

**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados  
del  
Instituto Politécnico Nacional**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Reología de ferrofluidos coloidales**

**Tesis que presenta**

**Luis David Ávalos González**

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: **Dr. Martín Hernández Contreras**

Ciudad de México

Junio, 2023



# Agradecimientos

Quiero dedicar esta tesis a mis padres Martha y José Luis, y hermanos Carlos y Sebastián por todo su apoyo incondicional durante mis estudios. Este logro no hubiera sido posible sin ellos. Quiero agradecer a mis compañeros y amigos con quienes siempre está abierta la discusión libre de ideas, indispensable para realizar un trabajo como este. Especialmente, quiero agradecer a Karla por apoyarme en las correcciones de organización y redacción para lograr que este texto sea lo más claro posible.

También quiero agradecer al Dr. Martín Hernández Contreras por su orientación durante el desarrollo de este proyecto. Finalmente, quiero agradecer a CONAHCYT por la beca de posgrado que me permitió llevar a cabo mis estudios de maestría.



# Resumen

Presentamos una derivación del coeficiente de autodifusión y la viscosidad a tiempos largos para disoluciones de partículas que interactúan entre sí. Además, mostramos que dichas propiedades pueden ser determinadas a partir del factor de estructura estático de la disolución.

Sin embargo, las observaciones de ferrofluidos reportan el factor de estructura estático solamente hasta el primer pico, que corresponde a vectores de onda dispersados de magnitud pequeña. Esto lleva a un cálculo impreciso de las propiedades de transporte.

Para resolver este problema utilizamos la ecuación de Ornstein-Zernike en conjunto con la relación de cerradura *rescaled mean spherical approximation (RM-SA)*. Estas ecuaciones nos permiten obtener el factor de estructura que ajuste a las observaciones experimentales de varios ferrofluidos iónicos a bajos números de onda. Lo que es más, también obtenemos su valor para números de onda mayores, garantizando así, una mejor precisión en el cálculo de las propiedades reológicas.



# Abstract

We derive the longtime self-diffusion coefficient and viscosity for interacting particles solutions. Also, we show these properties can be determined from the solution's static structure factor.

However, ferrofluids' observations provide only the prominent static structure factor peak, which corresponds to low scattered wave vector. As a consequence, calculation of the transport properties is imprecise.

We overcome this difficulty by making use of the Ornstein-Zernike equation along with the *rescaled mean spherical approximation (RMSA)* closure relation. These equations allow us to find the structure factor in agreement with the experimental observations of several ionic ferrofluids at low wave numbers. In addition, we also receive its value at higher wave numbers, getting this way, a better prediction in the calculation of the rheological properties.



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>I</b>
<b>Resumen</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>Índice general</b>	<b>VII</b>
<b>Introducción</b>	<b>IX</b>
<b>1. Conceptos generales sobre difusión</b>	<b>1</b>
1.1. Ecuaciones de movimiento . . . . .	2
1.2. Coeficiente de Difusión para tiempos largos . . . . .	8
<b>2. Rescaled Mean Spherical Approximation (RMSA)</b>	<b>11</b>
2.1. Potencial de macroiones . . . . .	12
2.2. Cerradura RMSA . . . . .	13
2.3. Pruebas del método . . . . .	16
<b>3. Resultados</b>	<b>25</b>

3.1. Ferrofluido ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$ . . . . .	27
3.2. Partículas de maghemita $\gamma - Fe_2O_3$ . . . . .	30
3.3. Más partículas de maghemita $\gamma - Fe_2O_3$ . . . . .	32
<b>Conclusión</b>	<b>35</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>37</b>

# Introducción

Los ferrofluidos consisten en partículas de tamaño nanométrico principalmente compuestas por hierro y sus óxidos como la magnetita ( $Fe_3O_4$ ) o la maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ), dispersadas en un solvente como agua, etilenglicol, alcohol, parafina líquida, aceites o mezclas de dos o más de estos fluidos base [1, 2, 3]. El estudio experimental de estas disoluciones ha sido ampliamente documentado hasta el día de hoy, desde que fueron por primera vez sintetizados a comienzos de los 1960's [4].

Son ampliamente utilizados para el sellado magnético, altavoces dinámicos, hardware de computadora, empaquetamiento electrónico, en la industria aeroespacial y en bioingeniería [5]. Las nanopartículas magnéticas de los fluidos del cuerpo (sangre, fluido linfático, etc.) también puede ser usados para llevar fármacos a las sitios específicamente afectados e inducir hipertermia [6].

Las nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPIONs por su siglas en inglés), pueden ser funcionalizadas para llegar específicamente a células tumorales [7] y confeccionadas del tamaño apropiado para acumularse en órganos específicos y tejidos blandos [8]. El contraste por resonancia magnética (MRI) es significativamente mejorado por las SPIONs en comparación contra la agentes de contraste paramagnéticos tradicionales (gadolinio y manganeso), así que las

enfermedades pueden ser detectadas en una etapa más temprana [9].

La estabilidad de los ferrofluidos depende principalmente del balance entre las interacciones repulsivas y atractivas. Las repulsivas incluyen la interacción al contacto entre las moléculas, modelada por un potencial de esferas duras, interacciones electrostáticas entre partículas cargadas con el mismo signo, las cuales son de largo alcance en el caso de los ferrofluidos iónicos y, en el caso de los ferrofluidos surfactados, existen fuerzas de repulsión estéricas cuya naturaleza es de corto alcance. Las interacciones atractivas entre las partículas magnéticas del ferrofluido, básicamente consisten en interacciones de van der Waals-London y atracción dipolo-dipolo y son estas las responsables de que las partículas tiendan a aglomerarse y formar cúmulos.

Con el fin de evitar la aglomeración de ferrofluidos, estos deben ser recubiertos con alguna capa, ya que las interacciones atractivas son de corto alcance. Según la capa que los recubra, los ferrofluidos se pueden clasificar en *surfactados*, si están recubiertos por una molécula surfactante o *iónicos*, si los rodea una coraza eléctrica. Algunos ejemplos de ferrofluidos surfactados son la magnetita  $Fe_3O_4$  recubierta por agentes surfactantes como ácido oléico, oleato de sodio y polietilenglicol. Si las partículas son dispersadas en un medio no polar, como el aceite, se requiere una capa de surfactante para formar una capa hidrofóbica externa. Por otro lado, si las partículas son dispersadas en un medio polar, como el agua, se requiere una doble capa de surfactantes para formar una capa hidrofílica alrededor de ellas [5].

En el caso de los ferrofluidos iónicos, las nanopartículas son eléctricamente cargadas para mantener el sistema coloidal estable. Se usan usualmente partículas compuestas de maghemita  $\gamma - Fe_2O_3$  o diferentes ferritas como  $MnFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ , entre otras, disueltas en agua con un  $pH$  que puede variar entre 2 y 12, dependiendo del signo de las partículas cargadas. Los ferrofluidos

---

iónicos ácidos ( $pH < 7$ ) tienen partículas cargadas positivamente mientras que los ferrofluidos iónicos alcalinos ( $pH > 7$ ) tienen partículas cargadas negativamente.

A pesar de que el estudio de ferrofluidos ha sido ampliamente documentado [10], modelar su viscosidad y propiedades de transporte de la autodifusión aun no ha alcanzado el mismo nivel de comprensión. Las mediciones del coeficiente de autodifusión son desconocidas frente a diversas condiciones termodinámicas para las propiedades del solvente.

En este proyecto propusimos un modelo estocástico para determinar el coeficiente de autodifusión y la viscosidad de ferrofluidos iónicos monodispersos esféricos despreciando la interacción dipolar. Para ello, en el [capítulo 1](#) hacemos uso de la ecuación de Langevin para una partícula trazadora, en conjunto con la ecuación linearizada de difusión para así determinar una relación para el coeficiente de autodifusión a tiempos largos  $D$  (ver [ecuación \(1.35\)](#)) que solo depende del conocimiento del factor de estructura de la disolución. Posteriormente, en el [capítulo 2](#), hicimos uso de la ecuación de Ornstein-Zernike en conjunto con la relación de cerradura *rescaled mean spherical approximation (RMSA)* para determinar dicho factor de estructura de manera que se pueda ajustar a mediciones experimentales y proporcionar su valor para números de onda grandes, ya que los experimentos convencionales no los reportan y es necesario para la correcta determinación de  $D$  en nuestro modelo. Finalmente, para el [capítulo 3](#) tomamos algunas mediciones reportadas del factor de estructura de varios ferrofluidos sometidos a diferentes condiciones termodinámicas y construimos nuestro ajuste numérico para el factor de estructura que posteriormente utilizamos para estimar el coeficiente de autodifusión y la viscosidad de esos ferrofluidos.



# 1

## Conceptos generales sobre difusión

En este primer capítulo abordaremos la derivación teórica del coeficiente de autodifusión para una disolución de partículas trazadoras que pueden interactuar entre ellas. Partiremos de la ecuación de Langevin, la cual involucra un término de interacción que requiere conocer la distribución de partículas a cualquier tiempo. Para resolver este problema, emplearemos la ecuación de difusión y haremos una aproximación lineal en la densidad alrededor de su valor de equilibrio, de donde extraemos su solución para introducirla en la ecuación de movimiento.

Al hacer esto, encontraremos una corrección para el coeficiente de fricción que nos llevará a la determinación del coeficiente de autodifusión a tiempos largos.

## 1.1. Ecuaciones de movimiento

La ecuación de movimiento para una partícula coloidal arbitraria que llamaremos trazadora, desde el sistema de referencia fijo (LAB), es de la forma de una ecuación de Langevin, es decir, involucra una fuerza de fricción debido al solvente  $-\zeta^s \mathbf{v}$ , la fuerza debido al impacto con otras moléculas del solvente  $\mathbf{f}^s(t)$  y la interacción directa con otras partículas coloidales dada por el potencial de interacción  $\mathcal{U}(r)$ ,

$$m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\zeta^s \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}^s(t) + \int d\mathbf{r} [\nabla \mathcal{U}(r)] n(\mathbf{r}; t), \quad (1.1)$$

donde  $\nabla = (\partial_x, \partial_y, \partial_z)$  es el operador gradiente y  $n(\mathbf{r}; t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))$  es la concentración local de partículas alrededor de la trazadora. A partir de la definición de la concentración podemos derivar una ecuación de difusión que debe satisfacer. Tomando la derivada parcial con respecto al tiempo de  $n(\mathbf{r}; t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\mathbf{r}; t)}{\partial t} &= \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial t} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \\ &= \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i(t) \cdot \nabla_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \\ &= -\nabla \cdot \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)), \end{aligned} \quad (1.2)$$

donde hemos usado la identidad vectorial  $\nabla_i f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = -\nabla f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ . Identificando a la densidad de corriente de partículas  $\mathbf{J}(\mathbf{r}; t) = \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))$ , la

## 1.1. ECUACIONES DE MOVIMIENTO

---

concentración  $n(\mathbf{r}; t)$  satisface la ecuación de conservación de número de partículas

$$\left(\frac{\partial n(\mathbf{r}; t)}{\partial t}\right)_{dif} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}; t), \quad (1.3)$$

La ecuación anterior representa la variación en el tiempo de la concentración local alrededor de la trazadora debido a procesos difusivos, sin embargo, ésta también puede variar por el movimiento de la misma trazadora, aún si la configuración del resto de partículas coloidales no cambia, esto es

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial n(\mathbf{r}; t)}{\partial t}\right)_{dif} + \left(\frac{\partial n(\mathbf{r}; t)}{\partial t}\right)_{traz}. \quad (1.4)$$

Para encontrar esta variación de la concentración consideremos que a un instante de tiempo  $t + \Delta t$ , la trazadora se ha movido a una nueva posición  $\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}$ , modificando así la concentración de partículas a su alrededor

$$n(\mathbf{r}; t + \Delta t) = n(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}; t). \quad (1.5)$$

Expandiendo a primer orden en  $\Delta \mathbf{r}$ ,

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}; t + \Delta t) &= n(\mathbf{r}; t) + \Delta \mathbf{r} \cdot \nabla n(\mathbf{r}; t) \\ &= n(\mathbf{r}; t) + \frac{\Delta \mathbf{r}}{\Delta t} \cdot \nabla n(\mathbf{r}; t) \Delta t, \end{aligned} \quad (1.6)$$

de donde es fácil notar que al tomar el límite infinitesimal para variaciones  $\Delta t$ , encontraremos que

$$\left(\frac{\partial n(\mathbf{r}; t)}{\partial t}\right)_{traz} = \mathbf{v}(t) \cdot \nabla n(\mathbf{r}; t). \quad (1.7)$$

Luego, tendremos que la variación total de la concentración en el tiempo, desde el sistema de referencia con origen en el centro de masa de la trazadora, puede

escribirse como

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}; t) + \mathbf{v}(t) \cdot \nabla n(\mathbf{r}; t). \quad (1.8)$$

Una mirada cuidadosa a la definición de  $\mathbf{J}(\mathbf{r}; t)$  nos permite identificar que es proporcional a la velocidad promedio de las partículas  $\mathbf{V}(\mathbf{r}; t)$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}; t) = \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) = n(\mathbf{r}; t) \mathbf{V}(\mathbf{r}; t) \quad (1.9)$$

Suponiendo que las partículas están sujetas a una fuerza dada por el potencial electroquímico  $\mu(\mathbf{r}; n(\mathbf{r}; t))$ , la velocidad promedio alcanza un valor estacionario a tiempos largos  $\zeta^s \mathbf{V} = -\nabla \mu$ , o bien en términos del coeficiente de difusión  $\mathcal{D}^s = k_B T (\zeta^s)^{-1}$ ,

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}; t) = -\mathcal{D}^s \nabla \beta \mu(\mathbf{r}; n(\mathbf{r}; t)), \quad (1.10)$$

con  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Luego, la densidad de corriente será  $\mathbf{J}(\mathbf{r}; t) = -n(\mathbf{r}; t) \mathcal{D}^s \nabla \beta \mu$ . Introduciendo esta relación para  $\mathbf{J}(\mathbf{r}; t)$  en la ecuación [ecuación \(1.8\)](#), tenemos

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = \mathbf{v}(t) \cdot \nabla n(\mathbf{r}; t) + \nabla \cdot [n(\mathbf{r}; t) \mathcal{D}^s \nabla \beta \mu(\mathbf{r}; n(\mathbf{r}; t))] \quad (1.11)$$

A fin de poder encontrar una solución para la concentración local, nos enfocaremos en aproximar la [ecuación \(1.11\)](#) a orden lineal, esto es, las fluctuaciones térmicas de la concentración,  $\delta n(\mathbf{r}; t) = n(\mathbf{r}; t) - n^{eq}(\mathbf{r})$ , alrededor de su valor estacionario,  $n^{eq}(\mathbf{r}) = \langle n(\mathbf{r}; t) \rangle$ . Nótese que el valor esperado de las fluctuaciones es cero,  $\langle \delta n(\mathbf{r}; t) \rangle = 0$ . La dependencia más general del potencial electroquímico puede ser escrito como

$$\beta \mu(\mathbf{r}; n) = \beta \mu^{in}(\mathbf{r}; t) + \beta \phi(\mathbf{r}), \quad (1.12)$$

## 1.1. ECUACIONES DE MOVIMIENTO

---

donde  $\phi(\mathbf{r})$  es un potencial externo al sistema que actúa sobre las partículas, que en nuestro caso no estamos considerando, por otro lado  $\beta\mu^{in}$  es el potencial químico intrínseco y puede ser escrito como:

$$\beta\mu^{in}(\mathbf{r}; n) = \beta\mu^0(\beta) + \ln n(\mathbf{r}; t) - c^{(1)}(\mathbf{r}; n). \quad (1.13)$$

Aquí, los primeros dos términos son las contribuciones ideales a  $\beta\mu^{in}$  y  $-c^{(1)}(\mathbf{r}; n)$  es la contribución debido a las interacciones entre las partículas (aquí viene contenida la información del potencial de interacción a pares  $\mathcal{U}(r)$ ). El potencial electroquímico al ser evaluado en  $\langle n(\mathbf{r}; t) \rangle = n^{eq}(\mathbf{r})$  debe ser independiente de  $\mathbf{r}$  y de  $t$ , es decir

$$\beta\mu(\mathbf{r}, n^{eq}) = \beta\mu^0(\beta) + \ln n^{eq}(\mathbf{r}) - c^{(1)}(\mathbf{r}; n^{eq}) + \beta\phi(\mathbf{r}) = \beta\mu^{eq}. \quad (1.14)$$

A partir de la [ecuación \(1.11\)](#) podemos encontrar una relación linearizada para las fluctuaciones de la concentración sustituyendo  $n(\mathbf{r}; t) = n^{eq}(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}; t)$  y  $\beta\mu(\mathbf{r}; n) = \beta\mu^{eq} + \delta\beta\mu(\mathbf{r}; n)$  y despreciando términos cuadráticos en las variables  $\delta n(\mathbf{r}; t)$  y  $\mathbf{v}(t)$

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = \mathbf{v}(t) \cdot \nabla n^{eq}(\mathbf{r}) + \nabla \cdot [n^{eq}(\mathbf{r}) \mathcal{D}^s \nabla \delta\beta\mu] + g(t), \quad (1.15)$$

donde  $g(t)$  es un proceso estocástico que se añade para representar los flujos difusivos aleatorios. La mecánica estadística de líquidos lleva a una expresión para la derivada  $\nabla \delta\beta\mu(\mathbf{r}; n)$  en términos de la función de distribución siguiendo la versión funcional de la regla de la cadena.

$$\nabla \delta\beta\mu = \nabla \int d\mathbf{r}' \left( \frac{\delta\beta\mu(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r}')} \right)_{n=n^{eq}} \delta n(\mathbf{r}'; t) = \nabla \int d\mathbf{r}' \sigma^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}'; t). \quad (1.16)$$

Aquí,  $\sigma^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  representa la inversa de la función de correlación estática de la teoría de líquidos,  $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , la cual se define como el operador tal que

$$\int d\mathbf{r}'' \left( \frac{\delta\beta\mu(\mathbf{r}', n(\mathbf{r}''))}{\delta n(\mathbf{r}'')} \right)_{n=n^{eq}} \sigma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.17)$$

y se puede demostrar que es equivalente a  $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \delta n(\mathbf{r}, 0) \delta n(\mathbf{r}', 0) \rangle$  (ver [11]). Sustituyendo en la ecuación (1.15), nos lleva a

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = \mathbf{v}(t) \cdot \nabla n^{eq}(\mathbf{r}) + \nabla \cdot [n^{eq}(\mathbf{r}) \mathcal{D}^s \nabla \int d\mathbf{r}' \sigma^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}'; t)] + g(t), \quad (1.18)$$

A fin de compactar la notación, definimos el operador  $L^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  tal que

$$\int d\mathbf{r}' L^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') = \nabla \cdot [n^{eq}(\mathbf{r}) \mathcal{D}^s \nabla f(\mathbf{r})] \quad (1.19)$$

y el producto interno entre operadores y funciones con el símbolo  $\circ$

$$A \circ B = \int d\mathbf{r} A(\mathbf{r}) B(\mathbf{r}) \quad (1.20)$$

de tal manera que podemos reescribir la ecuación (1.18)

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = L^0 \circ \sigma^{-1} \circ \delta n(\mathbf{r}; t) + \mathbf{v}(t) \cdot \nabla n^{eq}(\mathbf{r}) + g(t). \quad (1.21)$$

En su forma más general, el operador de Onsager  $L^0$  puede depender del tiempo, haciendo necesario incluir esta dependencia en la ecuación de difusión

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = \int_0^t dt' L(t-t') \circ \sigma^{-1} \circ \delta n(\mathbf{r}, t') + \mathbf{v}(t) \cdot \nabla n^{eq}(\mathbf{r}) + g(t) \quad (1.22)$$

y haciendo que  $g(t)$  ya no necesariamente sea un ruido gaussiano pero sí debe satisfacer las condiciones de que  $\langle g(t) \rangle = 0$  y  $\langle g(t)g(0) \rangle = L(t)$ . En la aproximación

## 1.1. ECUACIONES DE MOVIMIENTO

---

de Fick,  $g(t)$  es gaussiano y  $L(t) = L^0 2\delta(t)$ . La ecuación (1.22) es la versión linealizada de la ecuación de difusión que nos proponíamos encontrar. Ahora bien, para resolverla requerimos encontrar una solución particular que tome los términos inhomogéneos y para ello hacemos uso de la función de Green, o propagador,  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$  que satisface la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \int_0^t dt' L(t-t') \circ \sigma^{-1} \circ \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t'), \quad (1.23)$$

con condición inicial  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t=0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . La función  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$  expresada en el espacio recíproco,  $\chi(\mathbf{k}; t)$  está relacionada con el factor de dispersión intermedia  $F(\mathbf{k}; t)$  definida por la ecuación

$$F(\mathbf{k}; t) = \frac{1}{N} \langle \delta n(\mathbf{k}; t) \delta n(\mathbf{k}; 0) \rangle = \frac{1}{\rho} \chi(\mathbf{k}; t) \sigma(\mathbf{k}), \quad (1.24)$$

siendo su valor inicial, el factor de estructura del coloide  $F(\mathbf{k}; t=0) = S(\mathbf{k})$ . En el artículo de la referencia [12] se da su forma explícita como:

$$F(\mathbf{k}; t) = S(\mathbf{k}) \exp \left[ -k^2 \mathcal{D}^s t \left( \mu_T + \frac{1}{S(\mathbf{k})} \right) \right], \quad (1.25)$$

donde,  $\mu_T = \mathcal{D}/\mathcal{D}^s$ ,  $\mathcal{D}$  es el coeficiente de autodifusión de la trazadora que derivaremos más abajo, y  $\mathcal{D}^s = k_B T / \zeta^s$  es su coeficiente de difusión a tiempos cortos. La solución para la ecuación de difusión generalizada, ecuación (1.22), será entonces:

$$\begin{aligned} \delta n(\mathbf{r}; t) = \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \circ \delta n(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; 0) + \int_0^t dt' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t-t') \circ \mathbf{v}(t') \cdot \nabla n^{eq}(\mathbf{r}') \\ + \int_0^t dt' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t-t') \circ g(t'). \end{aligned} \quad (1.26)$$

## 1.2. Coeficiente de Difusión para tiempos largos

Volvamos por un momento a la ecuación de Langevin para el movimiento de la trazadora, [ecuación \(1.1\)](#). Recordemos que  $n(\mathbf{r}; t) = n^{eq}(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}; t)$  y notemos que

$$\int d\mathbf{r} [\nabla \mathcal{U}(r)] n^{eq}(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.27)$$

ya que en equilibrio todas las fuerzas de interacción se encuentran balanceadas. Entonces la ecuación de Langevin resultará en

$$m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\zeta^s \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}^s(t) + \int d\mathbf{r} [\nabla \mathcal{U}(r)] \delta n(\mathbf{r}; t) \quad (1.28)$$

Ya que tenemos nuestra solución para  $\delta n(\mathbf{r}; t)$ , podemos sustituirla en la [ecuación \(1.28\)](#)

$$\begin{aligned} m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} &= -\zeta^s \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}^s(t) + \int d\mathbf{r} [\nabla \mathcal{U}(r)] \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \circ \delta n(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; 0) \\ &\quad + \int d\mathbf{r} [\nabla \mathcal{U}(r)] \int_0^t dt' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') \circ \mathbf{v}(t') \cdot \nabla n^{eq}(\mathbf{r}') \\ &\quad + \int d\mathbf{r} [\nabla \mathcal{U}(r)] \int_0^t dt' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') \circ g(t'). \end{aligned} \quad (1.29)$$

Reordenando los términos podemos compactar la ecuación

$$m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\zeta^s \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}^s(t) + \mathbf{F}^{int}(t) - \int_0^t dt' \Delta\zeta(t - t') \circ \mathbf{v}(t'), \quad (1.30)$$

donde hemos definido el operador

$$\Delta\zeta(t - t') = - \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\nabla \mathcal{U}(r)] \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') \nabla n^{eq}(\mathbf{r}'). \quad (1.31)$$

## 1.2. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA TIEMPOS LARGOS

---

y la fuerza fluctuante  $\mathbf{F}^{int}(t)$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{int}(t) &= \int d\mathbf{r} [\nabla \mathcal{U}(r)] \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \circ \delta n(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; 0) \\ &+ \int d\mathbf{r} [\nabla \mathcal{U}(r)] \int_0^t dt' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') \circ g(t'). \end{aligned} \quad (1.32)$$

Para determinar en el régimen de tiempos largos difusivo la contribución al coeficiente de fricción, debido a interacciones entre las partículas coloidales es necesario tomar 1/3 de la traza del operador  $\Delta\zeta(t)$  e integrarlo en el tiempo, esto es

$$\Delta\zeta = \frac{1}{3} \text{tr} \left( \int_0^\infty dt \Delta\zeta(t) \right) \quad (1.33)$$

dando como resultado

$$\frac{\Delta\zeta}{\zeta^s} = \frac{1}{36\pi\phi} \int_0^\infty dx \frac{x^2(S(x) - 1)^2}{(S(x)\mu_T + 1)}, \quad (1.34)$$

donde,  $\phi$  es la fracción de volumen,  $\mu_T = \mathcal{D}/\mathcal{D}^s$  y  $\mathcal{D}^s = k_B T/\zeta^s$ . Ya que hemos determinado la  $\zeta_{total} = \zeta^s + \Delta\zeta$ , podemos dar una expresión para el coeficiente de autodifusión

$$\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}^s} = \left[ 1 + \frac{1}{36\pi\phi} \int_0^\infty dx \frac{x^2(S(x) - 1)^2}{(S(x)\mu_T + 1)} \right]^{-1}. \quad (1.35)$$

En la práctica  $\mathcal{D}/\mathcal{D}^s$  se puede calcular por evaluaciones iteradas. En cuanto al coeficiente de fricción para tiempos cortos  $\zeta^s$  se puede obtener un valor aproximado a partir de la función de correlación a pares de Carnahan-Starling  $g(\phi) = (1 - 0.5\phi)/(1 + \phi)^3$  con la relación  $\zeta^s = \zeta^0 g(\phi)$  [13]. También se puede determinar experimentalmente, en algunos casos, el cociente  $\mathcal{D}^s/\mathcal{D}^0$ , como muestran en la referencia [14] para partículas de poliestireno. Para una concentración muy diluida,  $\zeta^s \approx \zeta^0 = 3\pi\eta_{sol}d$ , adquiere la forma de la fricción de una partícula de diámetro

$d$ , inmersa en un medio homogéneo de viscosidad  $\eta_{sol}$ , es decir, en difusión libre. Para nuestro caso de estudio, ferrofluidos esféricos, se muestra en la referencia [12] que la viscosidad es proporcional al coeficiente de fricción total para la trazadora y adquiere una simple expresión:

$$\eta = \frac{\zeta^0 + \Delta\zeta}{3\pi d} = \eta_{sol} \frac{D_0}{D} = \frac{\eta_{sol}}{\left(\frac{D}{D_s}\right) \left(\frac{D_s}{D_0}\right)} \quad (1.36)$$

Como vemos, solo se requiere el conocimiento del factor de estructura  $S(x)$  de la disolución que puede ser dado por datos experimentales [15, 16, 17] o, como veremos en el siguiente capítulo, por simulaciones numéricas. Para esto haremos uso de la ecuación Ornstein-Zernike en conjunto con la cerradura *Rescaled Mean Spherical Approximation* (RMSA), las cuales han tenido éxito modelando el factor de estructura para disoluciones de partículas coloidales cargadas con el mismo signo a bajas concentraciones.

# 2

## Rescaled Mean Spherical Approximation (RMSA)

Como vimos en el capítulo anterior, se requiere del factor de estructura  $S(Q)$  (donde  $Q$  es el módulo del vector de onda) asociado al caso de estudio como un dato exterior a la teoría que bien puede ser dado por mediciones experimentales o bien por otra teoría. Para nuestra investigación utilizamos teoría líquidos simples, es decir, aprovechamos lo que conocemos de la ecuación Ornstein-Zernike

junto a la cerradura *rescaled mean spherical approximation (RMSA)* que es muy buen modelo para determinar  $S(Q)$  a bajas concentraciones como veremos en las siguientes secciones.

## 2.1. Potencial de macroiones

Para el presente trabajo se estudió la interacción entre dos macroiones esféricamente simétricos de diámetro  $d$ , el cual tiene un modelo analítico para el factor de estructura [18]. El potencial de interacción (en unidades de  $k_B T = 1/\beta$ ) modelado para este sistema es un potencial de Yukawa

$$\beta \mathcal{U}(r) = \gamma d \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad r > d \quad (2.1)$$

donde  $r$  es la distancia centro a centro entre iones,  $\kappa^{-1}$  es la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel y el factor  $\gamma d$  es asociado a la intensidad del potencial. En concreto

$$\gamma e^{-\kappa d} = \beta \pi \epsilon_0 \epsilon d \psi_0^2 \quad (2.2)$$

es el valor de contacto para el potencial, en unidades de  $k_B T$ . Aquí,  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del solvente y  $\psi_0$  el potencial eléctrico en la superficie de la partícula coloidal. Reescribiendo el potencial en unidades adimensionales:

$$x = r/d, \quad k = \kappa d. \quad (2.3)$$

En esta forma, el potencial de interacción adimensional se escribe

$$\beta \mathcal{U}(x) = \gamma \frac{e^{-kx}}{x}, \quad x > 1 \quad (2.4)$$

## 2.2. CERRADURA RMSA

---

Si  $\rho$  es el número de partículas por unidad de volumen, la fracción de volumen se puede definir por  $\phi = \rho\pi d^3/6$  y otra escala de longitud conveniente es el espaciado promedio entre partículas  $a = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ . Se define la correspondiente constante de acoplamiento de Coulomb  $\Gamma_k = 2\beta\mathcal{U}(r = 2a)$ , es decir

$$\Gamma_k = \gamma d \frac{e^{-\kappa 2a}}{a} \quad (2.5)$$

El método de RMSA involucra un parámetro  $s$  que reescala todas las cantidades del sistema original, esto es,  $k' = ks$ ,  $\gamma' = \gamma/s$ ,  $d' = d/s$ , manteniendo  $\Gamma_k$  invariante, como discutiremos a continuación.

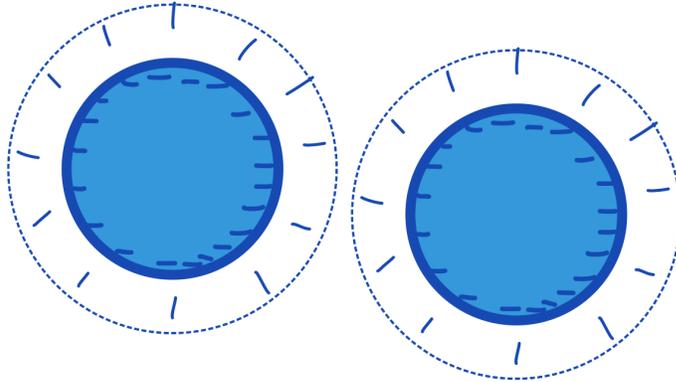
## 2.2. Cerradura RMSA

La cerradura estándar MSA se puede expresar por las dos relaciones [11]:

$$g(r) = 0, \quad r < d, \quad (2.6)$$

$$c(r) = -\beta\mathcal{U}(r), \quad r > d, \quad (2.7)$$

donde  $g(r)$  y  $c(r)$  son las funciones de distribución a pares y de correlación directa, respectivamente. Para el caso del potencial de Yukawa existe una solución analítica bien estudiada por Hayter y Penfold en [18]. Sin embargo, en otro de artículo [19], Hansen y Hayter resaltan la inconsistencia de usar MSA para bajas concentraciones ( $\phi \leq 0.2$ ) llegando a resultados no físicos que dan un valor de contacto negativo para la función de distribución a pares,  $g(r = d^+)$ . Este problema se resuelve para sistemas en los cuales  $\gamma \gg 1$ , ya que esto implica que el potencial sea muy alto en el valor de contacto, tanto que las configuraciones de contacto sean muy improbables, es decir  $g(r) \approx 0$  para  $r \lesssim d$  debido puramente



**Figura 2.1.** Dos partículas cargadas negativamente que debido a la interacción de Coulomb es muy poco probable que se toquen. Su mínimo acercamiento ocurre a una distancia que sirve de ‘diámetro efectivo’ representado con una línea punteada en el dibujo.

a correlaciones de Coulomb, sin necesidad del potencial de esferas duras.

En la [figura 2.1](#) se representan dos partículas cargadas con el mismo tipo de carga (negativa en este ejemplo) que debido a la interacción de coulomb es muy poco probable que se acerquen hasta el punto de contacto directo. Sin embargo, debido a los contraiones presentes en la disolución, el potencial repulsivo se apantalla rápidamente permitiendo que las partículas se acerquen hasta un ‘diámetro efectivo’ representado con una línea punteada en el dibujo. Las configuraciones en las cuales se traslapan los diámetros efectivos son más escasas al incrementar la intensidad del potencial.

Las observaciones descritas llevan a proponer un método que reescala las dimensiones del sistema para aprovechar estas características. El método en cuestión toma el nombre de *Rescaled Mean Spherical Approximation (MSA)*, ya que consiste en utilizar un diámetro mayor efectivo para las partículas  $d'$  manteniendo

## 2.2. CERRADURA RMSA

---

el valor de la constante de acoplamiento de Coulomb  $\Gamma_k$ . En consecuencia, obtenemos un potencial reescalado con  $\gamma' = \gamma s$  y  $k' = k/s$ , donde  $s = d/d'$ . También se ve afectada la fracción de volumen  $\phi' = \pi\rho d'^3/6$ , que crece significativamente al aumentar  $d'$ , es decir, MSA se vuelve más preciso rápidamente. Otra cantidad que se reescala es el número de onda adimensional  $K = Qd$  por  $K' = K/s$ , el cual será importante para calcular el factor de estructura.

Para conocer qué tanto aumentar  $d'$ , calculamos el valor de contacto real para MSA de  $g_\phi^{MSA}(r = d^+)$  con una fracción de volumen real  $\phi$ . Este valor se puede expresar como

$$g_\phi^{MSA}(r = d^+) = -(p_1 + p_2C + p_3F), \quad (2.8)$$

donde los coeficientes se pueden encontrar en [18] y son definidos en términos de  $\phi$ ,  $\gamma$ , y  $k$ . Si este valor es no negativo, escogemos  $d' = d$  y no hace falta reescalar. Si, por el contrario, este valor es negativo exigimos la condición de que la probabilidad de encontrar configuraciones en el valor de contacto reescalado sea cero, es decir, incrementaremos  $d'$  hasta que se cumpla que

$$g_{\phi'}^{RMSA}(r = d'^+) = 0. \quad (2.9)$$

Con estas dos ecuaciones (2.8) y (2.9) combinadas se puede obtener una ecuación algebraica para el parámetro de reescalamiento  $s$  que puede resolverse haciendo uso de algún método numérico.

El factor de estructura del sistema real,  $S(\phi, \gamma, k; K)$  puede ser calculado evaluando  $S(\phi', \gamma', k'; K')$  para el sistema reescalado y posteriormente regresando el resultado a la escala apropiada, es decir, cambiar el número de onda adimensional reescalado  $K' = Qd'$  al sistema real  $K = Qd = K's$ . Para el potencial de Yukawa, se puede determinar un factor de estructura analítico usando la cerradura MSA tal y como encuentra en la referencia [18], una vez reescalando las cantidades se

puede expresar como

$$S(K') = 1/(1 - 24\phi'a(K')), \quad (2.10)$$

donde

$$\begin{aligned} a(K') = & \frac{A(\sin K' - K' \cos K')}{K'^3} \\ & + \frac{B \left[ \left( \frac{2}{K'^2} - 1 \right) K' \cos K' + 2 \sin K' - \frac{2}{K'} \right]}{K'^3} \\ & + \frac{\phi' A \left[ \frac{24}{K'^3} + 4 \left( 1 - \frac{6}{K'^2} \right) \sin K' - \left( 1 - \frac{12}{K'^2} + \frac{24}{K'^4} \right) K' \cos K' \right]}{2K'^3} \\ & + \frac{C (k' \cosh k' \sin K' - K' \sinh k' \cos K')}{K'(K'^2 + k'^2)} \\ & + \frac{F [k' \sinh k' \sin K' - K' (\cosh k' \cos K' - 1)]}{K'(K'^2 + k'^2)} \\ & + \frac{F(\cos K' - 1)}{K'^2} \\ & - \gamma e^{-k'} \left( \frac{k' \sin K' + K' \cos K'}{K'(K'^2 + k'^2)} \right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

y  $K' = Qd'$ . Los factores  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $F$  involucran expresiones cuya definición se puede encontrar en la referencia [18].

En la siguiente sección encontraremos varias pruebas del método RMSA, para ejemplificar los cambios en el factor de estructura al modificar los parámetros de la disolución.

## 2.3. Pruebas del método

En esta sección, se ilustran varios ejemplos de factores de estructura calculados a partir del método RMSA. Comenzamos detallando un sistema hipotético con parámetros bien definidos y posteriormente variamos estos parámetros uno por uno para mostrar cómo cambia el factor de estructura.

### 2.3. PRUEBAS DEL MÉTODO

---

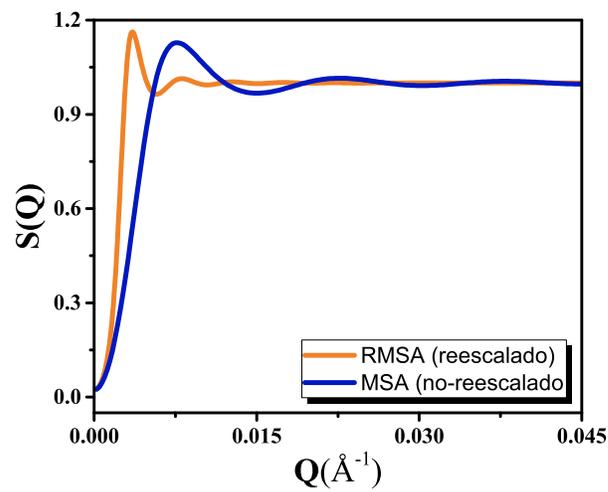
Parámetros	valores
Diámetro ( $d$ )	413 Å
Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )	78
Temperatura ( $T$ )	298 K
Carga de partículas	50 $e$
Concentración de contraiones	$5.0 \times 10^{-7} M$
Carga de contraiones	1 $e$
Fracción de volumen ( $\phi$ )	0.003629

**Tabla 2.1.** Lista de valores de control para la solución de partículas. El factor de estructura para las nanopartículas se calcula por MSA y RMSA para luego graficarlos en la [figura 2.2](#). Aquí,  $e$  representa la carga del electrón.

Para contrastar los modelos MSA y RMSA, propuestos para determinar el factor de estructura de un fluido de partículas que se repelen entre sí por efecto de un potencial electrostático (tipo Yukawa), analizamos un caso concreto para partículas cargadas disueltas en una electrolito. Las partículas y la disolución tienen las características resumidas en la [tabla 2.1](#).

Para una fracción de volumen de  $\phi = 0.003629$ , el potencial de interacción entre estas partículas adquiere un coeficiente de intensidad  $\gamma = 44.369608$  y una constante de apantallamiento adimensional  $k = 0.29168916$  (adimensional porque fue escalada respecto al diámetro). Siguiendo las [ecuaciones \(2.10\)](#) y [\(2.11\)](#) de la sección anterior, y usando los valores reales para el potencial y las partículas, pudimos determinar el factor de estructura por MSA, el cual es graficado en color azul en la [figura 2.2](#).

Sin embargo, una vez que obtuvimos este factor de estructura, calculamos valor de contacto de la función de correlación a pares y se obtuvo  $g(r = d) = -15.3905608$ , lo cual no tiene sentido físico. Al seguir el método de RMSA se reescaló el diámetro por un factor  $s = d/d' = 0.3062$ , el cuál satisface la [ecuación \(2.9\)](#) para el valor de de contacto de  $g(r)$ . Al reescalar los parámetros, encontramos

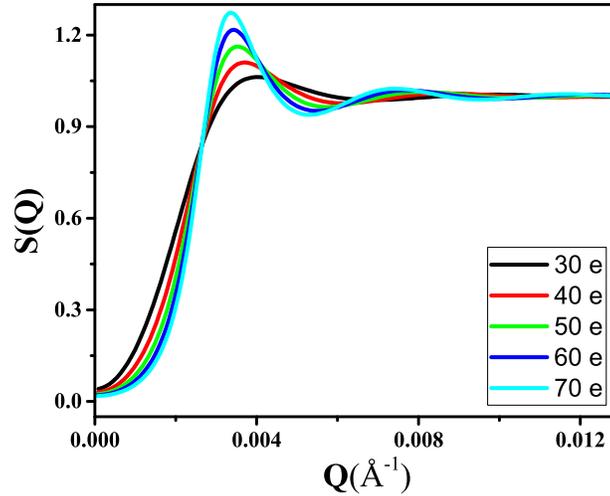


**Figura 2.2.** Comparativa del factor de estructura calculado por MSA (sin reescalamiento) y por RMSA para un fluido de nanopartículas que interactúan entre sí siguiendo un potencial de Yukawa. Diámetro de las partículas  $d = 413 \text{ \AA}$ , carga por partícula  $50 e$  ( $e$  la carga fundamental), constante dieléctrica del agua  $\epsilon = 78$ , concentración de contraiones  $5.0 \times 10^{-7} M$ , temperatura  $298 K$ , fracción de volumen  $\phi = 0.003629$ .

### 2.3. PRUEBAS DEL MÉTODO

---

que  $\gamma' = 13.585974$  y  $k' = 0.95260993$ . El factor de estructura determinado por RMSA se muestra en color naranja también en la figura 2.2.

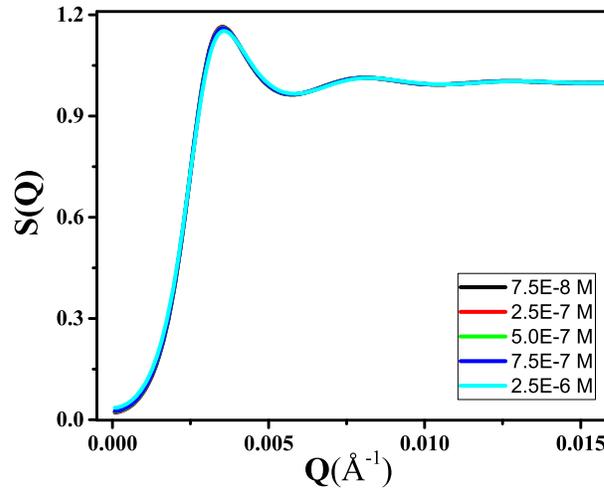


**Figura 2.3.** Factor de estructura para diferentes valores de carga de las partículas. Diámetro de las partículas  $d = 413 \text{ \AA}$ , carga por partícula entre  $30 e$  y  $70 e$  ( $e$  la carga fundamental), constante dieléctrica del agua  $\epsilon = 78$ , concentración de contraiones  $5.0 \times 10^{-7} M$ , temperatura  $298 K$ , fracción de volumen  $\phi = 0.003629$ .

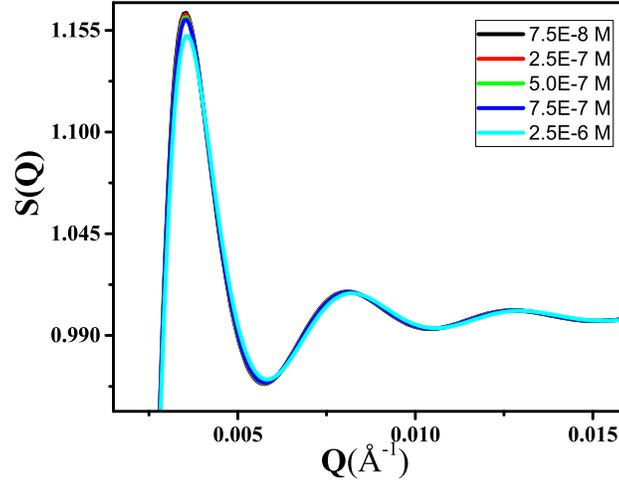
La primera prueba que se hizo con el método de RMSA fue variar el valor de la carga de las partículas modeladas, dejando constantes todos los demás parámetros. La carga se varió desde los  $30 e$  pasando por el valor de control  $50 e$  y hasta los  $70 e$ . El ajuste del factor de estructura determinado para cada uno de los valores de carga se muestra en la figura 2.3. Se puede observar que atenuar la intensidad de la carga baja el máximo principal del factor de estructura y traslada los otros máximos locales a valores más grandes del número de onda.

La segunda prueba que hicimos fue cambiar la concentración de contraiones. En las figuras 2.4 y 2.5 se muestra el factor de estructura para concentraciones

muy cercanas al valor de control  $5 \times 10^{-7} M$ , corriendo desde  $7.5 \times 10^{-8} M$  hasta  $2.5 \times 10^{-6} M$ . Las variaciones en los gráficos resultaron muy pequeñas, tanto que prácticamente se superponen los máximos, como se muestra en la [figura 2.5](#). Sin embargo sí hay un ligero aumento en el valor de  $S(Q)$  en números de onda pequeños a medida que la concentración de contraiones aumenta.

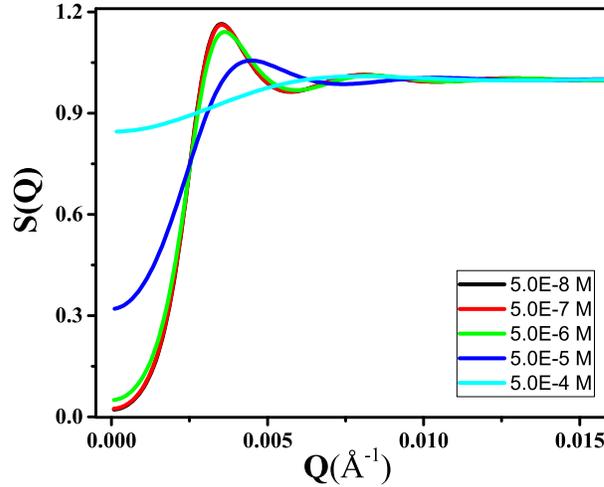


**Figura 2.4.** Factor de estructura para diferentes valores de concentración de contraiones. Diámetro de las partículas  $d = 413 \text{ \AA}$ , carga por partícula entre  $50 e$ , constante dieléctrica del agua  $\epsilon = 78$ , concentración de contraiones de  $7.5 \times 10^{-8} M$  a  $2.5 \times 10^{-6} M$ , temperatura  $298 K$ , fracción de volumen  $\phi = 0.003629$ .



**Figura 2.5.** Acercamiento de la figura 2.4. Los modelos para el factor de estructura son muy similares al variar poco la concentración de contraiones.

Un nuevo rango de valores para la concentración de contraiones, esta vez variando entre 4 órdenes de magnitud desde  $5.0 \times 10^{-8} M$  hasta  $5.0 \times 10^{-4} M$  muestra un cambio más significativo en el factor de estructura como se muestra en la figura 2.6. Al aumentar la concentración, el máximo principal se recorre hacia los números de onda mayores y alcanza un valor más pequeño. Los otros máximos también se desplazan y disminuyen su tamaño. Mientras tanto, el valor de  $S(Q)$  para números de onda bajos incrementa rápidamente tendiendo a 1. En general, el factor de estructura tiende a volverse más plano alrededor de 1, recordando el resultado de un gas ideal  $S_{ideal}(Q) = 1$  para todo  $Q$ . Estas observaciones llevan a suponer que los contraiones al ser suficientemente numerosos disminuyen la interacción electrostática entre partículas haciéndolas más semejantes a un gas ideal.

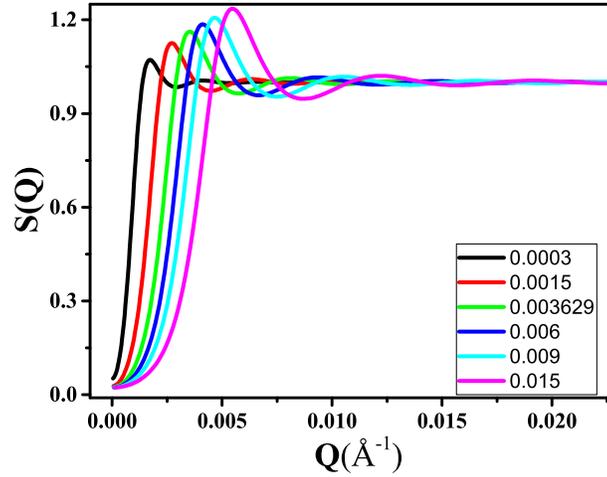


**Figura 2.6.** Factor de estructura para diferentes valores de concentración de contraiones. Diámetro de las partículas  $d = 413 \text{ \AA}$ , carga por partícula entre  $50 e$ , constante dieléctrica del agua  $\epsilon = 78$ , concentración de contraiones de  $5.0 \times 10^{-8} M$  a  $5.0 \times 10^{-4} M$ , temperatura  $298 K$ , fracción de volumen  $\phi = 0.003629$ . En este caso las variaciones en la concentración de contraiones son de varios órdenes de magnitud.

Cabe resaltar que en nuestro modelo, esta solución presupone que el potencial electrostático es suficientemente repulsivo para que las configuraciones en las cuales las partículas se acerquen tanto como para colisionar sean bastante improbables. De esta manera, no es incluido el potencial de esferas duras en la solución numérica, solo el electrostático. Ahora, al aumentar la concentración de contraiones, la repulsión electrostática se ve amortiguada y físicamente debería reproducir el comportamiento de un gas de esferas duras, sin embargo, nuestro modelo no incluye tal potencial (ya que se diseñó para casos en los cuales el potencial electrostático es alto) y en consecuencia, en la [figura 2.6](#), observamos un factor de estructura más parecido al de un gas ideal que al de un gas de esferas

### 2.3. PRUEBAS DEL MÉTODO

---



**Figura 2.7.** Factor de estructura para diferentes valores de fracción de volumen de las partículas. Diámetro de las partículas  $d = 413 \text{ \AA}$ , carga por partícula entre  $50 e$ , constante dieléctrica del agua  $\epsilon = 78$ , concentración de contraiones  $5.0 \times 10^{-7} M$ , temperatura  $298 K$ , fracción de volumen de  $\phi = 0.0003$  a  $\phi = 0.015$ .

duras.

El tercer parámetro que variamos para estudiar el comportamiento del factor de estructura fue la fracción de volumen de partículas  $\phi$ . Se calculó el ajuste por RMSA para 6 valores de la fracción de volumen entre  $\phi = 0.0003$  y  $\phi = 0.015$  dejando los demás parámetros iguales al ajuste de control. En la [figura 2.7](#) se muestra el factor de estructura para las diferentes concentraciones. Podemos notar que los gráficos parecieran alargarse desplazando los máximos a números de onda mayores, al mismo tiempo que aumentan el tamaño de los máximos. Sin embargo, las variaciones en la concentración que se estudian van de  $\phi = 0.0003$  hasta  $\phi = 0.015$ , es decir, la concentración más grande es 50 veces mayor que la más pequeña y aún así el valor máximo del factor de estructura es a penas una décima superior, y se encuentra desplazado unas pocas centésimas de  $\text{\AA}^{-1}$ .

En el siguiente capítulo emplearemos el mismo modelo para el factor de estructura estudiado aquí para ajustar algunas observaciones reportadas para ferrofluidos. Además usaremos los resultados para calcular el coeficiente de autodifusión y la viscosidad de cada una de las disoluciones presentadas.

# 3

## Resultados

El procedimiento seguido para determinar numéricamente el factor de estructura  $S(K')$  en la aproximación RMSA que empata con los datos experimentales es como se explica en seguida: Primero, se debe determinar el valor de contacto de la función de correlación a pares en el valor de contacto  $g(r = d^+)$  usando los parámetros físicos del coloide, es decir, la fracción de volumen  $\phi$ , la intensidad del potencial  $\gamma$  y la constante de fuerza iónica  $\kappa$  para un diámetro de las partículas  $d$  haciendo uso de la relación  $g(r = d^+) = -(p_1 + p_2C + p_3F)$ , donde  $F$  es

una raíz real positiva de la ecuación  $\omega_4 F^4 + \omega_3 F^3 + \omega_2 F^2 + \omega_1 F + \omega_0 = 0$ . La dependencia explícita de los coeficientes se puede consultar en [18]. Si  $g(r = d^+)$  es un valor no negativo, no hace falta reescalar y se puede simplemente utilizar MSA. En caso de que este valor sea negativo, reescalaremos todas las cantidades por un mismo parámetro  $s$  siguiendo las relaciones:  $d' = d/s$ ,  $k' = k/s$ ,  $\gamma' = \gamma s$  y  $\phi' = \phi/s^3$  y variaremos el valor de  $s$  hasta que se cumpla la condición de que la función de correlación a pares en el valor de contacto reescalado se anule, es decir  $g_{\phi'}(r = d') = 0$ . Ya que hemos determinado los parámetros del coloide reescalados procedemos a calcular los coeficientes del factor de estructura  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $F$  y así determinar la forma funcional de  $S(K')$ , con número de onda adimensional también reescalado  $K' = K/s$ .

El objetivo principal de esta investigación es determinar el coeficiente de autodifusión  $\mathcal{D}$  y compararlo contra el de una partícula en difusión libre. Para ello haremos uso de la ecuación (1.35) que solo requiere del factor de estructura previamente encontrado y como resultado nos entrega el cociente  $\mathcal{D}/\mathcal{D}^s$ . También usaremos los datos reportados en la referencia [14] que proporcionan mediciones para  $\mathcal{D}^s/\mathcal{D}^0$  para partículas de poliestireno a diferentes concentraciones. Es decir, encontraremos que  $\mathcal{D}/\mathcal{D}^0 = (\mathcal{D}/\mathcal{D}^s)(\mathcal{D}^s/\mathcal{D}^0)$ .

Nuestros resultados se presentan de la siguiente manera. En todos los casos detallamos los parámetros de la disolución, es decir, el diámetro de las partículas, la intensidad del potencial, la constante de fuerza iónica, y la fracción de volumen. Primeramente se estudió un ferrofluido compuesto por nanopartículas de ferrita de cobalto  $CoFe_2O_4$ , mostramos los valores encontrados para los parámetros reescalados, así como los coeficientes que determinan el factor de estructura y mostramos su gráfico. Luego usamos este resultado para calcular  $\mathcal{D}/\mathcal{D}^0$  para varias concentraciones. De manera semejante incluimos otras dos secciones en donde se estudian ferrofluidos de maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) disueltas en el electrolito

### 3.1. FERROFLUIDO FERRITA DE COBALTO $CoFe_2O_4$

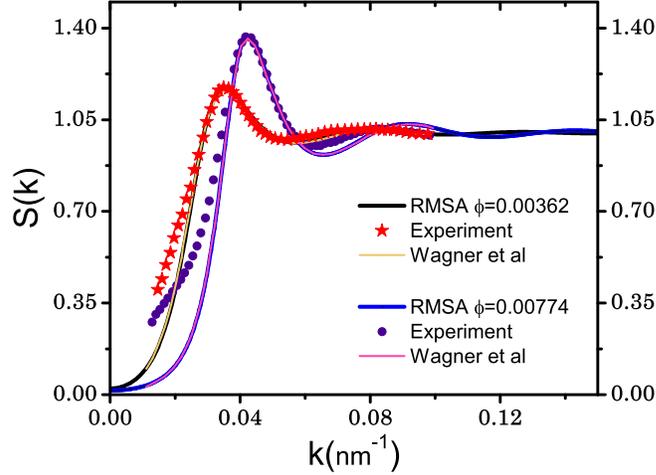
---

de citrato. Para estos casos solo mostramos el factor de estructura calculado pero ya no incluimos el detalle de los coeficientes que lo caracterizan en cada caso. Enseguida resumimos en una tabla el valor que obtuvimos para el coeficiente de autodifusión  $\mathcal{D}/\mathcal{D}^0$  y la viscosidad.

### 3.1. Ferrofluido ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$

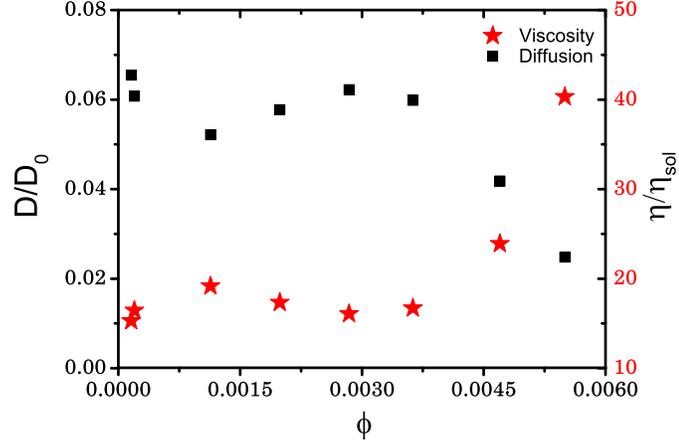
En esta sección se calcula el factor de estructura con el método de RMSA para una disolución de nanopartículas de ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) recubiertas con una coraza de sílice dispersadas en agua con una concentración de contraiones de  $5 \times 10^{-7} M$ , reportadas en la referencia [15]. En cuánto a los parámetros físicos sus valores son: carga por partícula  $51 e$  (donde  $e$  es la carga de un electrón), constante dieléctrica del agua  $\epsilon = 78$ , diámetro de las partículas  $d = 413 \text{ \AA}$ , carga de los contraiones  $1 e$  y temperatura  $T = 298 K$ . Para el caso en el que la fracción de volumen es más baja,  $\phi = 0.00362$ , el factor de estructura determinado numéricamente siguiendo el ajuste por RMSA para este sistema se muestra en la figura 3.1 con una línea negra continua, comparándolo con los datos experimentales (obtenidos usando la técnica SAXS) y con el ajuste hecho por los autores de la referencia [15] (línea continua verde). De la misma manera se muestra el factor de estructura a una concentración mayor de  $\phi = 0.00774$  para los mismos parámetros del caso anterior excepto por la carga por partícula que se fijó en  $77 e$ , con una línea continua azul calculado por RMSA, simulado por Wagner *et al.* (en color rosa) y contrastado contra datos experimentales (puntos azules). Al calcular el factor de estructura para la solución diluida de  $CoFe_2O_4$  ( $\phi = 0.00362$ ), el ajuste por RMSA dio como resultado los parámetros reescalados:  $\phi' = 0.128802392$ ,  $k' = 0.967092067$ ,  $\gamma' = 14.05132205$ ,  $s = 0.30429$  y coeficientes  $A = -42.32532395$ ,  $B = -4.022481047$ ,  $C = 35.00776331$ ,  $F = 8.60178061$ .

Para el caso más concentrado ( $\phi = 0.00774$ ) los parámetros reescalados fueron:  $\phi' = 0.195250634$ ,  $k' = 1.49042583$ ,  $\gamma' = 37.19280421$ ,  $s = 0.34097$  y coeficientes  $A = -62.44630131$ ,  $B = 19.97515464$ ,  $C = 30.44643358$ ,  $F = -17.98454293$ .



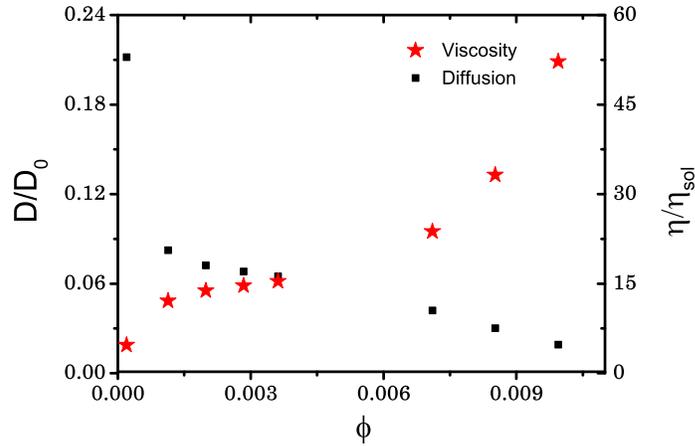
**Figura 3.1.** Factor de estructura para dos muestras de partículas de  $CoFe_2O_4$  de  $413 \text{ \AA}$  de diámetro, disueltas en agua con concentración de contraiones de  $5 \times 10^{-7} M$ , a  $298 K$ , asumiendo una constante dieléctrica del agua  $\epsilon = 78$ , ocupando una fracción de volumen de  $\phi = 0.00774$  y cargadas a  $51 e$  (RMSA en azul, simulación de Wagner *et al.* en rosa, experimento puntos azules); y de  $\phi = 0.00362$  con un carga por partícula de  $77 e$  (RMSA en negro, simulación de Wagner *et al.* en verde, experimento estrellas rojas). Las mediciones reportadas fueron obtenidas haciendo experimentos de SAXS. Gráficos reproducidos a partir de Wagner *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* 2006, [15].

Hicimos el cálculo de  $\mathcal{D}/\mathcal{D}^0$  para varias concentraciones alrededor de las dos concentraciones que sí fueron comparadas contra experimento ( $\phi = 0.00362$  y  $\phi = 0.00774$ ), es decir, dejando fijos los parámetros que determinaron sus respectivos factores de estructura, es decir  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $F$ . Los valores para  $\mathcal{D}^s/\mathcal{D}^0$



**Figura 3.2.** Coeficiente de autodifusión (cuadrados negros) y viscosidad (estrellas rojas) calculado con el factor de estructura determinado con RMSA (figura 3.1) para nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  a una concentración de  $\phi = 0.00362$ , mantenidas a una temperatura  $T = 298 K$ . Diámetro de partícula  $d = 413 \text{ \AA}$ , carga por partícula  $51 e$ , concentración de contraiones  $5 \times 10^{-7} M$ .

fueron obtenidos de interpolar los datos reportados en la referencia [14] y se enlistan a continuación para cada concentración:  $(\phi, \mathcal{D}^s/\mathcal{D}^0) = (0.013611, 0.972147)$ ,  $(0.023820, 0.953164)$ ,  $(0.034028, 0.934285)$ ,  $(0.07, 0.868598)$ ,  $(0.085072, 0.84146)$ ,  $(0.102086, 0.811099)$ ,  $(0.119101, 0.781029)$ . En nuestro modelo la viscosidad es proporcional al inverso del coeficiente de autodifusión. Los resultados tanto para el coeficiente de autodifusión como para la viscosidad se muestran en las figuras 3.2 y 3.3.



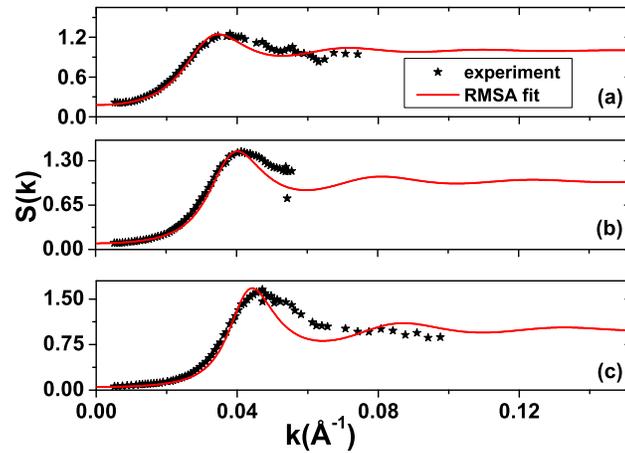
**Figura 3.3.** Coeficiente de autodifusión (cuadrados negros) y viscosidad (estrellas rojas) calculados con el factor de estructura determinado con RMSA (figura 3.1) para nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  a una concentración de  $\phi = 0.00774$ , mantenidas a una temperatura  $T = 298 K$ . Diámetro de partícula  $d = 413 \text{ \AA}$ , carga por partícula  $77 e$ , concentración de contraiones  $5 \times 10^{-7} M$ .

### 3.2. Partículas de maghemita $\gamma - Fe_2O_3$

Como segundo caso de estudio, comparamos el cálculo numérico del factor de estructura por RMSA contra las mediciones reportadas por Mériquet *et al.* [16]. Ellos hacen experimentos de dispersión de neutrones a ángulos pequeños (SANS) sobre una muestra de nanopartículas de  $\gamma - Fe_2O_3$  disueltas en una solución acuosa de moléculas de citrato (a  $0.03 M$ ) que aseguran tendrá una carga superficial negativa. Fueron dispersadas en agua con  $pH = 7$  a tres distintas concentraciones, en orden de incremento:  $\phi = 0.097$ ,  $\phi = 0.158$  y  $\phi = 0.203$ . Su carga por partícula es de  $80 e$ ,  $65 e$  y  $68 e$ , respectivamente, donde  $e$  es la carga del electrón. El diámetro de las partículas es  $134 \text{ \AA}$ ,  $126 \text{ \AA}$  y  $120 \text{ \AA}$ , respectivamente.

### 3.2. PARTÍCULAS DE MAGHEMITA $\gamma - Fe_2O_3$

La carga de los contraiones es de  $1e$ , la temperatura se mantuvo a  $T = 298 K$ . Al hacer el ajuste RMSA nosotros tomamos la constante dieléctrica del agua como  $\epsilon = 78.3$ . En la [figura 3.4](#) se grafican los respectivos factores de estructura para cada una de las concentraciones calculados por RMSA y comparados con las mediciones hechas por SANS de Mériquet *et al.*



**Figura 3.4.** Factor de estructura para las tres concentraciones de maghemita reportadas por Mériquet *et al.*, 2005, empleando SANS: **(a)**  $\phi = 0.097$ , diámetro de partícula  $d = 134 \text{ \AA}$ , carga por partícula  $80e$ ; **(b)**  $\phi = 0.158$ , diámetro  $d = 126 \text{ \AA}$ , carga por partícula  $65e$ ; **(c)**  $\phi = 0.203$ , diámetro  $d = 120 \text{ \AA}$ , carga por partícula  $68e$ . Todas las muestras fueron mantenidas a una temperatura de  $298 K$ ,  $pH = 7$ , y considerando una constante dieléctrica del agua  $\epsilon = 78.3$ . El ajuste calculado por RMSA se muestra con una línea continua roja y los datos experimentales se muestran con una estrella. Gráficos reproducidos a partir de Mériquet *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2005, [16].

También calculamos el coeficiente de autodifusión para cada una de las concentraciones en estos tres casos resumiendo los resultados en la [tabla 3.1](#).

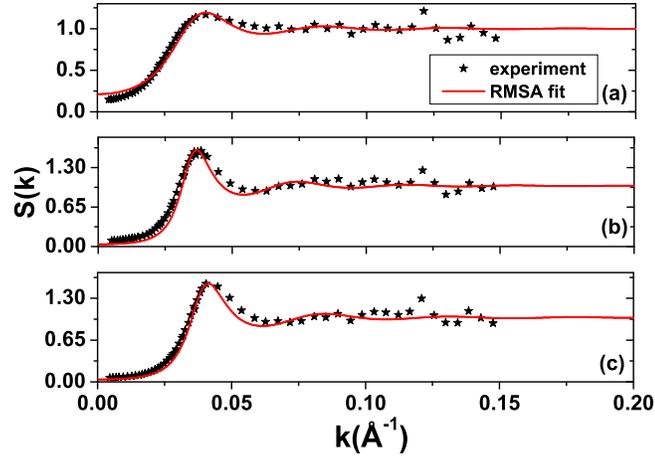
Concentración $\phi$	Coefficiente de Difusión $D/D^0$	Viscosidad $\eta/\eta_0$
0.097	0.473378	2.112476
0.158	0.355309	2.814451
0.203	0.260957	3.832048

**Tabla 3.1.** Coeficiente de autodifusión y viscosidad calculados para las tres diferentes concentraciones de Maghemita cuyos factores de estructura están dados en la [figura 3.4](#).

### 3.3. Más partículas de maghemita $\gamma - Fe_2O_3$

Experimentos posteriores realizados también por Mériguet *et al.*, han determinado el factor de estructura para otras concentraciones de maghemita [17]. Las muestras fueron preparadas a concentraciones de  $\phi = 0.109$ ,  $\phi = 0.17$  y  $\phi = 0.219$  con concentraciones de contraiones de  $0.03 M$ ,  $0.003 M$  y  $0.003 M$ , respectivamente. Se considera que la carga de los contraiones es de  $1 e$ , la constante dieléctrica del agua de  $\epsilon = 78.3$  a temperatura ambiente ( $T = 298 K$ ). El ajuste del factor de estructura que mejor se acerca a los datos experimentales determina el diámetro de las partículas para cada caso  $124 \text{ \AA}$ ,  $134 \text{ \AA}$  y  $120 \text{ \AA}$ , respectivamente, así como su carga por partícula en orden:  $40 e$ ,  $40 e$  y  $30 e$ .

El ajuste hecho siguiendo el método RMSA se muestran en la [figura 3.5](#). Los datos experimentales fueron obtenidos con la técnica SANS tal cómo se describe en la referencia [17] y se representan aquí con una estrella en color negro. El cálculo numérico para el factor de estructura se muestra en la línea continua de color rojo para los 3 casos.



**Figura 3.5.** Factor de estructura para las tres concentraciones de maghemita reportadas por Mériquet *et al.*, 2006, empleando SANS: **(a)**  $\phi = 0.109$ , diámetro de partícula  $d = 124 \text{ \AA}$ , carga por partícula  $40 e$ , concentración de contraiones  $0.03 M$ ; **(b)**  $\phi = 0.17$ , diámetro  $d = 134 \text{ \AA}$ , carga por partícula  $40 e$ , concentración de contraiones  $0.003 M$ ; **(c)**  $\phi = 0.219$ , diámetro  $d = 120 \text{ \AA}$ , carga por partícula  $30 e$ , concentración de contraiones  $0.003 M$ . Todas las muestras fueron mantenidas a una temperatura de  $298 K$  y considerando una constante dieléctrica del agua  $\epsilon = 78.3$ . El ajuste calculado por RMSA se muestra con una línea continua roja y los datos experimentales se muestran con una estrella. Gráficos reproducidos a partir de Mériquet *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* 2006, [17].

También se calculó el coeficiente de autodifusión para cada una de las concentraciones. Estos datos se resumen en la [tabla 3.2](#).

Concentración $\phi$	Coefficiente de Difusión $D/D^0$	Viscosidad $\eta/\eta_0$
0.109	0.602362	1.660131
0.17	0.306733	3.260164
0.219	0.335417	2.981363

**Tabla 3.2.** Coeficiente de autodifusión y viscosidad para diferentes concentraciones de Maghemita.

# Conclusión

Los datos experimentales reportados por los autores [15, 16, 17], que reseñamos en el capítulo 3, midieron el factor de estructura para diferentes disoluciones, sin embargo no incluyen sus valores para números de onda altos, dejando lugar a un hueco que es necesario solventar antes de poder utilizarlos para conocer la dinámica y reología con nuestro modelo, ecuaciones (1.35) y (1.36). A lo largo de este proyecto observamos cómo se pueden emplear los resultados de la teoría clásica para el estudio de líquidos y determinar el factor de estructura de las disoluciones coloidales. En particular para bajas concentraciones, se resuelve la ecuación Ornstein-Zernike en conjunto con la cerradura RMSA, ya que esta presenta una ventaja en cuestión de tiempo de cómputo frente a otras cerraduras [18]. Como resultado obtenemos una función analítica para el factor de estructura con 4 coeficientes que se determinan numéricamente en acuerdo con las características de la disolución que queramos modelar, como la densidad de partículas, el diámetro promedio, la concentración de contraiones, etc. Luego, al comparar este factor de estructura modelado contra las mediciones experimentales vemos como se ajusta a la primera serie de datos (números de onda pequeños) y posteriormente continua donde los datos experimentales se terminan (figuras 3.1, 3.4 y 3.5).

Otro de los resultados importantes de este trabajo ha sido la muestra de que con solo el factor de estructura y desde bajas hasta moderadas concentraciones, RMSA es suficiente para predecir  $\mathcal{D}/\mathcal{D}^0 = (\mathcal{D}/\mathcal{D}^s)(\mathcal{D}^s/\mathcal{D}^0)$  y  $\eta/\eta_{sol}$ . Sin embargo, falla cuando las concentraciones aumentan.

Aún es una cuestión abierta considerar ferrofluidos donde el carácter dipolar magnético de las partículas sea lo suficientemente fuerte como para que sus interacciones tengan un efecto no despreciable o incluso significativo en el coeficiente de autodifusión y la viscosidad. En tales circunstancias, la interacción dipolar propicia la aparición de cúmulos y cadenas de partículas que modificarían la viscosidad del fluido [20]. También sería interesante incluir el efecto producido por un campo magnético, ya que los ferrofluidos, aún los que han despreciado la interacción dipolar entre partículas debido a una capa iónica o surfactante que las recubre, siguen teniendo un momento dipolar que tiende a reorientarse por efecto del campo [21]. Un caso más por investigar es cómo determinar el coeficiente de autodifusión a tiempos largos frente a deformación por flujo cortante del solvente. Esta es una situación en la cual el medio se encuentra fuera de equilibrio termodinámico y hace falta un modelo teórico que pueda reproducir las observaciones [22].

Cabe mencionar que los resultados presentados en este texto fueron publicados en la revista *Colloids and interfaces* en octubre del 2022, para consultar el artículo ver la referencia [23].

# Bibliografía

- [1] M. Imran, A. R. Ansari, A. H. Shaik, Abdulaziz, S. Hussain, A. Khan, and M. R. Chandan, “Ferrofluid synthesis using oleic acid coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles dispersed in mineral oil for heat transfer applications,” *Materials Research Express*, vol. 5, p. 036108, mar 2018.
- [2] M. Imran, A. H. Shaik, A. R. Ansari, A. Aziz, S. Hussain, A. F. Fadil Abouattiaa, A. Khan, and M. R. Chandan, “Synthesis of highly stable  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ferrofluid dispersed in liquid paraffin, motor oil and sunflower oil for heat transfer applications,” *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 13970–13975, 2018.
- [3] C. Holm and J.-J. Weis, “The structure of ferrofluids: A status report,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 10, no. 3, pp. 133–140, 2005.
- [4] S. S. Papell, “Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles.”
- [5] C. Scherer and A. M. Figueiredo Neto, “Ferrofluids: properties and applications,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 35, p. 718–727, Sep 2005.
- [6] R. Hiergeist, W. Andrä, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, and

- W. Kaiser, “Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 201, no. 1, pp. 420–422, 1999.
- [7] C. Sun, J. S. Lee, and M. Zhang, “Magnetic nanoparticles in mr imaging and drug delivery,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, no. 11, pp. 1252–1265, 2008. Inorganic Nanoparticles in Drug Delivery.
- [8] C. Chouly, D. Pouliquen, I. Lucet, J. J. Jeune, and P. Jallet, “Development of superparamagnetic nanoparticles for mri: effect of particle size, charge and surface nature on biodistribution,” *Journal of Microencapsulation*, vol. 13, no. 3, pp. 245–255, 1996. PMID: 8860681.
- [9] B. G. C. Rügenapp and A. Haase, “Magnetic nanoparticles in magnetic resonance imaging and diagnostics,” *Pharmaceutical Research*, vol. 29, pp. 1165–1179, 2012.
- [10] S. Odenbach, *Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications*. Springer, 2002.
- [11] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. Academic press, 2013.
- [12] R. Peredo-Ortíz, M. Hernández-Contreras, and R. Hernández-Gómez, “Magnetic viscoelastic behavior in a colloidal ferrofluid,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 153, 11 2020. 184903.
- [13] P. Mazur and U. Geigenmüller, “A simple formula for the short-time self-diffusion coefficient in concentrated suspensions,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 146, no. 3, pp. 657–661, 1987.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [14] W. van Megan, S. M. Underwood, R. H. Ottewill, N. S. J. Williams, and P. N. Pusey, "Particle diffusion in concentrated dispersions," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 83, pp. 47–57, 1987.
- [15] J. Wagner, B. Fischer, T. Autenrieth, and R. Hempelmann, "Structure and dynamics of charged magnetic colloids," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, p. S2697, sep 2006.
- [16] G. Mériguet, E. Dubois, A. Bourdon, G. Demouchy, V. Dupuis, and R. Perzynski, "Forced rayleigh scattering experiments in concentrated magnetic fluids: effect of interparticle interactions on the diffusion coefficient," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 289, pp. 39–42, 2005. Proceedings of the 10th International Conference on Magnetic Fluids.
- [17] G. Mériguet, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski, "Rotational arrest in a repulsive colloidal glass," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, p. 10119, oct 2006.
- [18] J. B. Hayter and J. Penfold, "An analytic structure factor for macroion solutions," *Molecular Physics*, vol. 42, no. 1, pp. 109–118, 1981.
- [19] J.-P. Hansen and J. B. Hayter, "A rescaled msa structure factor for dilute charged colloidal dispersions," *Molecular Physics*, vol. 46, no. 3, pp. 651–656, 1982.
- [20] K. Butter, P. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, and A. P. Philipse, "Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. S1451, apr 2003.

- [21] C. Scherer and H.-G. Matuttis, “Rotational dynamics of magnetic particles in suspensions,” *Phys. Rev. E*, vol. 63, p. 011504, Dec 2000.
- [22] L. Breedveld, *Shear-induced self-diffusion in concentrated suspensions*. PhD thesis, University of Twente, Netherlands, Oct. 2000.
- [23] L. D. Ávalos González, M. Hernández-Contreras, and K. M. Martínez, “The viscosity and self-diffusion of some real colloidal ferrofluids,” *Colloids and Interfaces*, vol. 6, no. 4, 2022.