látex AMJ2. La densidad reducida media de los experimentos es de $\rho d_0^2 = 0,0107$.

Nótese que, para distancias inferiores a 5 diámetros de partícula la función $g(r)$ es prácticamente nula, indicando que existe una intensa interacción repulsiva entre las partículas capaz de impedir su acercamiento por debajo de este valor. Cuando $r \approx 8,4d_0$ la función $g(r)$ presenta un pico, el cual representa la separación típica entre una partícula y sus vecinas próximas. Si nos alejamos un poco, aparece otro pico a una distancia de $r \approx 17d_0$, correspondiente a la segunda capa de estructuración. Este segundo máximo es de menor intensidad debido a que a esta distancia el grado de ordenación con respecto a la partícula central es mucho menor. Aún es posible apreciar un tercer máximo mucho menos intenso a $r \approx 25d_0$. Por encima de esta distancia, los datos experimen-

tales están tan cerca de la unidad que se confunden con el ruido y es imposible extraer ninguna información útil de la estructura. Supondremos por tanto que la función $g(r)$ vale 1 más allá del tercer máximo. Esta función es muy parecida a las correspondientes a otros líquidos monoatómicos, salvo que el máximo principal está localizado a una distancia mayor en el caso del sistema coloidal bidimensional.

Como puede observarse, la función de distribución a pares experimental muestra oscilaciones bien definidas de una amplitud bastante grande, lo que demuestra que nuestro sistema coloidal bidimensional está moderadamente correlacionado para esta concentración de partículas. Dicho de otra forma, el alcance efectivo de las fuerzas de interacción es del mismo orden o incluso superior que la distancia media de separación entre ellas.

6.4.2. Deducción del potencial de interacción mediante el método inverso

La función $g(r)$ es toda la información experimental de que disponemos para la deducción de las características esenciales del potencial de interacción mediante el método inverso. Ya se han comentado los distintos métodos de inversión usados en la literatura. Los esquemas de inversión en tres dimensiones planteados por Lado, Reatto y Rajagopalan se han desarrollado a partir del conocimiento de la función puente para las esferas duras, $B_{ED}(r; d)$, la cual puede calcularse usando la aproximación

$$B_{ED}(r, d) = c_{ED}(r; d) + \beta V_{ED}(r) - g_{ED}(r; d) + \ln(g_{ED}(r; d)) + 1 \quad (6.23)$$

donde $c_{ED}(r; d)$, $g_{ED}(r; d)$ y $V_{ED}(r)$ son la función de correlación directa, la función de distribución y el potencial de interacción para esferas rígidas de diámetro d , respectivamente. En la práctica, la analogía bidimensional de estos procedimientos presenta ciertas dificultades que deben ser estudiadas. Al analizar la estructura espacial de un sistema bidimensional, es necesario conocer las funciones anteriores para el caso de *discos* rígidos, lo cual no es una tarea sencilla. De hecho, únicamente hemos encontrado expresiones para la función de correlación directa [175, 176].

Para evitar estos problemas, y dado que únicamente pretendemos realizar una primera aproximación al problema de la estabilidad coloidal en la interfase aire-agua, consideraremos el esquema basado en la relación de cierre HNC.

Pruebas preliminares con el modelo HNC

En la aproximación HNC la función puente es nula y la función de correlación directa viene dada por la ecuación (6.9). Sin embargo, debemos estar seguros que el modelo HNC es lo suficientemente bueno como para que el potencial obtenido mediante la inversión sea realmente representativo del estado de equilibrio del sistema. Para este fin, contamos con las simulaciones Monte Carlo. En primer lugar, se han realizado pruebas para un sistema imaginario consistente en una dispersión coloidal cuyas partículas interactúan con un potencial puramente repulsivo. Dicho potencial aparece representado en la figura 6.4 para una concentración de partículas algo mayor que la experimental, $\rho d_0^2 = 0,015$, y con un número de partículas igual a $N = 1225$. Para alcanzar el estado de equilibrio del sistema se esperó un total de 50000 configuraciones por partícula antes de empezar a hacer los promedios; el análisis estadístico se obtuvo entonces a partir de las siguientes 20000 configuraciones.

La función de distribución resultante radial resultante (véase figura 6.5, cuadrados negros) puede usarse a su vez para comprobar la bondad del método inverso con la aproximación HNC. El cálculo de la función de correlación directa, $c(r)$, se realizó mediante la ecuación de Ornstein-Zernike en términos de las transformadas de Fourier (ecuación (6.13)), despejando $\tilde{c}(q)$ y calculando su transformada de Fourier inversa. Una vez conocidas $g(r)$ y $c(r)$, el potencial de interacción se dedujo inmediatamente sin más que aplicar la ecuación (6.9). El resultado también aparece representado en la figura 6.4 (línea continua). Como puede observarse, el potencial obtenido mediante el método inverso ajusta el potencial original con una gran precisión. Aunque mediante el método inverso se han obtenido valores negativos de $V(r)$ para distancias grandes, éstos son significativamente más pequeños que $k_B T$ y por tanto podemos asegurar que el potencial de interacción es esencialmente repulsivo.

Hay que destacar que este acuerdo entre ambos potenciales no siempre puede

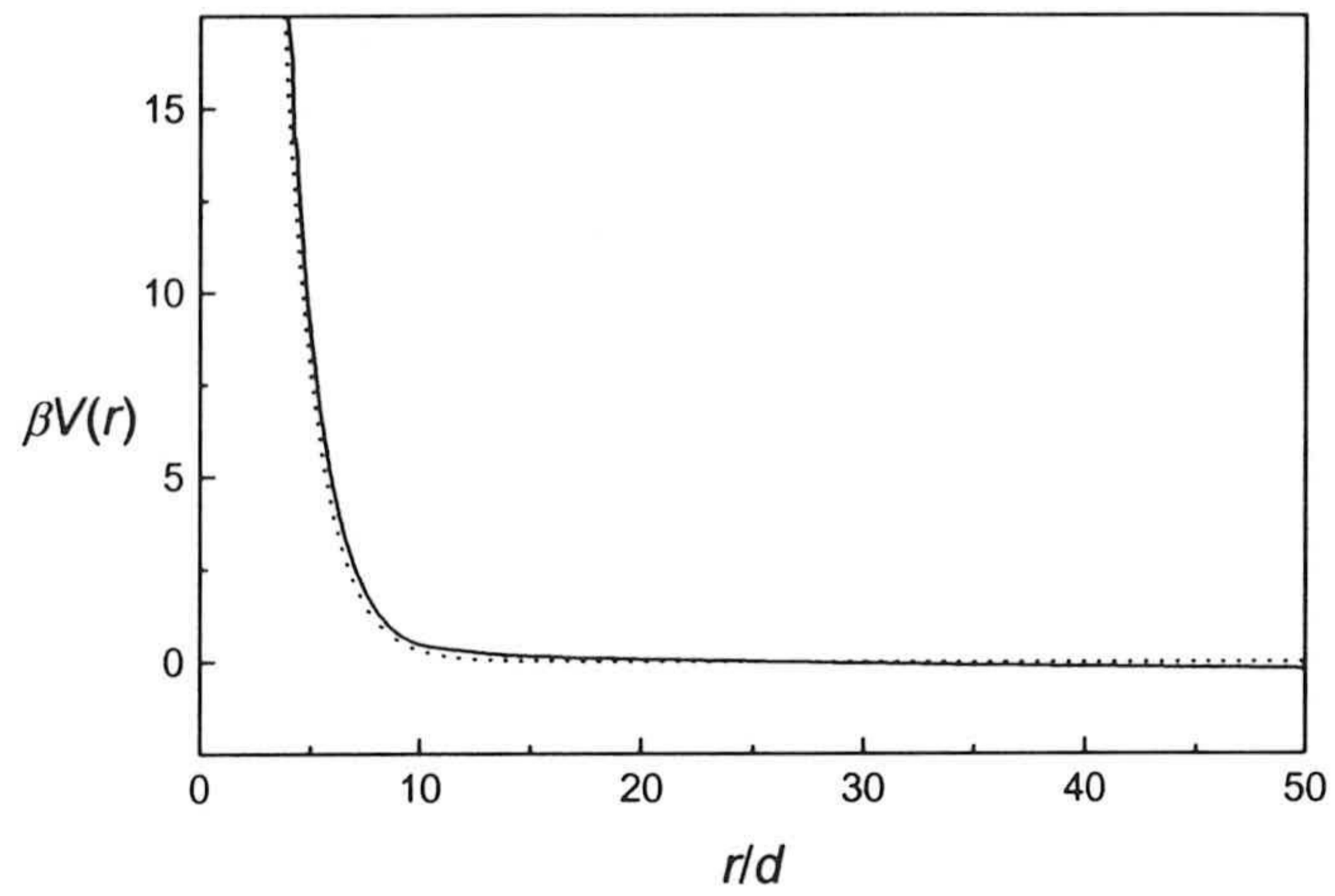


Figura 6.4: Prueba preliminar del método inverso con ayuda de las simulaciones. La línea discontinua es el potencial de prueba. La línea continua es el potencial obtenido por inversión de la función $g(r)$ con la aproximación HNC.

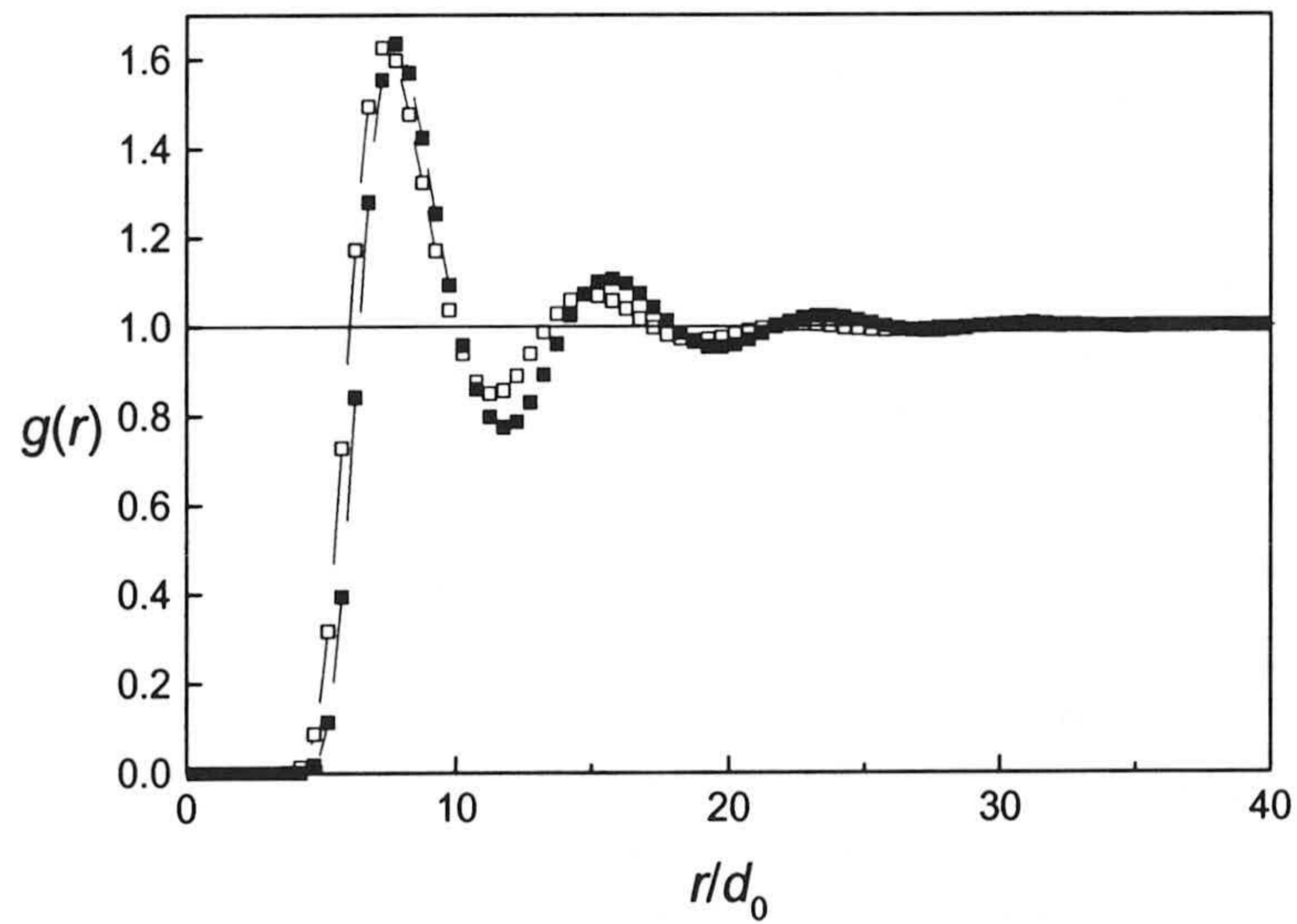


Figura 6.5: Funciones $g(r)$ correspondientes a los potenciales de prueba puramente repulsivo (cuadrados negros) y con un mínimo secundario (cuadrados huecos).

conseguirse. Por ejemplo, si se incrementa el alcance del potencial de interacción la ordenación espacial de las partículas es mucho más intensa, y en estos casos aparecen discrepancias importantes entre el potencial original y el invertido. Estas diferencias pueden atribuirse (al menos en parte) al hecho de que la relación de cierre HNC no es adecuada para sistemas fuertemente interactuantes. En estos momentos uno podría preguntarse si tales discrepancias no pueden haberse producido por el sesgo de la función $g(r)$ a una determinada distancia. Para estimar el efecto de este sesgo (a partir de la cual se supone que $g(r)$ es idénticamente 1) sobre los resultados de la inversión, se han probado distintas distancias de corte. El resultado ha sido que sólo se observan pequeñas variaciones en el potencial obtenido y que por tanto es la aproximación HNC la que falla en los sistemas con interacciones muy intensas. Análogamente, también se ha comprobado que en sistemas con una mayor densidad de partículas el modelo HNC induce a errores importantes.

Examinemos ahora el modelo HNC para un potencial que no sea puramente repulsivo, sino que además posea un mínimo secundario como el mostrado en la figura 6.6 (líneas punteadas).

El procedimiento descrito en los párrafos anteriores ha sido aplicado otra vez para este potencial con la misma densidad de partículas, y la función $g(r)$ obtenida por simulación Monte Carlo se muestra en la figura 6.5 (cuadrados huecos). En este caso, la altura y posición del máximo principal son las mismas que en el caso del potencial puramente repulsivo y las diferencias sólo se empiezan observar en la cola oscilante de la función de distribución: los máximos y mínimos de la $g(r)$ para el caso del potencial con el mínimo secundario están ligeramente desplazadas a una distancia menor y con una amplitud un poco inferior.

El potencial de interacción obtenido aplicando nuestro sencillo esquema de inversión aparece representado en la figura 6.6 como una línea continua. Aunque el ajuste entre ambos potenciales no es ahora tan preciso, podemos afirmar que el acuerdo cualitativo es aceptable, ya que el método inverso ha conseguido recuperar las características principales del potencial original. Sin embargo, las discrepancias numéricas son mucho más importantes, especialmente en la barrera repulsiva a distancias pequeñas.

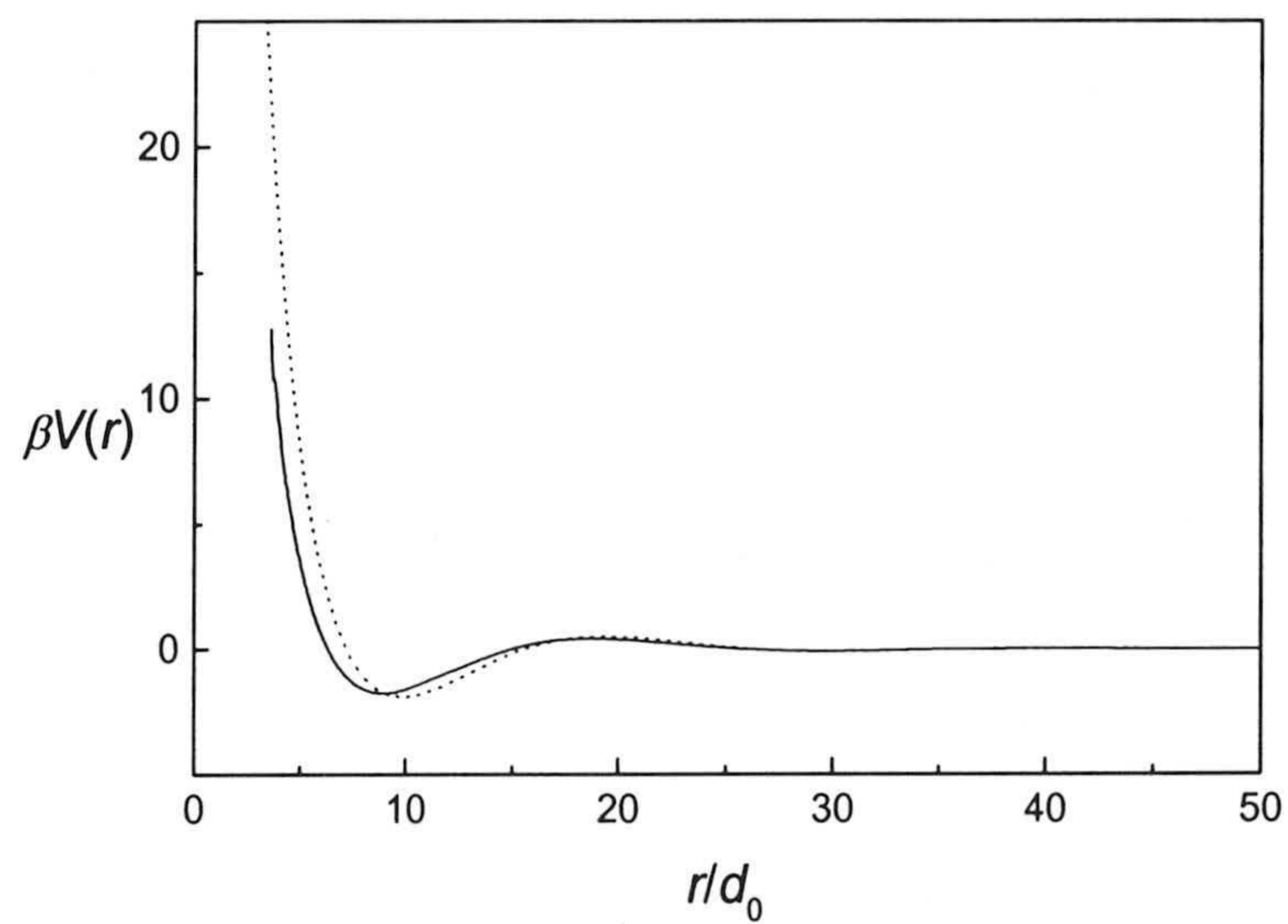
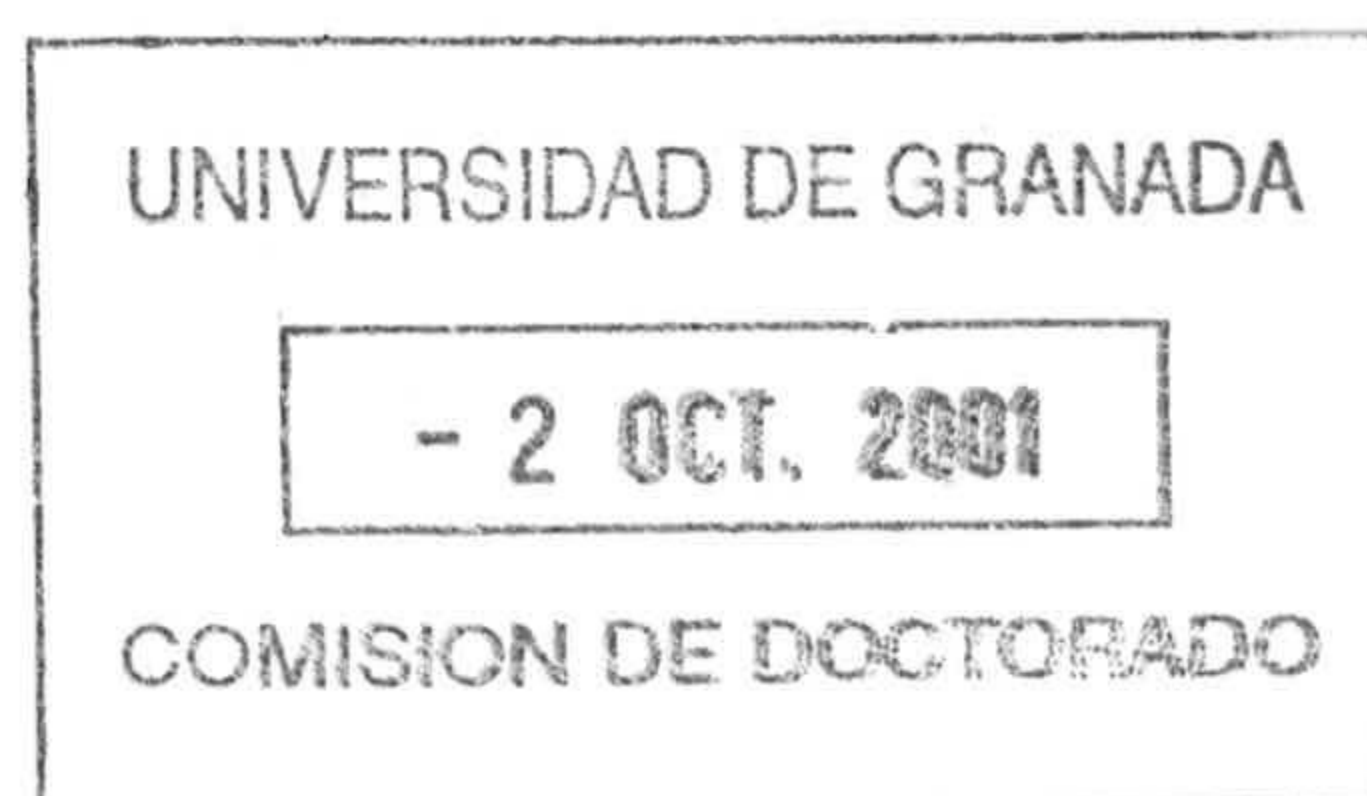


Figura 6.6: Segunda prueba preliminar del método inverso con ayuda de las simulaciones Monte Carlo. La línea discontinua es el potencial de prueba con un mínimo secundario de $2k_B T$ aproximadamente. La línea continua es el potencial obtenido a partir de la función $g(r)$ mediante el método inverso con la aproximación HNC.



A pesar de las dificultades encontradas con los esquemas iterativos, se intentó mejorar estos resultados con una versión *modificada* del método propuesto por Reatto *et al* [170]. En el método de Reatto, la función puente para esferas duras únicamente es necesaria en el primer paso del proceso iterativo, ya que en las siguientes iteraciones la función puente $B(r)$ es determinada a partir de simulaciones junto con la ecuación (6.14). Nosotros, sin embargo, vamos a prescindir del uso de la función puente para discos duros dada la dificultad que existe en su obtención para el caso de dos dimensiones. En su lugar, utilizaremos la relación de cierre HNC como aproximación inicial para obtener el potencial de interacción. Aplicando entonces la expresión (6.14) a partir de las funciones $g'(r)$, $c'(r)$ y $V'(r)$ determinadas mediante las simulaciones Monte Carlo, es posible deducir una nueva expresión para la función $B(r)$ que será utilizada junto con las funciones $g(r)$ y $c(r)$ originales para conseguir una versión mejorada del potencial de interacción.

La conclusión que se dedujo de aplicar este proceso iterativo es que no aparecen mejoras significativas respecto del potencial obtenido con la aproximación HNC, al menos en la primera iteración. Este resultado es bastante lógico ya que esta aproximación supone que $B(r) = 0$, por lo que es de esperar que la función puente permanezca cerca de cero para un gran número de iteraciones. En cualquier caso, nuestro estudio preliminar basado en el modelo HNC es capaz de ofrecer información valiosa acerca de las fuerzas de interacción siempre y cuando los sistemas analizados no estén muy correlacionados, lo cual queda de manifiesto sin más que inspeccionar visualmente la forma de la función de distribución radial, $g(r)$.

Obtención del potencial para el látex AMJ2 en la interfase aire-disolución

Las simulaciones Monte Carlo fueron realizadas para una concentración de partículas de $\rho d_0^2 = 0,015$, que es un 40 % mayor que la densidad de partículas media de los experimentos. Ya que nuestro sistema experimental es más diluido que el de las simulaciones, es de esperar que la aproximación HNC funcione mejor, siempre y cuando la función de distribución radial no difiera mucho de las obtenidas por simulación. Como puede observarse sin más que comparar la

función $g(r)$ experimental (figura 6.3) con las generadas por simulación (figura 6.5), existe un gran parecido entre ellas. Por tanto, podemos anticipar que la relación de cierre HNC nos proporcionará datos realistas de las interacciones entre partículas.

El potencial $V(r)$ obtenido aplicando el método inverso se muestra en la figura 6.7 (línea continua). Su característica más importante es la existencia de una barrera repulsiva de largo alcance para $r < 7d_0$.

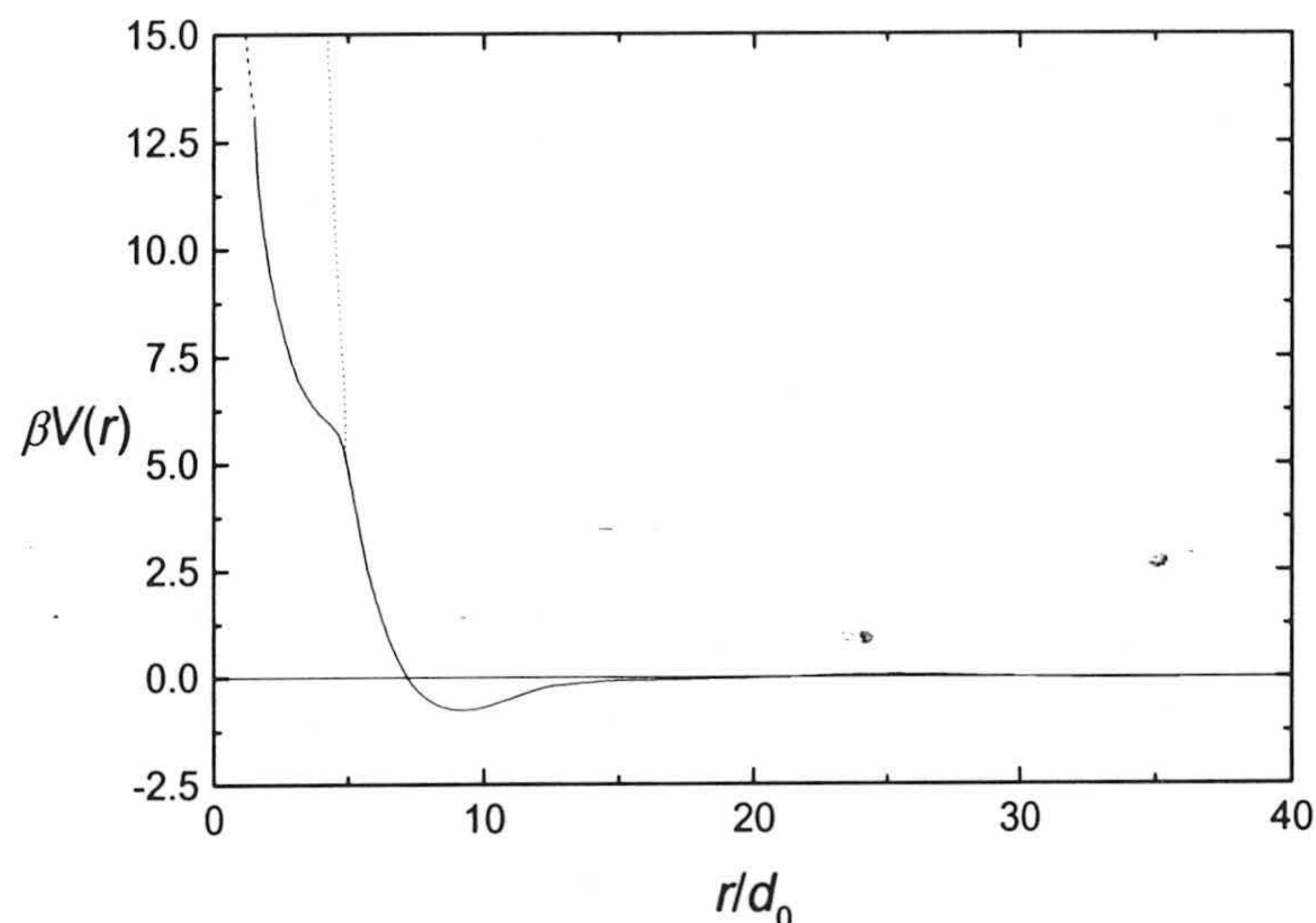


Figura 6.7: Potencial obtenido de los datos experimentales usando el método inverso y el modelo HNC. La línea continua es el resultado directo de la inversión, mientras que las líneas discontinua y punteada son dos extrapolaciones.

Con el objetivo de comprobar este resultado se realizó una simulación Monte Carlo usando este potencial de interacción como parámetro de entrada a la misma densidad de partículas. Ya que para $r < 1,5d_0$ la función $g(r)$ es nula, no podemos aplicar el modelo HNC para obtener el potencial. Por ese motivo el potencial $V(r)$ en este intervalo de distancias fue estimado por extrapolación (línea discontinua de la figura 6.7). La función de distribución radial derivada de esta simulación es representada como una línea continua en la figura 6.8 junto con los datos experimentales. El perfecto acuerdo entre ambas curvas confirma que la aproximación HNC es excelente.

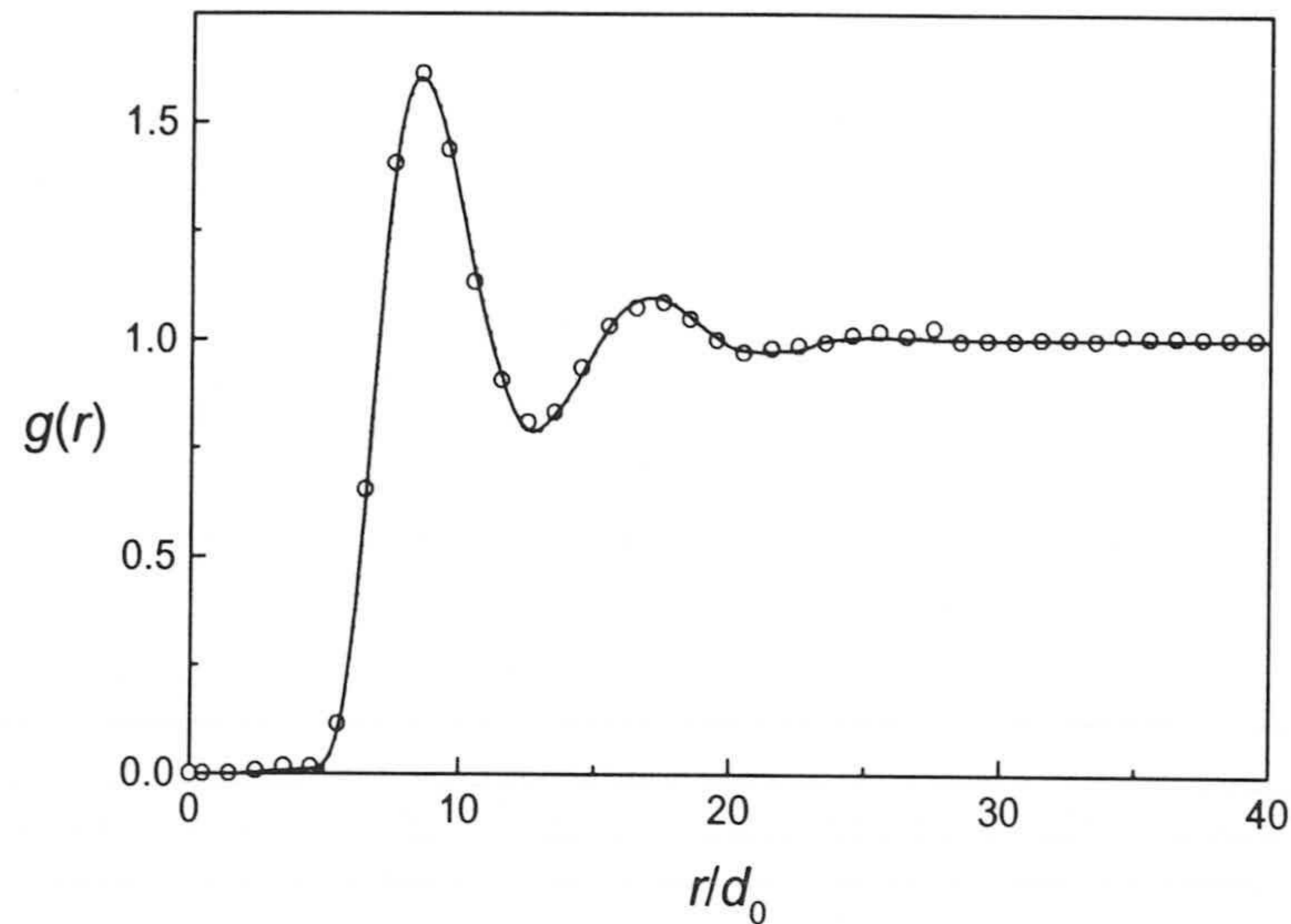


Figura 6.8: Función $g(r)$ para una dispersión bidimensional de partículas de densidad $\rho d_0^2 = 0,0107$ obtenida experimentalmente (círculos) y usando simulaciones Monte Carlo con dos extrapolaciones (líneas sólida y punteada).

Sin embargo, la información obtenida a través de nuestro esquema de inversión debe ser analizada con más detalle. En concreto, la pendiente de la barrera repulsiva sufre un extraño cambio repentino para $r = 5d_0$. Esta perturbación no tiene realidad física alguna y se debe únicamente a la gran incertidumbre de los datos experimentales para pequeños valores de r originada por el tratamiento de las imágenes y por reemplazar los pocos agregados existentes por sus correspondientes centros de masa. En realidad, es muy difícil encontrar pares de partículas a una distancia inferior a $5d_0$ y en consecuencia no se puede determinar el potencial $V(r)$ con demasiada exactitud para estas distancias. Para comprobar que este cambio no afecta prácticamente al sistema se ha probado a realizar una simulación Monte Carlo con una extrapolación diferente, esta vez para $r < 5d_0$ (véase la línea punteada de la figura 6.7). La función $g(r)$ resultante de esta segunda extrapolación (representada también en la figura 6.8) se solapa con los datos experimentales y con la curva correspondiente a la primera extrapolación, lo cual demuestra también de forma numérica que el mencionado cambio de pendiente es un artificio de los procedimientos empleados en la

obtención de la estructura y no corresponde a ningún fenómeno físico.

Una vez analizada la barrera repulsiva como elemento más significativo del potencial de interacción obtenido, es interesante notar un segundo hecho no menos sorprendente: la aparición de un **mínimo secundario a largas distancia**. Este mínimo cae a una distancia de 9.25 veces el diámetro de partícula y tiene una profundidad bastante pequeña, del orden de la energía térmica ($\Delta V \approx 0,8k_B T$). Tras este resultado surgen varias cuestiones: ¿hasta que punto este mínimo juega un papel importante en la estructura?, ¿posee realidad física?. Para responder a estas preguntas es necesario recurrir de nuevo a las simulaciones Monte Carlo. En este caso se ha vuelto a usar el potencial deducido por el método inverso, pero se ha omitido completamente el mínimo secundario, considerando que $V(r) = 0$ para $r > 7d_0$. La función $g(r)$ resultante se muestra en la figura 6.9 (línea discontinua). La comparación con la curva experimental (círculos+línea continua) pone de manifiesto que ambas funciones son bastante diferentes, lo cual revela que:

- La función de distribución radial es sensible incluso a la distancia media entre partículas.
- Es un requisito necesario la existencia de un término atractivo de largo alcance que compense la interacción repulsiva.

Por tanto, aunque el mínimo secundario aquí encontrado es de poca profundidad, parece ser bastante importante en lo que respecta a la ordenación espacial de las partículas en la interfase.

6.4.3. Interpretación física del potencial obtenido

Hemos empleado el método inverso por una razón muy sencilla: evitar el uso de hipótesis alguna acerca de la forma del potencial de interacción. En un principio y de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos de agregación, se esperaba que la estructuración de la interfase correspondiese a una interacción entre partículas puramente repulsiva. Dado que estos experimentos fueron realizados en agua destilada en ausencia de electrolito, es de esperar que las dobles capas en torno a las porciones inmersas de las partículas estén muy

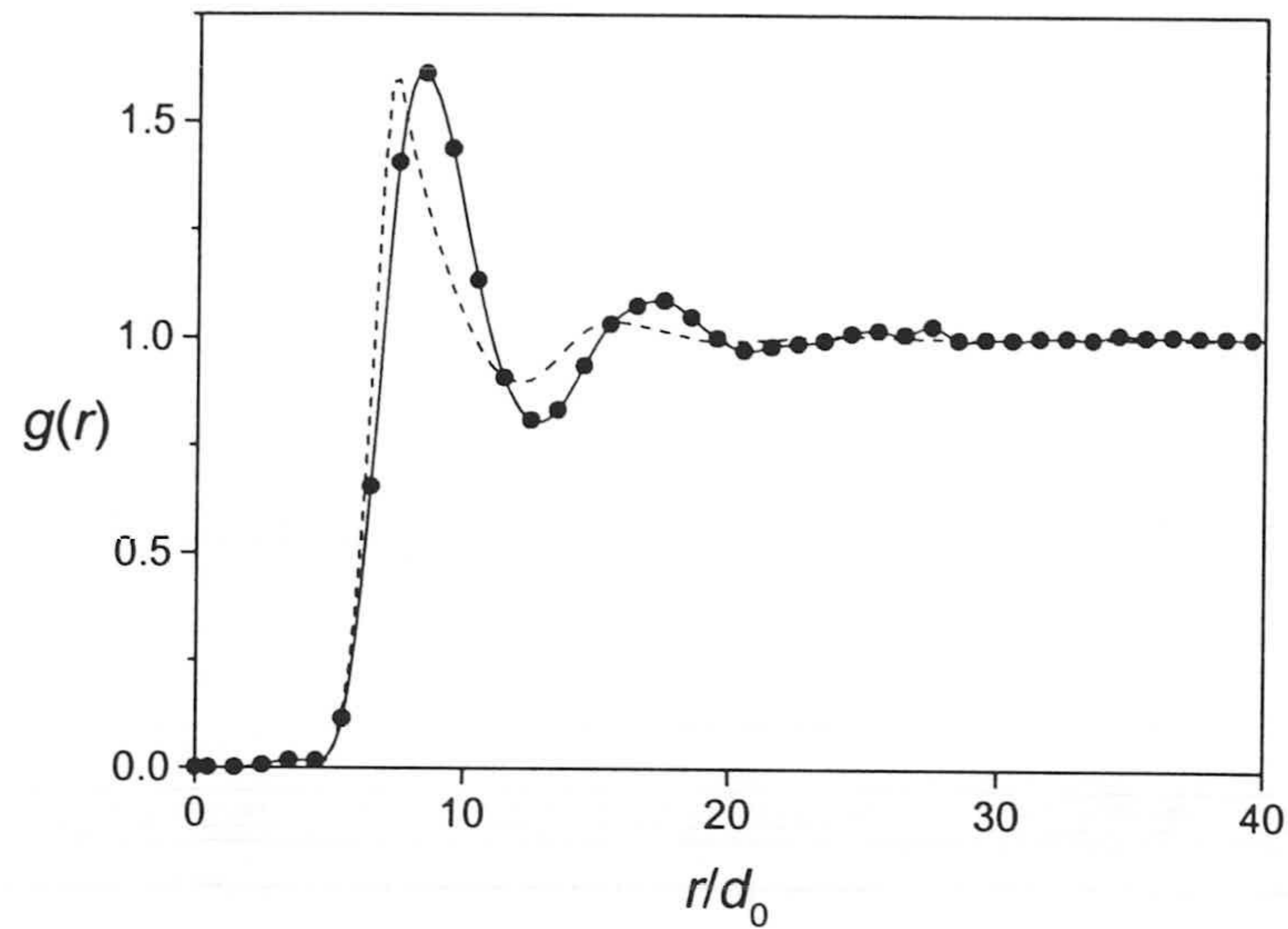


Figura 6.9: Función $g(r)$ experimental (círculos+línea continua) y obtenida a partir de simulaciones Monte Carlo considerando $V(r) = 0$ para $r > 7d_0$ (línea discontinua). En ambos casos la densidad reducida fue de 0.0107.

extendidas, produciendo una repulsión electrostática también de largo alcance. Para comprobar si realmente es este el motivo de la estabilidad del sistema, se realizaron también experimentos a una fuerza iónica de $[\text{KBr}] = 10^{-3}$ M y a doble densidad de partículas (figura 6.10).

El potencial que se obtiene mediante el método inverso con la aproximación HNC, y que se muestra en la figura 6.11, posee características similares al anteriormente deducido. Esta claro que, en estas condiciones de fuerza iónica, para las cuales se tiene que $\kappa R_0 = 22,7$, la doble capa eléctrica que rodea a la partícula está lo suficientemente apantallada como para que la repulsión electrostática sea de muy corto alcance. En consecuencia, la barrera repulsiva de largo alcance que se deduce de los experimentos no puede explicarse considerando únicamente esta interacción, y es necesario incluir la repulsión monopolo-monopolo y dipolo-dipolo, como ya apuntaban los resultados experimentales de agregación. Además, ya se vio en el capítulo anterior que el hecho de que el látex AMJ2 fuese más estable que el AMJ13 podía justificarse teniendo en cuenta que los grupos superficiales del látex AMJ2 se disocian con mayor facilidad, formando

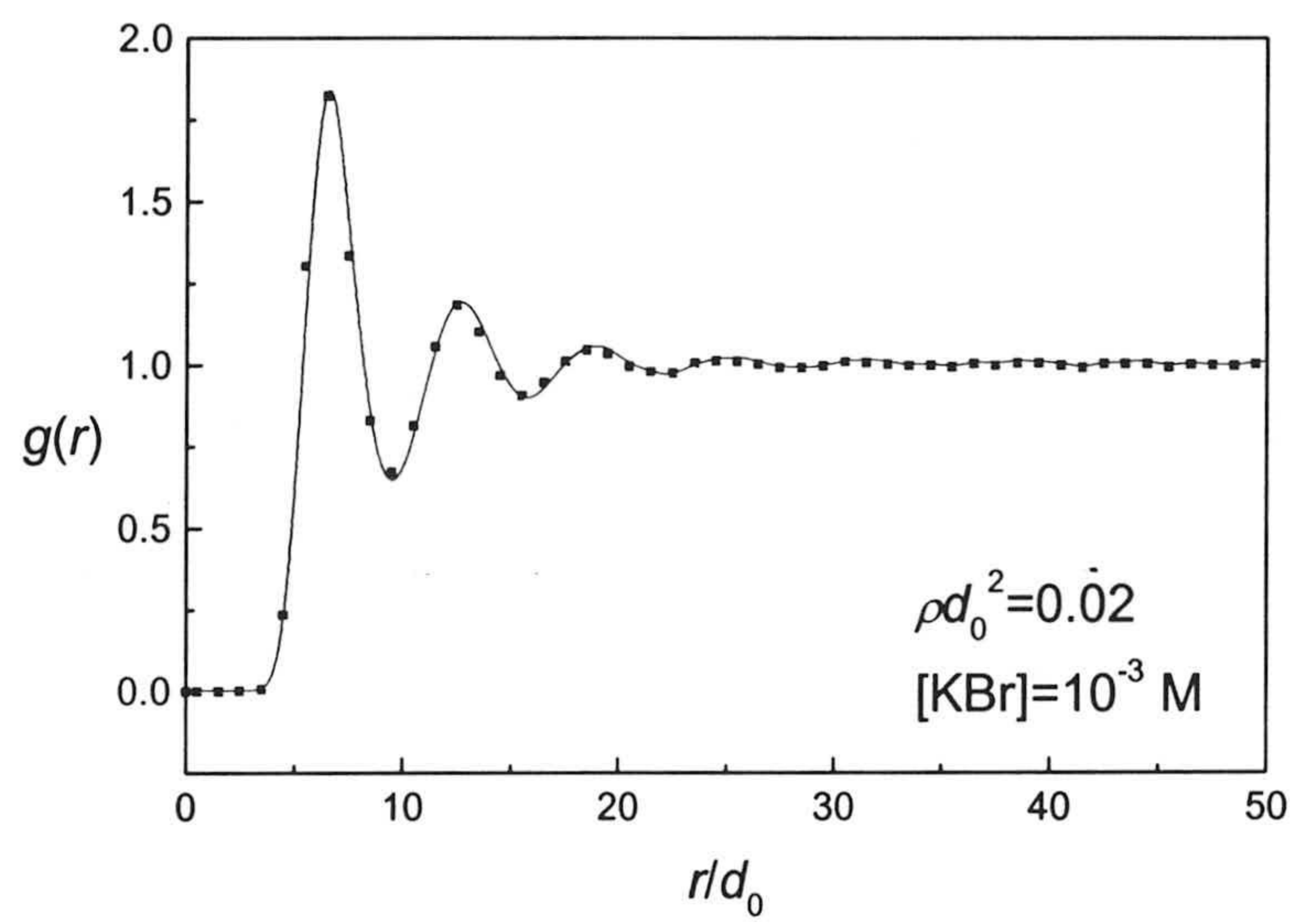


Figura 6.10: Los círculos corresponden a la función $g(r)$ experimental obtenida a una densidad reducida de $\rho d_0^2 = 0,02$ y a una concentración de electrolito de $[KBr]=10^{-3} \text{ M}$. La línea continua es la obtenida a partir de simulaciones Monte Carlo con el potencial calculado mediante el método inverso.

una mayor densidad de cargas monopolares en la fase aérea.

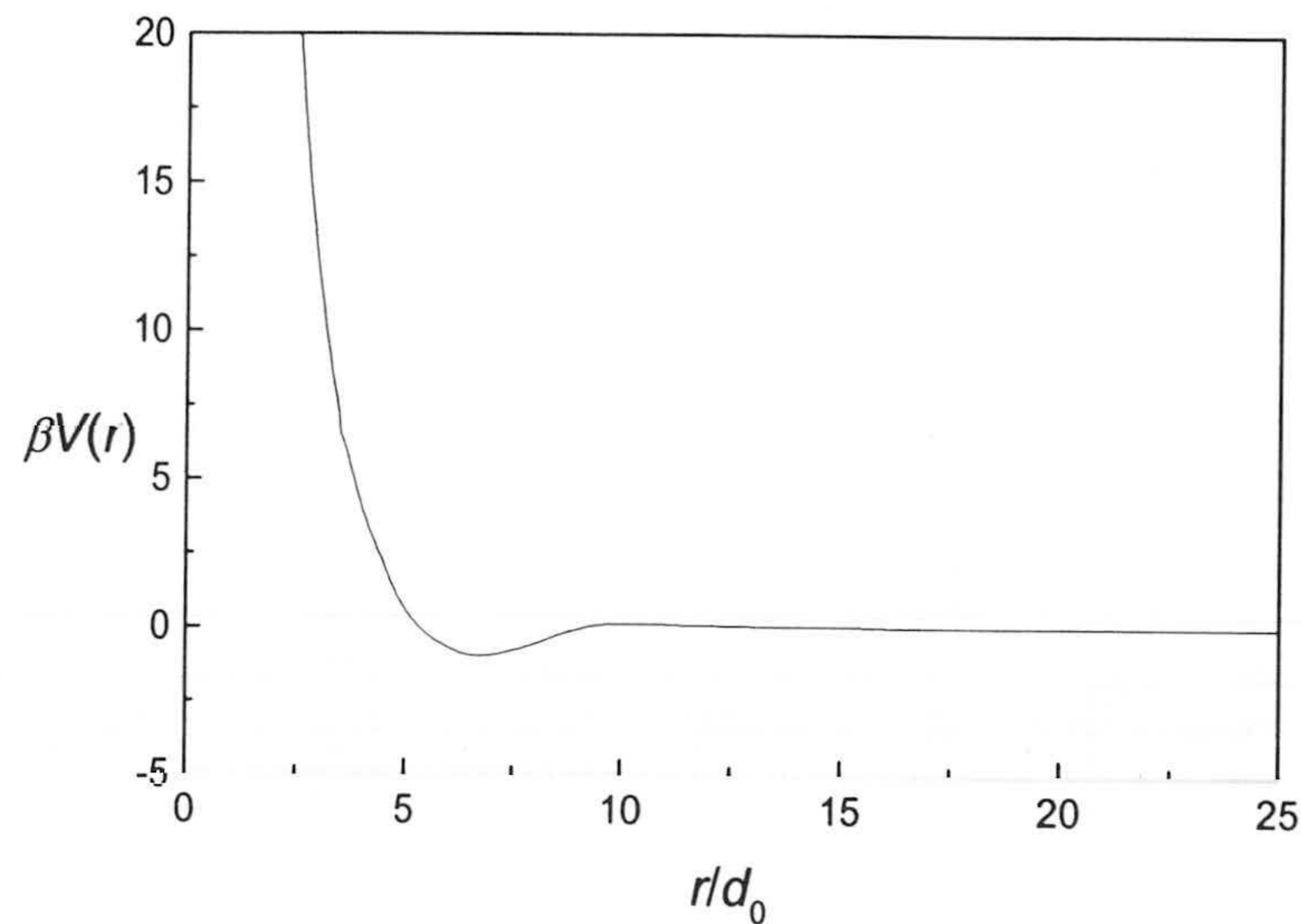


Figura 6.11: Potencial obtenido de los datos experimentales usando el método inverso y el modelo HNC para $\rho d_0^2 = 0,02$ y $[\text{KBr}] = 10^{-2}$ M.

Podemos ir un poco más allá y ver hasta qué punto son importantes las interacciones monopolares eléctricas. En la figura 6.12 se representa la función de distribución radial experimental junto con la obtenida por simulación Monte Carlo suponiendo que no hay monopolos en la superficie de la partícula. Nótese que, incluso suponiendo que todos los grupos superficiales están formando dipolos con los contraiones del medio (lo cual es algo bastante improbable), la función $g(r)$ resultante posee un primer pico de poca altura (línea discontinua). La poca estructuración de las partículas es sin duda una consecuencia de que la barrera repulsiva dipolar por sí sola no posee un alcance lo suficientemente largo.

Una vez comentada la necesidad de introducir interacciones monopolares, es interesante observar que el potencial de interacción obtenido en estas nuevas condiciones de fuerza iónica está ligeramente desplazado hacia el izquierda: el alcance de la barrera es ahora de $5,3d_0$, y la posición del mínimo secundario cae en $6,8d_0$. Este desplazamiento podría ser interpretado como efecto de la concentración salina, ya que para $[\text{KBr}] = 10^{-3}$ M la doble capa eléctrica está significativamente más comprimida, lo cual reduce considerablemente la intensidad

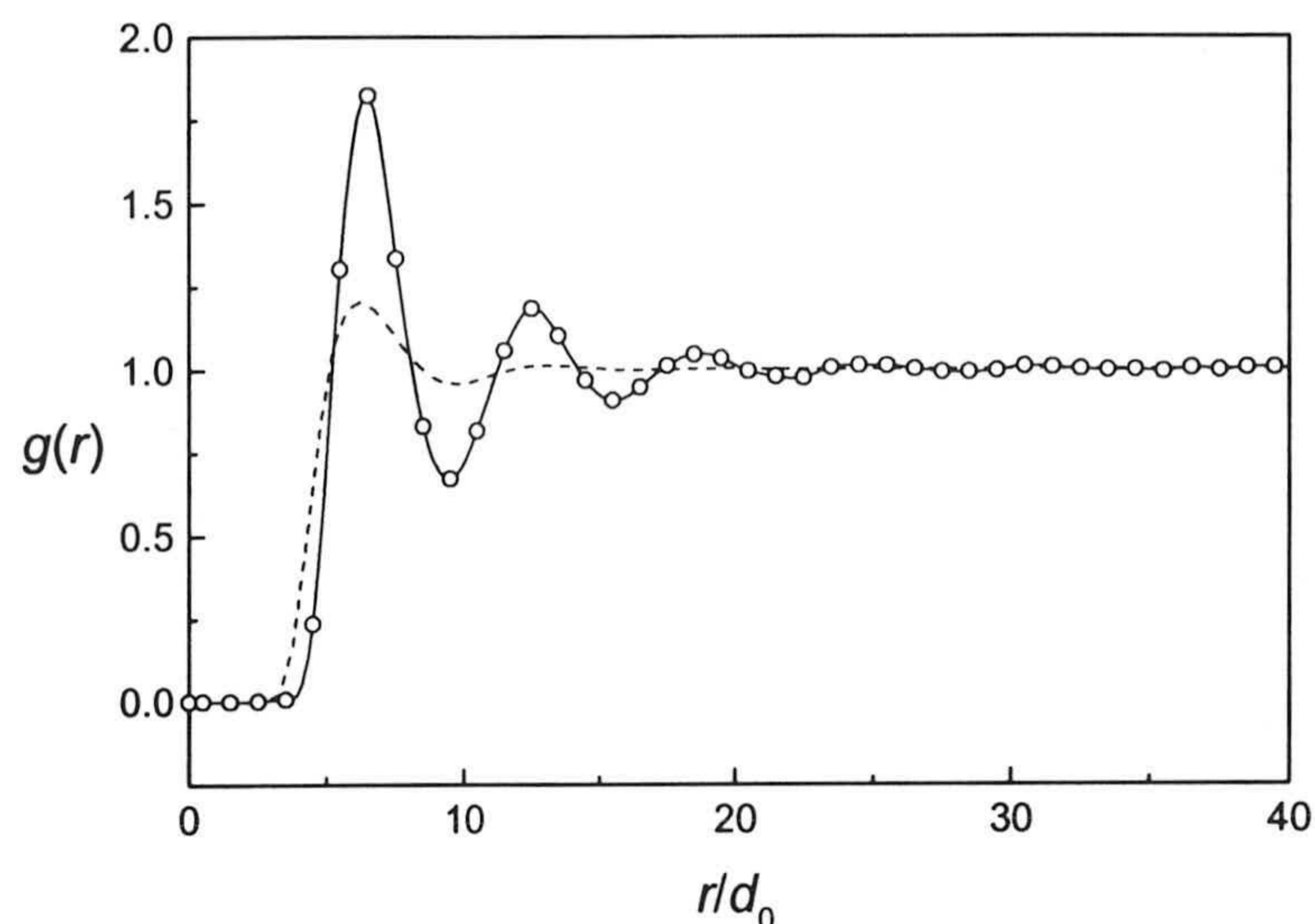


Figura 6.12: La línea continua es la función $g(r)$ experimental obtenida con $\rho d_0^2 = 0,02$ y $[\text{KBr}] = 10^{-2}$ M; la discontinua es la simulada suponiendo que no hay monopolos y que todos los grupos superficiales forman dipolos: $f_{dip} = 1$.

y alcance de las interacciones electrostáticas repulsivas entre las porciones inmersiones de las partículas.

Además de la barrera repulsiva de largo alcance, el procedimiento de inversión ha revelado la existencia de una contribución atractiva a largas distancias que no puede explicarse usando el modelo teórico dipolo-monopolo. Aunque la aparición de este mínimo secundario entre partículas cargadas con el mismo signo es sorprendente, realmente se trata de un fenómeno que ya ha sido observado tanto experimental como teóricamente en la ciencia de coloides y ha sido motivo de numerosas controversias. En sistemas coloidales tridimensionales se ha demostrado que las correlaciones entre los iones del medio pueden inducir una interacción efectiva de carácter atractivo entre las partículas coloidales [177]. En ciertos casos, esta atracción es capaz de producir estructuras coloidales cristalinas en las que el espaciado entre partículas vecinas próximas es menor que la distancia de separación media calculada a partir de la concentración de partículas [178]. También se ha observado en dispersiones de partículas de poliestireno la formación de estructuras en forma de hueco que no pueden ser explicadas en

base a la teoría DLVO y que sugieren la existencia de fuerzas atractivas entre partículas [179, 180].

La explicación de esta interacción atractiva entre partículas coloidales disueltas en un medio determinado recae en dos puntos fundamentales: la *concentración del electrolito en el medio* y la *concentración de partículas*. Así, según predice la teoría de Debye-Huckel, no es posible que exista interacción atractiva alguna entre dos partículas coloidales de igual carga que se encuentren aisladas. Sin embargo, cuando tenemos un sistema formado por muchas partículas en un medio con una fuerza iónica lo bastante elevada, los contraiones pueden distribuirse en el volumen de forma que se concentren más en algunas zonas que en otras, produciendo una atracción neta entre las partículas. Por tanto, la distribución de los contraiones y las interacciones a muchos cuerpos son las responsables de la aparición de las interacciones atractivas y de la formación de racimos de partículas estables [181, 182].

Otro hecho comprobado experimentalmente es la aparición de potenciales atractivos de largo alcance entre partículas coloidales cuando éstas se encuentran confinadas en ciertas geometrías. Un ejemplo típico lo tenemos en el sistema experimental constituido por partículas aniónicas en el interior de dos placas paralelas de vidrio cargadas negativamente. Debido a la repulsión con las dos placas, las partículas tienden rápidamente a confinarse en el plano intermedio. Una vez confinadas, la interacción con las placas induce una contribución atractiva entre las partículas, incluso a baja fuerza iónica [183, 184, 185].

El caso concreto que nos ocupa es un sistema formado por partículas coloidales aniónicas que se encuentran atrapadas en la interfase aire-agua. Como ya se ha comentado antes, la estabilidad y estructura del látex AMJ2 en la interfase es prácticamente insensible a la fuerza iónica y pH de la subfase acuosa. Ésto demuestra que nuestro sistema no se ve muy influenciado por la concentración de contraiones en la interfase y no podemos interpretar la existencia del mínimo secundario basándonos en la distribución de los contraiones del medio, como ocurre en tres dimensiones. Análogamente, nuestro sistema no está afectado por campos eléctricos externos, por lo que tampoco los efectos de confinamiento parecen ser la explicación de la atracción de largo alcance.

Sin embargo, la dificultad que aparece a la hora de justificar e interpretar

estas fuerzas atractivas no implica que el fenómeno sea falso. De hecho, los resultados expuestos en este capítulo no constituyen la única evidencia experimental de interacciones atractivas entre coloides atrapados en la interfase aire-agua. Uno de los fenómenos más sorprendente observados en este tipo de sistemas es la aparición tanto de huecos como de racimos superficiales de partículas que permanecen separados entre sí [186, 187, 188, 189, 190]. Estas estructuras no pueden justificarse usando las teorías estándar, ni tampoco pueden ser producidas por interacciones monopolo-monopolo y dipolo-dipolo (ya que estas fuerzas son siempre repulsivas entre partículas con el mismo signo de carga).

La explicación todavía no está clara y se han propuesto varios mecanismos. Por un lado, Ruíz-García *et al.* sugieren que el mínimo secundario es producido por una competencia entre fuerzas electrostáticas y fuerzas de London van der Waals [187]. Este argumento no es del todo convincente, ya que también se ha comprobado que cuanto más pequeñas son las partículas, tanto más difícil es generar este tipo de estructuras, que es precisamente lo contrario de lo que se deduce de este modelo teórico². F. Guezzi *et al.* también consiguieron visualizar directamente estas estructuras para partículas de poliestireno de gran tamaño y la bautizaron con el nombre de *meso-estructuras*, debido a que eran metaestables y desaparecían tras varias horas después de la deposición [190]. Explicaron su formación diciendo que, como consecuencia de las turbulencias producidas en el proceso de dispersión inicial de las partículas en la interfase, éstas eran forzadas a aproximarse y caer en el mínimo secundario. Sin embargo, estos autores sugieren que la contribución atractiva se debe a perturbaciones en la concentración de contraiones de la subfase producidas por un efecto similar al que aparece en sistemas confinados.

Recientemente, D. Stamou *et al.* proponen un mecanismo de atracción basado en el mojado no uniforme de las partículas en la interfase [191]. El exceso de área superficial creada por estas distorsiones en el menisco pueden minimizarse cuando dos partículas adyacentes se disponen en una cierta distancia y orientación relativa. La fuerza atractiva que de aquí se deriva alcanza valores sorprendentes: para partículas de $1 \mu\text{m}$, una distancia entre partículas de $2 \mu\text{m}$

²El potencial de interacción de van der Waals es proporcional al radio de la partícula, mientras que cualquier término electrostático lo es a R^4 ; si, por ejemplo, reducimos el radio a la mitad, la repulsión eléctrica disminuirá 8 veces más que la de van der Waals.

y una desviación en el menisco con respecto al perímetro ideal de 50 nm, se encuentran mínimos de potencial con una profundidad del orden de $10^4 k_B T$.

Lo que es obvio es que todavía no está clara la naturaleza y el origen de estas fuerzas atractivas. Como ya se ha comentado arriba, los resultados experimentales presentados en este capítulo no apuntan a una posible influencia de las contracciones del medio, aunque tampoco se puede concluir nada acerca de la naturaleza de estas interacciones. Así, aunque el largo alcance de la barrera repulsiva del potencial deducido mediante el método inverso (véase la figura 6.7) puede explicarse en base al modelo de interacción monopolar propuesto en el capítulo cinco, el mínimo secundario no posee una explicación sencilla. Pese a ello, estamos totalmente convencidos de la existencia de interacciones atractivas. Y esta seguridad está avalada por los resultados experimentales bastante reproducibles obtenidos con el mismo sistema experimental pero bajo distintas condiciones extremas de densidad y/o pH. En concreto, se ha observado que tanto a altas densidades de partículas como en medios muy ácidos, aparecen también estructuras en forma de racimos y huecos. Estas estructuras se pueden visualizar tras la deposición y, al igual que comentan F. Guezzi *et al.*, tienden a desaparecer varias horas después. La figura 6.13 muestra una imagen correspondiente a un experimento realizado con el látex AMJ2 en un medio acuoso a pH=2.5 instantes después de su deposición inicial sobre la interfase. El hecho de que en medios muy ácidos surjan estas estructuras metaestables podría explicarse en base a que en estas condiciones la disociación de los grupos superficiales es bastante menor. Por consiguiente, la repulsión monopolar eléctrica es más baja y las interacciones de largo alcance atractivas se manifiestan con más claridad. Este argumento, sin embargo, sigue sin explicar el origen de dichas fuerzas atractivas. No es el objetivo de esta tesis profundizar en tales estructuras y tan sólo pretendemos señalar la complejidad de las interacciones entre partículas cuando se encuentran atrapadas en la interfase y la gran riqueza de fenómenos que pueden observarse, cuya comprensión en futuros trabajos constituirá sin duda un gran avance en la ciencia coloidal.

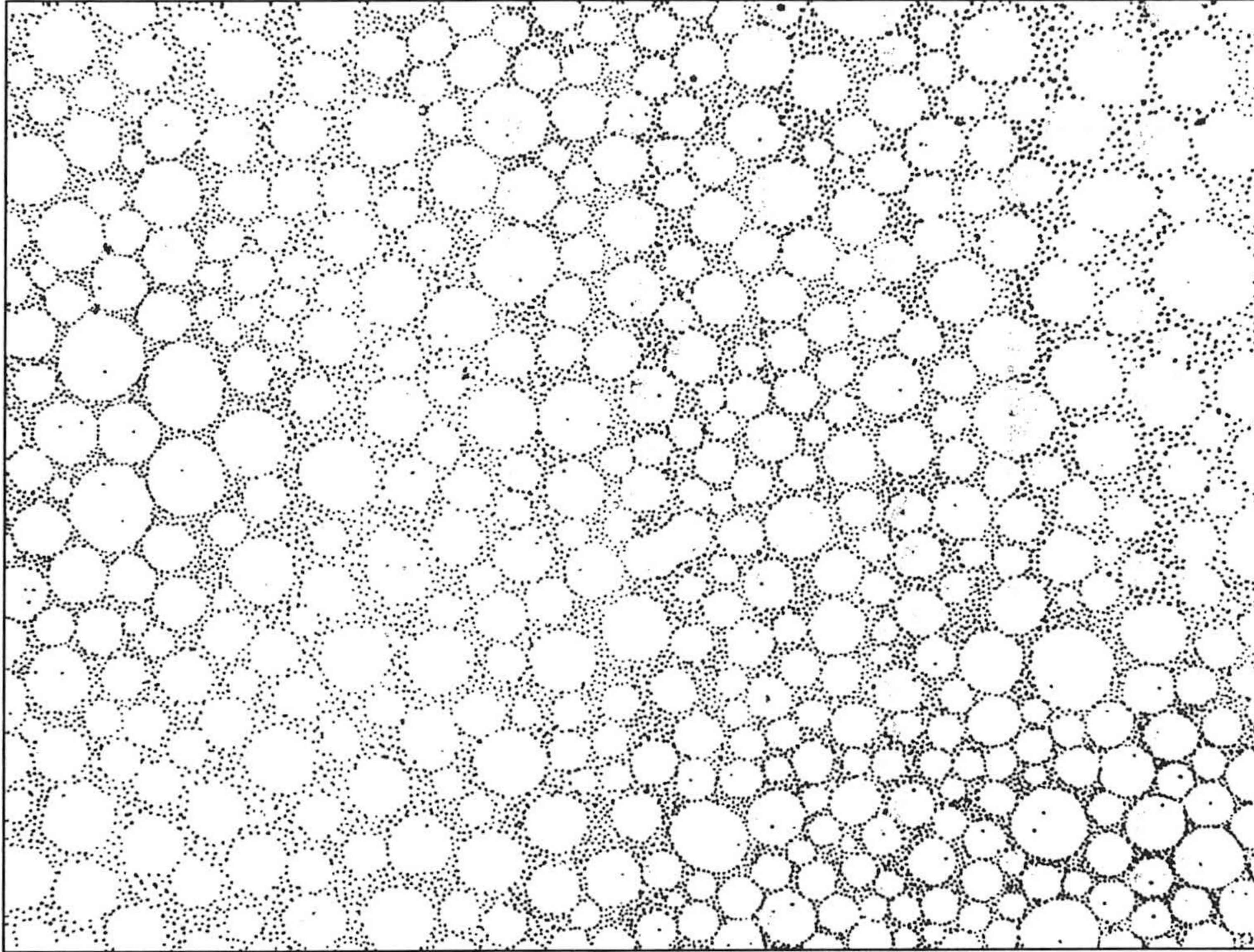


Figura 6.13: Imagen de una dispersión del látex AMJ2 en la interfase aire-agua a pH=2.5. En este caso es perfectamente observable la existencia de huecos en la estructura del sistema.

Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones y resultados más importantes deducidos en esta memoria. Se ha dividido el capítulo en siete apartados. En el primero de ellos se describen brevemente los algoritmos de simulación empleados, y que constituyen la herramienta básica para la posterior interpretación de los experimentos. En el segundo se tratan las propiedades cinéticas y estructurales de los regímenes DLCA y RLCA. En el tercer apartado se resumen las propiedades topológicas de la agregación coloidal, su conexión con los aspectos cinéticos y las correlaciones topológicas a grandes distancias. El cuarto apartado presenta los resultados de las simulaciones DLCA en sistemas densos. En el quinto se expone el kernel de la transición. Finalmente, los apartados sexto y séptimo resumen los resultados experimentales de agregación y estabilidad coloidal, así como los modelos teóricos que justifican estos resultados.

Simulaciones de la agregación

Los métodos de simulación aparecen en el campo de la agregación coloidal como una herramienta imprescindible con la que justificar teóricamente los resultados experimentales. La gran masa de las partículas coloidales respecto a las moléculas del fluido permite utilizar algoritmos de Dinámica Browniana.

El estudio de la agregación se ha referido a dos regímenes bien diferenciados (DLCA y RLCA) y los estadios intermedios. En el régimen DLCA las partículas no interaccionan entre sí y coagulan al primer contacto. Para RLCA, la interacción entre las partículas hace que sólo una pequeña fracción de los choques

produzca coagulación. Si la barrera del potencial repulsivo es de corto alcance, entonces siempre es posible sustituir el efecto de la barrera por una probabilidad de agregación, P . En caso contrario, para mover un determinado agregado es necesario introducir el efecto de la fuerza de interacción. Cuando la interacción es de muy largo alcance, el cálculo de la fuerza neta sobre un agregado requiere también del cálculo de las interacciones con las imágenes periódicas del resto de agregados.

Paralelaente a las simulaciones se ha diseñado un algoritmo para obtener el diagrama de Voronoi asociado a un estado concreto del proceso de agregación. En un diagrama de Voronoi, cada uno de los agregados en la superficie viene representado por una celda, la cual corresponde aproximadamente con la región que ocupa el agregado junto con la región vacía en torno a él. La forma y tamaño de dichas celdas caracteriza topológicamente el proceso de coagulación y permite estudiar la estructura que existe en la disposición de los agregados en la superficie. Todo esto, junto con la información acerca de la cinética y la estructura interna, constituye un análisis más completo del proceso de agregación.

Con el objetivo de integrar la ecuación de Smoluchowski se ha desarrollado un método estocástico de resolución. La ecuación de Smoluchowski es una teoría de campo medio que sólo considera los valores medios del número de agregados de cada especie, lo cual es una limitación bastante importante. Sin embargo, el método estocástico no resuelve dicha ecuación, sino la ecuación maestra asociada. Por tanto, los resultados obtenidos con este procedimiento no sólo incluyen los efectos de los valores medios de las concentraciones, sino también el de las fluctuaciones en las poblaciones de los tamaños de agregado.

Estructura interna de los agregados y cinética de la agregación

Los agregados formados a lo largo de un proceso de coagulación son ramificados y de naturaleza autosimilar. Su estructura interna puede por lo tanto describirse mediante la dimensión fractal, d_f . Los resultados indican que el valor de la dimensión fractal es 1.45 para DLCA y cercano a 1.55 para RLCA en dos dimensiones. La mayor compacidad de los agregados en RLCA es una consecuencia de la mayor interpenetración de los agregados debido a la gran cantidad

de choques necesarios para producir la coagulación.

Las simulaciones indican que tanto DLCA como RLCA presentan el fenómeno de escalado dinámico, en el cual las curvas reescaladas de la distribución de tamaños para diferentes tiempos colapsan en una única curva universal. Es posible distinguir además dos regiones temporales durante el proceso de agregación; la primera de ella (región de pre-escalado) corresponde a los instantes iniciales de la agregación, $t < t_{esc}$; aquí todavía no ha aparecido el carácter fractal de los agregados y no se puede aplicar la teoría de escalado. En la segunda región, $t > t_{esc}$, el sistema de agregados se ha estructurado de forma que el tamaño medio crece según una ley de potencias y la distribución de tamaños manifiesta el fenómeno de escalado dinámico.

Pese a la diferencia existente entre los mecanismos DLCA y RLCA, ambos caen dentro del mismo régimen de agregación: el régimen 2. En este régimen el tamaño medio en número y en peso dependen con el tiempo con la misma ley de potencias y con el mismo exponente cinético a tiempos grandes ($S_n(t) S_w(t) t^z$), y la función de escalado $\phi(s/S_w(t)) \equiv S_w(t)^2 n_s(t)$ posee forma de campana con un máximo para un valor de s no nulo. Las diferencias más importantes entre DLCA y RLCA desde un punto de vista cinético son las siguientes:

1. El exponente z es más bajo en DLCA que en RLCA, pese a que este último régimen sea el más lento. La explicación de este fenómeno nos la da la dimensión fractal: los agregados formados en RLCA poseen mayor dimensión fractal debido a su mayor compacidad. Por lo tanto, tienen un mayor coeficiente de difusión, difundiendo más rápidamente que los agregados formados en DLCA, lo cual a su vez incrementa la velocidad de agregación a tiempos grandes.

2. La distribución de tamaños y la función de escalado en RLCA es más ancha que en DLCA. Esto significa que en RLCA hay una mayor polidispersidad en tamaños (los agregados pequeños tardan más en desaparecer y conviven con los grandes en estadios más avanzados de la agregación) en comparación con el régimen DLCA.

Topología de la agregación

Haciendo uso de la construcción de Voronoi, el sistema de agregados queda reducido a una dispersión de celdas o polígonos irregulares que teselan el plano sin solaparse. El número de lados de una celda, n , representa el número de vecinos próximos al agregado correspondiente, mientras que el área, a , es una medida de la superficie que ocupa el agregado junto con su zona de exclusión.

En general, el escalado dinámico también divide la agregación en dos regiones desde el punto de vista topológico. Antes del escalado se observa una continua ordenación del sistema de celdas, que se traduce en una disminución progresiva de la anchura de la distribución de número de lados, $\mu_2(t)$, y de otras magnitudes como $n_0(t)$, $m(n)$, $A(t)$, etcétera. Cuando la distribución de tamaños empieza a manifestar el escalado dinámico, las propiedades topológicas alcanzan un estado estacionario independiente del tiempo.

En este estado final se cumple tanto la ley de Aboav-Weaire como la ley de Lewis, las cuales son a su vez consecuencia de maximizar la entropía configuracional del sistema de celdas. Esto implica que, *aunque la agregación es un proceso lejos el equilibrio, cuando se alcanza el escalado dinámico se establece un estado topológico estacionario más ordenado y en equilibrio estadístico*. El fenómeno del escalado aparece por tanto como un importante mecanismo de reestructuración topológica, indicando que la cinética y la topología se encuentran íntimamente relacionadas entre sí. Este punto viene apoyado cuando se estudian otras magnitudes topológicas. Así, la variable $\chi(t)$ también crece con la misma ley de potencias que $S_w(t)$ en la región de escalado.

El régimen DLCA produce una mayor ordenación topológica que el RLCA. La explicación recae de nuevo en la mayor polidispersidad en los tamaños de los agregados (y por tanto en el tamaño y forma de las celdas) para el régimen RLCA.

También se han analizado las correlaciones topológicas de largo alcance en el régimen DLCA. Los resultados demuestran que, si bien el proceso de agregación induce una disminución de la proporción de celdas defectuosas y un aumento de las correlaciones entre celdas, estas últimas realmente son débiles y prácticamente despreciables a partir de una distancia topológica de $j = 3$.

Efecto de la concentración de partículas

Se ha estudiado el efecto de la concentración de partículas sobre la dimensión fractal de los agregados, el exponente z y la función de escalado en los procesos de agregación en el régimen DLCA. A muy baja densidad de partículas, la agregación está bien descrita por el kernel Browniano, según el cual $z = \frac{1}{1+1/d_f}$. Sin embargo, este modelo deja de ser válido al aumentar la densidad de partículas, lo cual queda de manifiesto en el cambio tanto de la dimensión fractal como del exponente z .

La dimensión fractal crece con la fracción de superficie según una ley lineal, $d_f = 1,445 + \varphi$, siempre y cuando no estemos cerca del umbral de percolación. Este aumento de la dimensión fractal y en consecuencia de la compacidad de los agregados es debida a que, a alta concentración de partículas, los dos agregados que están a punto de entrar en contacto han sido generados en lugares más cercanos uno del otro, favoreciéndose entonces los choques en zonas más internas de sus estructuras.

Los exponentes cinéticos z y z' , que caracterizan la evolución temporal de $S_w(t)$ y $S_n(t)$ a tiempos grandes, también aumentan con la densidad de partículas según $z \sim z' \sim \varphi^{0,6}$. Este fenómeno demuestra que en sistemas densos el proceso de coagulación está acelerado debido a que el tiempo medio de difusión de los agregados antes de chocar es muy pequeño. Además, a medida que aumenta la concentración inicial de monómeros, va desapareciendo el escalado dinámico y el exponente z está cada vez peor definido como consecuencia de que el sistema está próximo al punto de gelación.

También la función de escalado se ve afectada por la densidad de partículas. Así, al aumentar φ la distribución de vuelve más polidispersa y el colapso de las curvas correspondientes a distintos tiempos es cada vez más pobre.

Desarrollo de un kernel de agregación para la descripción de la transición DLCA-RLCA

Se ha propuesto y desarrollado un modelo para el kernel de la agregación basado en la estimación del tiempo de vida medio de los agregados, el denom-

inado *kernel de la transición*. La distribución de tamaños obtenida con la resolución de la ecuación de Smoluchowski con este kernel ha sido comparada con las simulaciones de la agregación en dos dimensiones para el caso de que las interacciones repulsivas sean de corto alcance y puedan por tanto ser sustituidas por una probabilidad de agregación, P . Con tan sólo un parámetro de ajuste global, b , este modelo teórico ofrece una buena descripción de los límites DLCA y RLCA, así como de los regímenes intermedios, para un intervalo de valores de P que abarca tres órdenes de magnitud.

El kernel de la transición predice, además, la existencia de una tercera región temporal, en la que el proceso de agregación tiende al régimen Browniano, **independientemente del valor de la probabilidad de agregación**. El tiempo crítico al cual tiene lugar este fenómeno, al que hemos llamado *crossover hacia el régimen Browniano*, crece al disminuir P , y sólo puede distinguirse con claridad para los casos de más baja probabilidad. Este resultado apunta a que la región de escalado termina por desaparecer a partir de un cierto tamaño de agregado crítico, n_{cross} , para dar lugar a una nueva región de escalado pero con el exponente cinético correspondiente a DLCA: $z = \frac{1}{1+1/d_f}$.

El *crossover* se ha interpretado en términos del aumento del número medio de choques por encuentro entre agregados grandes, y se ha relacionado con el efecto de las fluctuaciones locales de la densidad de agregados en la superficie a través del tamaño crítico.

Experimentos de agregación coloidal en la interfase aire/disolución acuosa

Se han realizado experimentos de agregación coloidal dispersando las partículas de poliestireno sobre la interfase aire-disolución acuosa. Así, se ha estudiado la estructura interna de los agregados y el comportamiento cinético de la coagulación utilizando para ello la dimensión fractal y el exponente z , respectivamente y bajo distintas condiciones de concentración salina, pH, y en función de la naturaleza de la sal.

En todos los casos, para bajas concentraciones de electrolito la dimensión fractal es próxima a 1.54 y a partir de un determinado valor de fuerza iónica, de-

sciende hasta 1.45. Análogamente, el exponente z aumenta con la fuerza iónica, alcanzando un valor estacionario cercano a 0.6 por encima de una determinada concentración de electrolito, y que coincide aproximadamente con el valor al cual desciende la dimensión fractal: la concentración crítica de coagulación (*C.C.C.*). Se observa que la *C.C.C.* es inversamente proporcional a la valencia del contraión de la sal.

En general, esta concentración es un orden de magnitud superior al caso de suspensiones tridimensionales del mismo sistema coloidal, lo cual indica que en la interfase aparecen fuerzas de interacción repulsivas adicionales a las que predice la teoría DLVO y que estabilizan al sistema.

El comportamiento anfótero del látex empleado hace que la densidad de carga superficial sea, en valor absoluto, mayor a valores de pH extremos. La consecuencia sobre el proceso de coagulación es que el sistema es más inestable a un pH intermedio, mientras que a un pH muy ácido o muy básico el proceso se ralentiza en gran medida, disminuyendo el exponente z y aumentando la dimensión fractal.

La disminución del exponente z al bajar la fuerza iónica no puede ser explicada a partir de los modelos clásicos para el régimen RLCA, que predicen precisamente el efecto opuesto. La explicación de este fenómeno recae en la existencia de fuerzas repulsivas de largo alcance entre partículas. Dichas fuerzas hacen que los agregados grandes interactúen más fuertemente que los pequeños debido a la superposición de las interacciones repulsivas de todas y cada una de las partículas que lo forman y que, por tanto, sean menos reactivos que los pequeños. La consecuencia de este hecho es una disminución del exponente de homogeneidad, λ , y del exponente z .

Dado que la teoría DLVO no es capaz de justificar estas interacciones, se ha propuesto un modelo basado en el anterior trabajo del doctor Francisco Martínez López, y que presupone la existencia de dipolos y monopolos eléctricos en la porción de la partícula que se encuentra en la fase aérea. Las fuerza de interacción entre monopolos y dipolos a través del aire es mucho más intensa que en disolución y confieren una mayor estabilidad al sistema coloidal en la interfase.

La realización de simulaciones del proceso de agregación con el potencial teórico apunta a que:

1. A alta fuerza iónica, todavía existen interacciones repulsivas de carácter dipolar, con una barrera de altura $1 k_B T$.

2. A concentraciones de electrolito por debajo de la *C.C.C.*, el menor número de contraiones del medio hace que una pequeña parte de los grupos superficiales que antes formaban dipolos, ahora se queden en forma monopolar. El aumento de la fracción de monopolos con la disminución de la fuerza iónica es capaz de explicar la disminución del exponente z . Además, la existencia del término monopolar está en coherencia con la dependencia de la *C.C.C.* con la valencia de los contraiones del medio.

Estructura de monocapas coloidales estables

Finalmente, se ha estudiado la estructura que forman las partículas coloidales en la interfase aire-agua cuando la dispersión superficial es estable. Se ha determinado la función de distribución radial, $g(r)$, y a través del método inverso se ha obtenido un potencial de interacción empírico.

Este potencial posee dos características esenciales:

1. Un barrera repulsiva de largo alcance (en torno a 7 veces el diámetro de partícula). Dicha repulsión puede ser explicada recurriendo de nuevo al modelo de interacción monopolar eléctrica entre partículas. En este caso, dado que no hay electrolito en el medio, es de esperar que la repulsión monopolar sea más intensa.

2. Un mínimo secundario a largas distancias. Esta interacción atractiva también parece ser la responsable de la formación de estructuras con huecos o con forma de racimos. La interpretación física de este mínimo todavía no está clara y en la actualidad está siendo motivo de polémica.

Otros experimentos realizados a una concentración de sal de $[KBr]=10^{-3}$ M confirman que la repulsión electrostática de la teoría DLVO no explica por sí sola el largo alcance de las interacciones repulsivas, y que la interacción dipolar no posee un alcance lo suficientemente largo como para explicar las estructuras

observadas. Es, por tanto, necesario incluir un término monopolar en el potencial de interacción.

Bibliografía

- [1] M. Smoluchowski, Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen, *Z. Phys. Chem.* **92** (1917) 1291.
- [2] B. V. Derjaguin, L. D. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Physicochim. URSS* **14** (1941) 733.
- [3] E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, (Elsevier, Amsterdam, 1948)
- [4] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, (W. H. Freeman and Company, 1983).
- [5] R. Aveyard, P. Cooper, P. D. I. Fletcher, C. E. Rutherford, *Langmuir* **9** (1993) 504.
- [6] R. Aveyard, J. H. Clint, Liquid Droplets and Solid Particles at Surfactant Solution Interfaces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 2681.
- [7] R. Aveyard, J. H. Clint, Particle wettability and line tension, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** (1996) 85.
- [8] R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees, Small solid particles and liquid lenses at fluid/fluid interfaces, *Colloid Polym. Sci.* **278** (2000) 155.
- [9] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, P. Meakin, Universal reaction-limited colloidal aggregation, *Phys. Rev. A* **41** (1990) 2005.
- [10] P. Meakin, Simulation of the Kinetics of Aggregation: Fractal and Scaling, *CCA-CAA* **65** (1992) 237.

- [11] M. D. Haw, M. Sievwright, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, Structure and characteristic length scales in cluster-cluster aggregation simulation, *Physica A* **217** (1995) 231–260.
- [12] M. Carpineti, M. Giglio, Spinodal-Type Dynamics in Fractal Aggregation of Colloidal Clusters, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3327.
- [13] M. Carpineti, M. Giglio, V. Degiorgio, Mass conservation and anticorrelation effects in the colloidal aggregation of dense solutions, *Phys. Rev. E* **51** (1995) 590.
- [14] J. C. Earnshaw, D. J. Robinson, Inter-cluster scaling in two-dimensional colloidal aggregation, *Physica A* **214** (1995) 23.
- [15] A. E. González, Search for universality in the computer simulations of reaction-limited colloid aggregation. II. Concentration effects, *J. Phys. A: Math. Gen* **26** (1993) 4215.
- [16] P. Pieranski, Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 569.
- [17] D. J. Robinson, J.C. Earnshaw, Initiation of Aggregation in Colloidal Particle Monolayers, *Langmuir* **9** (1993) 1436.
- [18] J. Stankiewicz, M.A. Cabrerizo-Vílchez, R. Hidalgo-Álvarez, Two-dimensional aggregation of polystyrene latex particles, *Phys. Rev. E* **47** (1993) 2663.
- [19] D. Y. C. Chan, J. D. Henry J. R., L. R. White, The Interaction of Colloidal Particles Collected at Fluid Interfaces, *J. Colloid Interface Sci.* **79** (1981) 410.
- [20] J. C. Earnshaw, Interfacial colloidal particles: an electrostatic trapping mechanism, *J. Phys. D* **19** (1986) 1863.
- [21] D. F. Williams, *Aggregation of Colloidal Particles at the Air-Water Interface*, PhD. Thesis (Univ. Washington, 1991).
- [22] F. Martínez López, *Estructura Fractal de los Agregados Coloidales en 2-D*, Tesis Doctoral (Univ. Granada, 2000).
- [23] P. Meakin, T. Vicsek, F. Family, Dynamic cluster-size distribution in cluster-cluster aggregation: Effects of cluster diffusivity, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 564.

- [24] M. L. Broide, R. J. Cohen, Experimental Evidence of Dynamic Scaling in Colloidal Aggregation, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2026.
- [25] S. R. Forrest, T. A. Witten, Long-range correlations in smoke-particles aggregates, *J. Phys. A* **12** (1979) L109.
- [26] P. Meakin, Formation of Fractals Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1119.
- [27] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, J. Sung, Limits of the Fractal Dimension for Irreversible Kinetic Aggregation of Gold Colloids, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1416.
- [28] D. J. Robinson, J.C. Earnshaw, Experimental study of colloidal aggregation in two dimensions I. Structural aspects, *Phys. Rev. A* **46** (1992) 2045.
- [29] D. J. Robinson, J. C. Earnshaw, Experimental study of colloidal aggregation in two dimensions. II. Kinetic aspects, *Phys. Rev. A* **46** (1992) 2055.
- [30] D. J. Robinson, J. C. Earnshaw, Experimental study of colloidal aggregation in two dimensions. III. Estructural aspects, *Phys. Rev. A* **46** (1992) 2065.
- [31] R. Jullien, The Application of Fractals to Colloidal Aggregation, *CCACAA* **65** (1992) 215.
- [32] R. Jullien, M. Kolb, Hierarchical model for chemically limited cluster-cluster aggregation, *J. Phys. A: Math. Gen.* **17** (1984) L639.
- [33] W. D. Brown, R.C. Ball, Computer simulation of chemically limited aggregation, *J. Phys. A: Math. Gen.* **18** (1985) L517.
- [34] A. E. González, Universality of Colloid Aggregation in the Reaction Limit: The Computer Simulations, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2248.
- [35] Jens Feder, *Fractals*, (Plenum Press, 1989).
- [36] R. J. Creswick, H. A. Farach, C. P. Poole, Jr, *Introduction to Renormalization Group Methods in Physics*, (John Wiley and Sons, Inc., 1992).
- [37] T. G. M. van de Ven, *Colloidal Hydrodynamics*, (Academic Press, 1989).
- [38] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, (World Scientific, 1992).

- [39] K. Kang, S. Redner, Fluctuations effects in Smoluchowski reaction kinetics, *Phys. Rev. A* **30** (1984) 2833.
- [40] R. M. Ziff, E. D. McGrady, P. Meakin, On the validity of Smoluchowski's equation for cluster-cluster aggregation kinetics, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 5269.
- [41] P. G. J. van Dongen, M. H. Ernst, Cluster size distribution in irreversible aggregation at large times, *J. Phys. A: Math. Gen.* **18** (1985) 2779.
- [42] P. G. J. van Dongen, M. H. Ernst, Dynamic Scaling in the Kinetics of Clustering, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1396.
- [43] T. Vicsek, F. Family, Dynamic scaling for aggregation of clusters, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1669
- [44] J. K. G. Dhont, *An Introduction to the Dynamics of Colloids*, (Elsevier, 1996).
- [45] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, (Springer-Verlag, 1997).
- [46] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation. Methods of Solution and Applications*, (Springer-Verlag, 1989).
- [47] A. M. Puertas López, *Agregación en Sistemas Mesoscópicos Controlada por Interacciones Atractivas de Largo Alcance*, Tesis Doctoral (Univ. Granada, 1999).
- [48] A. M. Puertas, J. A. Maroto, A. Fernández-Barbero, F. J. de las Nieves, Particle interactions in colloidal aggregation by Brownian dynamics simulation, *Phys. Rev. E* **59** (1999) 1943.
- [49] A. Marmur, A kinetic theory approach to primary and secondary minimum coagulations and their combination, *J. Colloid Interface Sci.* **72** (1979) 41.
- [50] M. Marder, Soap-bubble growth, *Phys. Rev. A* **36** (1987) 438.
- [51] J. A. Glazier, S. P. Gross, J. Stavans, Dynamics of two-dimensional soap froths, *Phys. Rev. A* **36** (1987) 306.
- [52] J. Stavans, J. A. Glazier, Soap Froth Revisited: Dynamic Scaling in the Two-Dimensional Froth, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1318.
- [53] Joel Stavans, Temporal evolution of two-dimensional drained soap froths, *Phys. Rev. A* **42** (1990) 5049.

- [54] M. Seul, N. Y. Morgan, C. Sire, Domain Coarsening in a Two-Dimensional Binary Mixture: Growth Dynamics and Spatial Correlations, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 2284.
- [55] J. J. Chae, M. Tabor, Dynamics of foams with and without wall rupture, *Phys. Rev. E* **55** (1997) 598.
- [56] J. R. Iglesias, R. M. C. de Almeida, Statistical thermodynamics of a two-dimensional cellular system, *Phys. Rev. A* **43** (1991) 2763.
- [57] B. Levitan, Evolution of Two-Dimensional Soap Froth with a Single Defect, *Phys. Rev. Lett* **72** (1994) 4057.
- [58] A. Abd el Kader, J. C. Earnshaw, Evolution of two-dimensional foam containing a single topological defect: An experimental study, *Phys. Rev. E* **56** (1997) 3251.
- [59] A. Abd el Kader, J. C. Earnshaw, Growth of disorder about point defects in a two-dimensional foam, *Phys. Rev. E* **58** (1998) 760.
- [60] W. Y. Tam, Evolution of a single defect in an ideal two-dimensional hexagonal soap froth, *Phys. Rev. E* **58** (1998) 8032.
- [61] N. Rivier, Statistical crystallography. Structure of random cellular networks, *Phil. Mag. B* **52** (1985) 795.
- [62] J. C. M. Mombach, R. M. C. de Almeida, J. R. Iglesias, Mitosis and growth in biological tissues, *Phys. Rev. E* **48** (1993) 598.
- [63] P. S. Sahni, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, M. P. Anderson, S. A. Safran, Kinetic of ordering in two dimensions. II. Quenched systems, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 2705.
- [64] P. Jedlovsky, Voronoi polyhedra analysis of the local structure of water from ambient to supercritical conditions, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 5975.
- [65] J. O'Rourke, *Computational Geometry in C*, (Cambridge University Press, 1994).
- [66] H. Edelsbrunner, R. Seidel, Voronoi diagrams and arrangements, *Disc. Comp. Geom* **1** (1986) 25.
- [67] N. Rivier, A. Lissowski, On the correlation between sizes and shapes of cells in epithelial mosaics, *J. Phys. A: Math. Gen.* **15** (1982) L143.
- [68] G. Le Caër, R. Delannay, Correlation in topological models of 2D random cellular structures, *J. Phys. A: Math. Gen.* **26** (1993) 3931.

- [69] J. A. Glazier, D. Weaire, The kinetics of cellular patterns, *J. Phys.: Condens Matter* **4** (1992) 1867.
- [70] C. J. Lambert, D. Weaire, Order and disorder in two-dimensional random networks, *Phil. Mag. B* **47** (1983) 445.
- [71] F. T. Lewis, *Anat. Records* **38** (1928) 341.
- [72] M. A. Peshkin, K. J. Strandburg, N. Rivier, Entropic Predictions for Cellular Networks, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1803.
- [73] D. J. Robinson, J. C. Earnshaw, Long Range Order in Two Dimensional Fractal Aggregation, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 715.
- [74] T. Sintes, R. Toral, Dynamical scaling of fractals aggregates in dense colloidal solutions, *Phys. Rev. E* **50** (1994) R3330.
- [75] F. Sciortino, P. Tartaglia, Structure Factor Scaling during Irreversible Cluster-Cluster Aggregation, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 282.
- [76] A. E. González, G. Ramírez-Santiago, Spatial Ordering and Structure Factor Scaling in the Simulations of Colloid Aggregation, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1238.
- [77] A. E. González, G. Ramírez-Santiago, Scaling of the Structure Factor in Fractal Aggregation of Colloids: Computer Simulations, *J. Colloid Interface Sci.* **182** (1996) 254.
- [78] A. E. Gonzalez, Escalamiento y universalidad en la agregación coloidal fractal, *Revista Mexicana de Física* **43** (1997) 257.
- [79] H. Huang, C. Oh, C. M. Sorensen, Structure factor scaling in aggregating systems, *Phys. Rev. E* **57** (1998) 875.
- [80] J. C. Earnshaw, D. J. Robinson, Topological Correlations in Colloidal Aggregation, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3682.
- [81] J. C. Earnshaw, M. B. J. Harrison, D. J. Robinson, Local order in two-dimensional colloidal aggregation, *Phys. Rev. E* **53** (1996) 6155.
- [82] T. Aste, D. Boosé, N. Rivier, From one cell to the whole froth: a dynamical map, *Phys. Rev. E* **53** (1996) 6181.

- [83] T. Aste, K. Y. Szeto, W. Y. Tam, Statistical properties and shell analysis in random cellular structures, *Phys. Rev. E* **54** (1996) 5482.
- [84] M. A. Fortes, P. Pina, Average topological properties of successive neighbours of cells in random networks, *Phil. Mag. B* **67** (1993) 263.
- [85] K. Y. Szeto, W. Y. Tam, Universal topological properties of shells in soap froths, *Phys. Rev. E* **53** (1996) 4213.
- [86] K. Y. Szeto, T. Aste, W. Y. Tam, Topological correlations in soap froths, *Phys. Rev. E* **58** (1998) 2656.
- [87] T. A. Witten, Jr., L. M. Sander, Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1400.
- [88] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, (Springer-Verlag, 1989).
- [89] R. J. Sadus, *Molecular Simulation of Fluids. Theory, Algorithms and Object-Oriented*, (Elsevier Science, 1999).
- [90] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1987.
- [91] B. J. Alder, T. E. Wainwright, Phase transition for a hard sphere system, *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 1208.
- [92] B. J. Alder, T. E. Wainwright, Studies in molecular dynamics. I. General method, *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 459.
- [93] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. Williams, *Particle Deposition and Aggregation. Measurement, Modelling and Simulation*, (Butterworth-Heinemann, 1995).
- [94] K. Binder, D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, (Springer-Verlag, 1992).
- [95] A. E. González, Search for universality in the computer simulations of reaction limited colloid aggregation. I. Sticking probability effects, *Phys. Lett. A* **171** (1992) 293.
- [96] M. Born, Th. von Karman, Über Schwingungen in Raumgittern, *Physik. Z.* **13** (1912) 297.

- [97] A. E. González, Colloid aggregation with short-step diffusion: a more realistic model in the reaction limit, *Phys. Rev. E* **47** (1993) 2923.
- [98] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, (Cambridge University Press, 1995).
- [99] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, (Cambridge University Press, 1995).
- [100] Y.-J. Rhee, J. W. Halley, J. Hautman, A. Rahman, Ewald methods in molecular dynamics for systems of finite extent in one of three dimensions, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 36.
- [101] J. Lekner, Summation of Coulomb fields in computer-simulated disordered systems, *Physica A* **176** (1991) 485.
- [102] D. T. Gillespie, Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions, *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 2340.
- [103] M. Thorn, M. Seesselberg, Dynamic Scaling in Colloidal Aggregation: Comparison of Experimental Data with Results of a Stochastic Simulation, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3622.
- [104] G. Odriozola, *Agregación Reversible de Sistemas Coloidales en Medios Binarios*, Tesis Doctoral (Univ. Granada, 2000).
- [105] M. Carpineti, M. Giglio, Transition from Semioorder to Disorder in the Aggregation of Dense Colloidal Solutions, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3828.
- [106] A. Moncho-Jordá, F. Martínez-López, R. Hidalgo-Álvarez, Simulations of aggregation in 2D. A study of kinetics, structure and topological properties, *Physica A* **282** (2000) 50.
- [107] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, (Oxford University Press, 1987).
- [108] M. Quesada Pérez, *Estructuras en líquidos coloidales: interacción entre partículas y carga efectiva*, Tesis Doctoral (Univ. Granada, 1999).
- [109] S. A. Safran, L. A. Turkevich, Phase Diagrams for Microemulsions, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1930.

- [110] A. J. Armstrong, R. C. Mocklet, W. J. O'Sullivan, Observation of a flocculation to gel-sol scaling crossover in two-dimensional colloidal aggregation, *J. Phys. A: Math. Gen.* **19** (1986) L123.
- [111] Q. Wei, M. Han, C. Zhou, N. Ming, Percolation of two-dimensional attractive coagulated particles, *Phys. Rev. E* **49** (1994) 4167.
- [112] Z. Hórvölgyi, J. H. Fendler, M. Máté, M. Zrínyi, An experimental approach to the determination of two-dimensional gel-point: A film balance study, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **102** (1996) 126.
- [113] A. E. González, F. Martínez-López, A. Moncho-Jordá, R. Hidalgo-Álvarez, Two-Dimensional Colloidal Aggregation: Concentration Effects, *J. Colloid Interface Sci.* ? (2001) ?.
- [114] M. Thorn, M. Seesselberg, Thorn and Seesselberg Reply, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 3778.
- [115] F. Calogero, F. Leyvraz, A new solvable model of aggregation kinetics, *J. Phys. A: Math. Gen.* **32** (1999) 7697.
- [116] R. C. Ball, D. A. Weitz, T. A. Witten, F. Leyvraz, Universal Kinetics in Reaction-Limited Aggregation, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 274.
- [117] A. Schmitt, G. Odriozola, A. Moncho-Jordá, J. Callejas-Fernández, R. Martínez-García, R. Hidalgo-Álvarez, Multiple contact kernel for diffusionlike aggregation, *Phys. Rev. E* **62** (2000) 8335.
- [118] D. Asnaghi, M. Carpineti, M. Giglio, M. Sozzi, Coagulation kinetics and aggregate morphology in the intermediate regimes between diffusion-limited and reaction-limited cluster aggregation, *Phys. Rev. A* **45** (1992) 1018.
- [119] A. Di Biasio, G. Bolle, C. Cametti, P. Codastefano, F. Sciortino, P. Tartaglia, Crossover region in the aggregation of colloids, *Phys. Rev. E* **50** (1994) 1649.
- [120] F. Family, P. Meakin, T. Vicsek, Cluster size distribution in chemically controlled cluster-cluster aggregation, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 4144.
- [121] K. Kang, S. Redner, P. Meakin, F. Leyvraz, Long-time crossover phenomena in coagulation kinetics, *Phys. Rev. A* **33** (1986) 1171.
- [122] P. G. J. van Dongen, Upper Critical Dimension in Irreversible Aggregation, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1281.

- [123] G. Odriozola, A. Moncho-Jordá, A. Schmitt, J. Callejas-Fernández, R. Martínez-García, R. Hidalgo-Álvarez, A probabilistic aggregation kernel for the computer-simulated transition from DLCA to RLCA, *Europhysics Lett.* **53** (2001) 797.
- [124] A. Moncho-Jordá, G. Odriozola, F. Martínez-López, A. Schmitt, R. Hidalgo-Álvarez, The DLCA-RLCA transition arising in 2D-aggregation: simulations and mean field theory, *Euro. Phys. J. E* **5** (2001) 471.
- [125] K. Kang, S. Redner, Scaling Approach for the Kinetics of Recombination Processes, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 955.
- [126] M. Thorn, M. L. Broide, M. Seesselberg, Fluctuations in discrete fragmentation processes studied by stochastic simulations, *Phys. Rev. E* **51** (1995) 4089.
- [127] K. Kang, S. Redner, Fluctuation-dominated kinetics in diffusion-controlled reactions, *Phys. Rev. A* **32** (1985) 435.
- [128] F. Family, P. Meakin, J. M. Deutch, Kinetics of Coagulation with Fragmentation: Scaling Behavior and Fluctuations, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 727.
- [129] L. Peliti, Renormalisation of fluctuations effects in the $A + A \rightarrow A$ reaction, *J. Phys. A: Math. Gen.* **19** (1986) L365.
- [130] P. Meakin, M. H. Ernst, Scaling in Aggregation with Breakup Simulations and Mean-Field Theory, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1988) 2503.
- [131] P. G. J. van Dongen, Fluctuations in Reaction-Diffusion Systems: A New Exactly Soluble Growth Model, *J. Stat. Phys.* **53** (1988) 221.
- [132] P. G. J. van Dongen, Spatial Fluctuations in Reaction-Limited Aggregation, *J. Stat. Phys.* **54** (1989) 221.
- [133] D. F. Williams, J. C. Berg, The Aggregation of Colloidal Particles at the Air-Water Interface, *J. Colloid Interface Sci.* **152** (1992) 218.
- [134] R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees, V. N. Paunov, Compression and Structure of Monolayers of Charged Latex Particles at Air/Water and Octane/Water Interfaces, *Langmuir* **16** (2000) 1969.
- [135] Z. Hórvölgyi, G. Medveczky, M. Zrínyi, Experimental study of the aggregate structures formed in the boundary layer of water-air phases, *Colloids Surf.* **60** (1991) 79.

- [136] Z. Hórvölgyi, G. Medveczky, M. Zrínyi, On the structure formation of hydrophobed particles in the boundary layer of water and octane phases, *Colloid Polym. Sci.* **271** (1993) 396.
- [137] Z. Hórvölgyi, S. Németh, J. H. Fendler, Spreading of hydrophobic silica beads at water-air interfaces, *Colloids and Surfaces A* **71** (1993) 327.
- [138] Z. Hórvölgyi, M. Máté, M. Zrínyi, On the universal growth of two-dimensional aggregates of hydrophobed glass beads formed at the (aqueous solution of electrolyte)-air interfaces, *Colloids and Surfaces A* **84** (1994) 207.
- [139] A. Vincze, R. Fata, M. Zrínyi, Comparison of aggregation of rodlike and spherical particles: A fractal analysis, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 7451.
- [140] A. J. Hurd, The electrostatic interaction between interfacial colloidal particles, *J. Phys. A: Math. Gen.* **18** (1985) L1055.
- [141] F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1584.
- [142] T. Terao, T. Nakayama, Crystallization in quasi-two-dimensional colloidal system at an air-water interface, *Phys. Rev. E* **60** (1999) 7157.
- [143] F. Martínez-López, M. A. Cabrerizo-Vílchez, R. Hidalgo-Álvarez, Colloidal Interaction at the Air-Liquid Interface, *J. Colloid Interface Sci.* **232** (2000) 303.
- [144] J. Sun, T. Stirner, Molecular Dynamics Simulation of the Surface Pressure of Colloidal Monolayers, *Langmuir* **17** (2001) 3103.
- [145] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, (Oxford University Press, 1987).
- [146] D. Bastos, *Caracterización de nuevos coloides poliméricos con diferente funcionalidad: tratamiento térmico y aplicaciones*, (Univ. Granada, 1993).
- [147] J. L. Ortega Vinuesa, *Estabilidad coloidal de interfases estructuradas: aplicación a inmunosensores*, Tesis Doctoral (Univ. Granada, 1995).
- [148] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, (Cambridge University Press, 1991).
- [149] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Second Edition, Academic Press, 1990).
- [150] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, (Second Edition, Academic Press, 1992).

- [151] B. V. Derjaguin, L. D. Landau, *Acta Physicochim URSS* **14** (1941) 633.
- [152] E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, (Elsevier, Amsternam, 1948).
- [153] H. Ohshima, K. Furusawa, *Electical Phenomena at Interfaces*, (Marcel Dekker, Inc., 1998).
- [154] M. P. Lyne, *Electrostatic Interaction between Interfacial Particles*, Tesis Doctoral (Univ. of British, Columbia, 1989).
- [155] D. B. Hough, L. R. White, *Adv. Colloid Interface Sci.* **14** (1980) 3.
- [156] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, (Academic Press, London, 1993).
- [157] J. Gregory, Approximate Expressions for Retarded van der Waals Interaction, *J. Colloid Interface Sci.* **83** (1981) 138.
- [158] J. H. Schenkel, J. A. Kitchener, A test of the Derjaguin-verwey-Overbeek theory with a colloidal suspension, *Trans. Faraday Soc.* **56** (1960) 161.
- [159] A. Vincze, A. Agod, J. Kertész, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi, Aggregation kinetics in two dimensions: Real experients and compututer simulations, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 520.
- [160] J. W. Jansen, C. G. de Kruif, A. Vrij, Attractions in Sterically Stabilized Silica Dispersions III. Second Virial Coefficient as a Function of temperature as Measured by Means of Turbidity, *J. Colloid Interface Sci.* **114** (1986) 492.
- [161] W. Rouw, A. Vrij, C. G. de Kruif, Adhesive Hard-Sphere Colloidal Dispersions III. Stickiness in n-Dodecane and Benzene, *Colloid Surf.* **31** (1988) 299.
- [162] F. Lado, *Phys. Rev. Lett.* **89A** (1982) 196.
- [163] W. Härtl, H. Versmold, U. Wittig, *Mol. Phys.* **50** (1983) 815.
- [164] R. Rajagopalan, Probing Interaction Forces in Colloid Fluids through Static Structural Data: The Inverse Problem, *Langmuir* **8** (1992) 2898.
- [165] M. W. Dharma-wardana, G. C. Aers, Determination of the pair-potential and the ion-electron pseudopotential for aluminium from experimental structure-factor data for liquid aluminium, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 1701.

- [166] G. C. Aers, M. W. Dharma-wardana, Analysis of the structure factor of dense krypton gas: Bridge contributions and many-body effects, *Phys. Rev. A* **29** (1984) 2734.
- [167] G. Kahl, B. Bildstein, Y. Rosenfeld, Structure and thermodynamics of binary liquid mixtures: Universality of the bridge *functional*, *Phys. Rev. E* **54** (1996) 5391.
- [168] E. A. Nieuwenhuis, A. Vrij, Light Scattering of PPMA Latex Particles in Benzene: Structural Effects, *J. Colloid Interface Sci.* **72** (1979) 321.
- [169] M. Quesada-Pérez, J. Callejas-Fernández, R. Hidalgo-Álvarez, Effective interaction potential obtained from experimental structure factors: the inverse problem, *Progr. Colloid Polym. Sci.* (1997) 104.
- [170] L. Reatto, D. Levesque, J. J. Weis Iterative predictor-corrector for extraction of the pair interaction from structural data for dense classical liquids, *Phys. Rev. A* **33** (1986) 3451.
- [171] R. Rajagopalan, K. S. Rao, Interaction forces in charged colloids: Inversion of static structure factors, *Phys. Rev. E* **55** (1997) 4423.
- [172] D. Henderson, E. W. Grundke, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 601.
- [173] L. Verlet, J. J. Weis, Equilibrium Theory of Simple Liquids, *Phys. Rev. A* **5** (1972) 939.
- [174] R. D. Groot, J. P. van der Eerden, N. M. Faber, The direct correlation function in hard sphere fluids, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 2263.
- [175] Y. Rosenfeld, Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid in D dimensions: Structure factors for the hard-disk (D=2) mixtures in simple explicit form, *Phys. Rev. A* **42** (1990) 5978.
- [176] M. Baus, J. L. Colot, Thermodynamics and structure of a fluid of hard rods, disks, spheres, or hyperspheres from rescaled virial expansions, *Phys. Rev. A* **36** (1987) 3912.
- [177] O. Spalla, L. Belloni, Long Range Electrostatic Attraction between Neutral Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 2515.

- [178] N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, T. Hashimoto, M. Fujimura, Y. Hiragi, Ordered Structure in Dilute Solutions of Ionic Biopolymers. 2. Small-Angle X-ray Scattering Study of Sodium Polyacrylate Solution, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7901.
- [179] K. Ito, H. Yoshida, N. Ise, Void Structure in Colloidal Dispersions, *Science* **263** (1994) 66.
- [180] N. Ise, Long Range Electrostatic Attraction between Macroions Mediated by Oppositely Charged Counterions: Experimental Supports, Past and Present, *Phys. Chem.* **100** (1996) 841.
- [181] X. Chu, D. T. Wasan, Attractive Interaction between Similarly Charged Colloidal Particles, *J. Colloid Interface Sci.* **184** (1996) 268.
- [182] K. S. Schmitz, A Many-Bodied Interpretation of the Attraction between Macroions of Like Charge: Juxtaposition of Potential Fields, *Langmuir* **13** (1997) 5849.
- [183] G. M. Kepler, S. Fraden, Attractive Potential between Confined Colloids at Low Ionic Strength, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 356.
- [184] M. D. Carbajal-Tinoco, F. Castro-Román, J. L. Arauz-Lara, Static properties of confined colloidal suspensions, *Phys. Rev. E* **53** (1996) 3745.
- [185] J. C. Crocker, D. Grier, When Like Charges Attract: The Effects of Geometrical Confinement on Long-Range Colloidal Interactions, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 1897.
- [186] G. Y. Onoda, Direct Observation of Two-Dimensional, Dynamical Clustering and Ordering with Colloids, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 226.
- [187] J. Ruíz-García, R. Gámez-Corrales, B. I. Ivlev, Foam and cluster structure formation by latex particles at the air/water interface, *Physica A* **236** (1997) 97.
- [188] J. Ruíz-García, B. I. Ivlev, Formation of colloidal clusters and chains at the air/water interface, *Molecular Phys.* **95** (1998) 371.
- [189] J. Ruíz-García, R. Gámez-Corrales, B. I. Ivlev, Formation of two-dimensional colloidal voids, soap froths, and clusters, *Phys. Rev. E* **58** (1998) 660.
- [190] F. Guezzi, J. C. Earnshaw, Formation of meso-structures in colloidal monolayers, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) L517.

- [191] D. Stamou, C. Duschl, D. Johannsmann, Long-range attraction between colloidal spheres at the air-water interface: The consequence of an irregular meniscus, *Phys. Rev. E* **62** (2000) 5263.