

00382
5



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS
INSTITUTO DE FISICA

UN ESTUDIO TEORICO SOBRE LOS
CEPILLOS POLIELECTROLITICOS

T E S I S

Que para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

(FISICA)

presenta:

ERNESTO / HERNANDEZ ZAPATA

DIRECTOR DE TESIS: DR. PHILIP ALAN / PINCUS

pcf

Octubre 2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres.

A Lupita.

A mis hermanos Paloma y Sergio.

A mis sobrinos.

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, quiero reconocer la gran deuda que tengo con el profesor Philip Alan Pincus, investigador de la Universidad de California en Santa Barbara. Fue toda una experiencia trabajar con Fyl. Con su asesoría y sugerencias, aprendí mucho del área de fluidos complejos en general y del tema de esta tesis (cepillos polielectrolíticos) en particular.

Quiero agradecer también a Mario N. Tamashiro, con quién colaboré durante más de un año en el tema de los cepillos y cuya contribución fue fundamental para este trabajo. Las discusiones de física con Mario, casi diarias, fueron sumamente fructíferas para mí.

También quiero expresar mi reconocimiento al Laboratorio de Investigación en Materiales de la Universidad de California en Santa Bárbara, tanto por el apoyo económico que me fue otorgado durante mi estancia de investigación de 3 años y medio en esa institución, como por el gran ambiente académico que se respira allí.

Tuve la gran suerte de poder establecer, durante mi estancia en Santa Barbara, una colaboración con dos excelentes grupos experimentales de la UCSB: el grupo de Mathew Tirrell y el de Jacob N. Israelachvili. Quiero expresar mi agradecimiento con diversos miembros de dichos grupos experimentales por compartir sus resultados conmigo: Marc Balastre, Philip A. Schorr, Ryan Toomey, Ninhuan Chen y muy especialmente con Rafael Tadmor. De Rafi aprendí muchas cosas en nuestras largas discusiones.

Es necesario también que reconozca la deuda que tengo con Rolando Castillo. Fue Rolando quién me introdujo, por primera vez, en el campo de los fluidos complejos. Él me sugirió realizar mi trabajo de tesis con Fyl, en la UCSB, me ayudó considerablemente con su crítica a la redacción de la tesis y desempeñó el arduo papel de ser mi asesor interno en la UNAM.

Debo dar las gracias también a los profesores Carmen Varea, Agustín González, Magdaleno Medina, Rosalío Rodríguez y Patricia Goldstein quienes revisaron mi tesis y cuyos consejos espero haber atendido adecuadamente. A los dos últimos, les agradezco también el haber formado parte de mi comité tutorial.

Por último, debo agradecer el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que me fue otorgada y tanto al Instituto de Física de la UNAM como a la Coordinación del Posgrado en Ciencias Físicas por todo el apoyo que me dieron.

Indice

Breve introducción a los cepillos polielectrolíticos	2
Objetivos del trabajo de tesis	5
1.- Técnicas experimentales utilizadas para el estudio de cepillos polielectrolíticos	7
1.1.- Aparato de Fuerzas Superficiales (AFS)	7
La aproximación de Deryaguin	8
1.2.- Otras técnicas de análisis de los cepillos	10
2.- Aspectos teóricos de los cepillos poliméricos y polielectrolíticos	13
Cepillos poliméricos neutros	13
Cepillos polielectrolíticos	16
3.- El problema general de la interacción entre dos superficies cargadas inmersas en una solución electrolítica (Teoría de campo medio)	20
3.1.- Desarrollo teórico	21
La ecuación de Poisson-Boltzmann	25
El teorema de valor de contacto	28
La condensación de Manning	31
3.2.- Aplicación a un caso especial: Longitud de Debye y Fuerzas de doble capa en soluciones de polielectrolitos no-adheribles	31
Breve motivación introductoria	32
Descripción de los experimentos	34
Resultados de los experimentos	35
Discusión y Teoría	39
Resumen y Conclusiones	44
4.- Teoría de campo medio de las interacciones entre dos cepillos polielectrolíticos	47
4.1.- Cepillos homogéneos. Aproximación de Alexander-De Gennes	51
Solución exacta de la ecuación PB para dos cepillos isotrópicos	53
Expresión analítica para el gran potencial modificado del sistema en términos de los parámetros	55
Minimización del gran potencial con respecto al grosor del cepillo H	56

términos de los parámetros	55
Minimización del gran potencial con respecto al grosor del cepillo H	56
Auto-energía de un cepillo isotrópico aislado	57
El teorema de valor de contacto	58
4.2.- Análisis del efecto de la inhomogeneidad de la densidad	
monomérica del cepillo	59
Perfil parabólico del campo autoconsistente dentro del cepillo	63
Reducción de la formulación de Zhulina et al a la de Pincus	67
Algunas observaciones	68
Expresión para la densidad de monómeros y la distribución de extremos libres. Solución de la ecuación PB	69
Expresiones analíticas para la energía elástica y para el gran potencial modificado en términos de los parámetros	70
Auto-energía de un cepillo inhomogéneo aislado	71
La no-interpenetración entre los cepillos	72
5.- Comparación de los modelos de cepillos con datos experimentales	74
Descripción de los experimentos	74
Comparación con los modelos teóricos	76
Resultados y Conclusiones	81
Apéndice I.- Teoría sobre funcionales de la densidad	84
Apéndice II.- Simbología	86
Bibliografía	89

Breve Introducción a los Cepillos Polielectrolíticos.

Las propiedades de interfaces y superficies pueden ser modificadas mediante el uso de polímeros. La formación de *cepillos poliméricos* es un caso particular. Un cepillo polimérico es formado por un arreglo de “colas” poliméricas con un extremo constreñido a permanecer en un plano y el otro extremo libre de moverse. Existen diversos métodos para llevar esto a cabo. La esencia de la mayor parte de estos métodos es forzar a una determinada parte de las moléculas poliméricas (quizá un extremo o un segmento intermedio) a moverse exclusivamente sobre una superficie, mientras que la “cola” es dejada en libertad de moverse en todo el espacio de la solución. Un diagrama esquemático de algunos de los diversos métodos de formación de cepillos poliméricos se presenta en la Figura I.1. Uno de tales métodos comienza a partir de la fundición de un “copolímero de dos bloques”, compuesto de una subcadena polimérica hidrofóbica y otra hidrofílica, ligadas entre sí en forma covalente [1]. En equilibrio, dicha fundición puede mostrar estructuras espaciales con diferentes morfologías (lamelares, esféricas o cilíndricas) [1]. Si a la fundición se le añade agua, ésta penetra las regiones ocupadas por el bloque hidrofílico. El resultado es una estructura en la cuál regiones en estado vítreo (bloque hidrofóbico) se alternan con regiones en que los polímeros pueden moverse libremente en el agua, salvo por sus extremos fijos a la interfaz [1] (ver Figura I.1(a)). Un método diferente para modificar superficies vía el uso de polímeros consiste en “adherir” químicamente, por medio de enlaces covalentes, una cadena polimérica a la superficie sólida de interés [2] (ver Figura I.1(b)). Finalmente, un tercer método consiste en crear una molécula de tal manera que sus diversas partes tengan diferentes afinidades por la interfaz. Un ejemplo de esto es adsorber en una superficie sólida copolímeros anfifílicos compuestos de dos bloques- un bloque pequeño e hidrofóbico y un bloque largo e hidrofílico (ver Figura I.1(c)). Este último es el método que utiliza para crear cepillos poliméricos el grupo de Mathew Tirrell en la Universidad de California en Santa Barbara (UCSB) [3-5].

Muchos polímeros tienen grupos ionizables que pueden adquirir una carga eléctrica al establecer contacto con un solvente polar (generalmente agua) [6]. A los mencionados polímeros se les conoce como *polielectrolitos*. La solubilidad de los polielectrolitos es incrementada sustancialmente por la repulsión electrostática entre los monómeros cargados. Si bien discutiremos brevemente a lo largo de la tesis los cepillos poliméricos en general, en lo esencial nos concentraremos en los *cepillos polielectrolíticos* que, análogamente, son

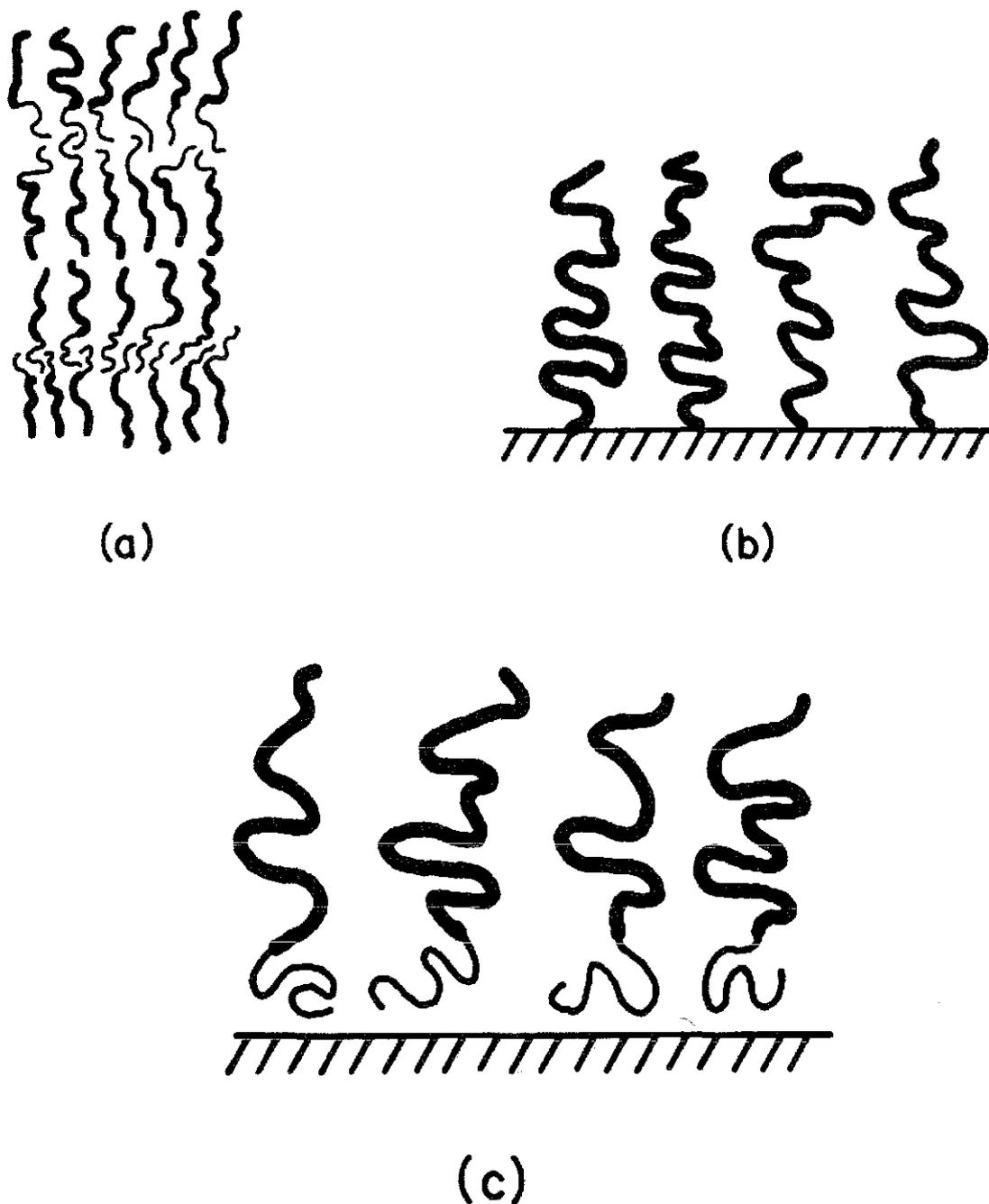


Figura I.1.- En esta figura se muestran esquemáticamente algunos de los métodos en que es posible producir cepillos poliméricos (polielectrolíticos) en el laboratorio. (a) Estructura lamelar formada por la autoorganización de un fundido de un copolímero de dos bloques y por el posterior “hinchamiento” con agua de la región ocupada por el bloque hidrofílico [1]. (b) Adhesión química de cadenas poliméricas a una superficie [2]. (c) Adsorción física de un copolímero de dos bloques (disuelto en agua) en una superficie hidrofóbica [3-5].

monocapas formadas por cadenas polielectrolíticas “adheridas” a una superficie o a una interfaz.

Existe un creciente interés en los polielectrolitos debido a que representan buenos sistemas modelo de biopolímeros reales tales como el ADN y las proteínas. Además de esto, su hidrosolubilidad hace a los polielectrolitos especialmente convenientes para una amplia variedad de aplicaciones prácticas que van desde la industria de los alimentos y la pintura hasta el tratamiento de aguas negras. Cubrir objetos coloidales con cepillos polielectrolíticos es una manera eficiente para impedir que una suspensión coloidal tienda a coagular o a precipitar. Este método es más efectivo que el uso de cepillos poliméricos neutros porque la repulsión electrostática entre los cepillos cargados inhibe la agregación de las partículas, mejorando considerablemente, de esta forma, la estabilidad de la suspensión coloidal en el agua [7]. Los cepillos poliméricos (y polielectrolíticos) también pueden resultar buenos sistemas modelo para estudiar diversos sistemas biológicos. Por ejemplo, varios investigadores sugieren [8] que la estructura de la red integrada por diversos polímeros (neurofilamentos, microtúbulos), que representa uno de los componentes esenciales del axón de las neuronas, podría ser estudiada analizando la interacción entre cepillos polielectrolíticos de geometría cilíndrica. Asimismo, se ha desarrollado una serie de aparatos biomédicos que hacen uso de la adsorción en superficies de capas poliméricas sumergidas en soluciones acuosas. Entre éstos podemos mencionar los “liposomas disimulados” utilizados para el suministro específico de drogas [9], así como el desarrollo de substitutos de la sangre. Para optimizar la utilidad de los polímeros adsorbidos en superficies, en aplicaciones como las mencionadas, es importante identificar y controlar los diversos factores que afectan la estructura de la capa polimérica adsorbida y las interacciones que dicha capa establece con sus alrededores.

Desde el punto de vista del físico, el análisis de los cepillos polielectrolíticos puede resultar de utilidad, como sistema modelo, para el estudio de una variedad de sistemas físicos en superficies e interfaces (tales como monocapas moleculares, membranas, polímeros confinados, etc). Puede también ser de algún uso para comprender mejor la física estadística de polielectrolitos en general.

Dependiendo de la concentración superficial de cadenas “adheridas” a la superficie, de la carga de las cadenas y de diversas condiciones de los alrededores (tales como el pH o la fuerza iónica), el comportamiento de los polielectrolitos adsorbidos en la superficie

es diferente. En el capítulo 2 daremos una breve discusión sobre los distintos regímenes, analizados ampliamente en la literatura, por ejemplo mediante el uso de análisis de escalamiento [7,10-12]. Los cepillos polielectrolíticos pueden ser clasificados de acuerdo a su comportamiento ante cambios en las propiedades del solvente. En los denominados cepillos *templados*, la carga de la cadena es independiente del pH local (es decir, es fijada únicamente por la síntesis química). Éste es el caso cuando los grupos ionizables son ácidos fuertes, por ejemplo, grupos sulfato (SO_4^{-2}). Por otra parte, en los llamados cepillos *recocidos*, la carga sí depende del pH local y se establece un equilibrio a lo largo de la cadena entre porciones en las cuales los grupos ionizables están totalmente disociados y porciones en las que no. Éste caso se presenta cuando los grupos cargados son ácidos débiles, por ejemplo grupos carboxilo (COO^-).

Diversas técnicas experimentales, tales como elipsometría [13], dispersión de neutrones [14-18], reflectividad de neutrones [17] o resonancia magnética nuclear [17] han sido utilizadas para obtener información directa sobre la distancia de elongamiento de los cepillos poliméricos (o polielectrolíticos), la cantidad de polímero adsorbido en la superficie o sobre los perfiles de concentración dentro de los cepillos. Otro método para investigar experimentalmente la estructura y las propiedades de los cepillos poliméricos consiste en medir las fuerzas normales que surgen cuando dos superficies opuestas, cubiertas ambas con cepillos, son aproximadas una a la otra. Dichas mediciones pueden ser llevadas a cabo mediante el uso del Aparato de Fuerzas Superficiales (AFS) [19-21]. En forma alternativa, las técnicas asociadas al microscopio de fuerzas atómicas (MFA) [22] pueden ser utilizadas para medir experimentalmente las fuerzas normales que surgen cuando un solo cepillo polimérico es comprimido por una punta, proporcionando información adicional a la del AFS.

Objetivos del Trabajo de Tesis.

Diversos aspectos teóricos de la estructura de los cepillos polielectrolíticos serán discutidos en este trabajo de tesis de doctorado. Un énfasis particular se le dará al análisis de las fuerzas normales que surgen cuando dos cepillos polielectrolíticos opuestos son comprimidos el uno contra el otro. Diversos grupos de investigación [12, 15, 16, 23] han presentado, en la literatura, tratamientos teóricos de campo medio que permiten obtener una descripción detallada de un cepillo polimérico (o polielectrolítico) aislado. Las interacciones entre dos cepillos polielectrolíticos opuestos, sin embargo, sólo habían sido estudiados, hasta donde llega nuestro conocimiento, al nivel de análisis de escalamiento [7, 24, 25]. Por el contrario, como se remarcó más arriba, se cuenta en la actualidad con la técnica experimental del AFS que permite medir dichas interacciones en forma directa. Por las razones mencionadas, uno de los objetivos principales del trabajo de tesis fue la obtención de expresiones analíticas del perfil de fuerzas entre cepillos polielectrolíticos. Dichas expresiones analíticas serán obtenidas dentro del marco de la teoría de campo medio de Poisson-Boltzmann [19]. Esto nos permitirá estudiar con mayor precisión el comportamiento de los cepillos polielectrolíticos bajo cambios en las propiedades del disolvente y del polímero (tales como la fuerza iónica, el grado de ionización de las cadenas, etc). Nos concentraremos en el presente trabajo en los cepillos polielectrolíticos templados (el estudio de los cepillos recocidos será dejado para el futuro).

Todos los modelos de cepillos descritos en la presente tesis fueron desarrollados en colaboración con Mario N. Tamashiro y Philip Pincus [26], durante una estancia de investigación en la Universidad de California en Santa Barbara (UCSB).

Un segundo objetivo del trabajo es la comparación de nuestros resultados teóricos del perfil de fuerzas entre dos cepillos polielectrolíticos con mediciones experimentales de dicho perfil. Para este propósito contamos con la colaboración de Philip A. Schorr y Marc Balastre, dentro del grupo experimental de Matthew Tirrell en la UCSB. Ellos midieron las fuerzas entre cepillos de poli(estireno-4-sulfonato) de sodio adsorbidos en superficies de mica modificadas con OTE (octadeciltriethoxisilano) inmersas en solución acuosa [26].

Con el propósito de demostrar el valor de la teoría de campo medio de Poisson-Boltzmann en un sistema más simple que no incluye cepillos polielectrolíticos, se discutirá adicionalmente en el presente trabajo de tesis el análisis de un sistema consistente en dos superficies cargadas inmersas en una solución acuosa de polielectrolito (sin afinidad por las

superficies). Este análisis se desarrolló bajo la supervisión del Dr Philip Pincus. Dado que el espacio entre las dos superficies es menor que el radio de giro del polímero en solución, las cadenas son excluidas de dicho espacio. El tratamiento teórico con base en la ecuación de Poisson-Boltzmann permite predecir tanto la longitud efectiva de Debye como las fuerzas de doble capa bajo tales condiciones. Estas predicciones fueron comparadas con resultados experimentales llevados a cabo utilizando el AFS por Tadmor et al [27], dentro del grupo de Jacob Israelachvili en la Universidad de California, Santa Barbara (UCSB) [27]. El mencionado grupo experimental realizó mediciones de fuerzas entre superficies pulidas de mica inmersas en una solución acuosa de ácido hialurónico, $(C_{14}H_{21}NO_{11})_n$.

Capítulo 1.- Técnicas Experimentales utilizadas para el estudio de Cepillos Polielectrolíticos.

En el presente capítulo haremos una breve descripción de las diversas técnicas experimentales utilizadas para obtener información de la estructura de los cepillos poliméricos y polielectrolíticos. Haremos particular énfasis en el Aparato de Fuerzas Superficiales (AFS), aparato utilizado para medir las fuerzas entre dos superficies con distancias de separación del orden de angstroms o nanómetros. Dicho aparato ha sido utilizado asimismo para investigar las interacciones entre dos cepillos poliméricos, tanto neutros como cargados [13, 21, 22]. En capítulos posteriores compararemos resultados experimentales obtenidos con el AFS con nuestras predicciones teóricas.

1.1.-Aparato de Fuerzas Superficiales (AFS).

Diversas técnicas experimentales han sido desarrolladas para medir leyes de fuerza entre dos superficies en un nivel de resolución de angstroms [28]. El AFS fue originalmente diseñado por Tabor y Winterton [29] y fue perfeccionado por Israelachvili e Tabor [20, 30], con el propósito de medir las fuerzas de van der Waals entre superficies de mica molecularmente suaves en aire o vacío.

Actualmente, el AFS se ha transformado en una herramienta de investigación estándar en muchos laboratorios, permitiendo medir directamente interacciones entre superficies en vapores controlados o inmersas en líquidos [31, 32]. La distancia de resolución es de alrededor de 0.1 nm y la sensibilidad de la fuerza es de alrededor de 10^{-8} N. Un dibujo esquemático del aparato se muestra en la Figura 1.1. En la figura se muestran dos superficies atómicamente suaves inmersas en un líquido que pueden ser aproximadas la una a la otra de forma altamente controlada. Ambas superficies tienen localmente la forma de dos cilindros cruzados perpendicularmente. Las superficies también pueden moverse lateralmente, permitiendo de este modo medir las fuerzas de fricción viscosa. La separación entre las dos superficies se mide mediante una técnica óptica que utiliza anillos de interferencia de haz múltiple [19]. Aquí las dos películas de mica transparentes primero se platean con una capa de 50-60 nm de plata pura y, posteriormente, se pegan a un disco curvo de sílica. Una vez en posición en el aparato, un haz de luz blanca atraviesa perpendicularmente ambas superficies y el haz emergente se enfoca en una incisión de un espectrómetro de rejilla. A partir de las posiciones y colores de los anillos de interferencia obtenidos, es posible medir la

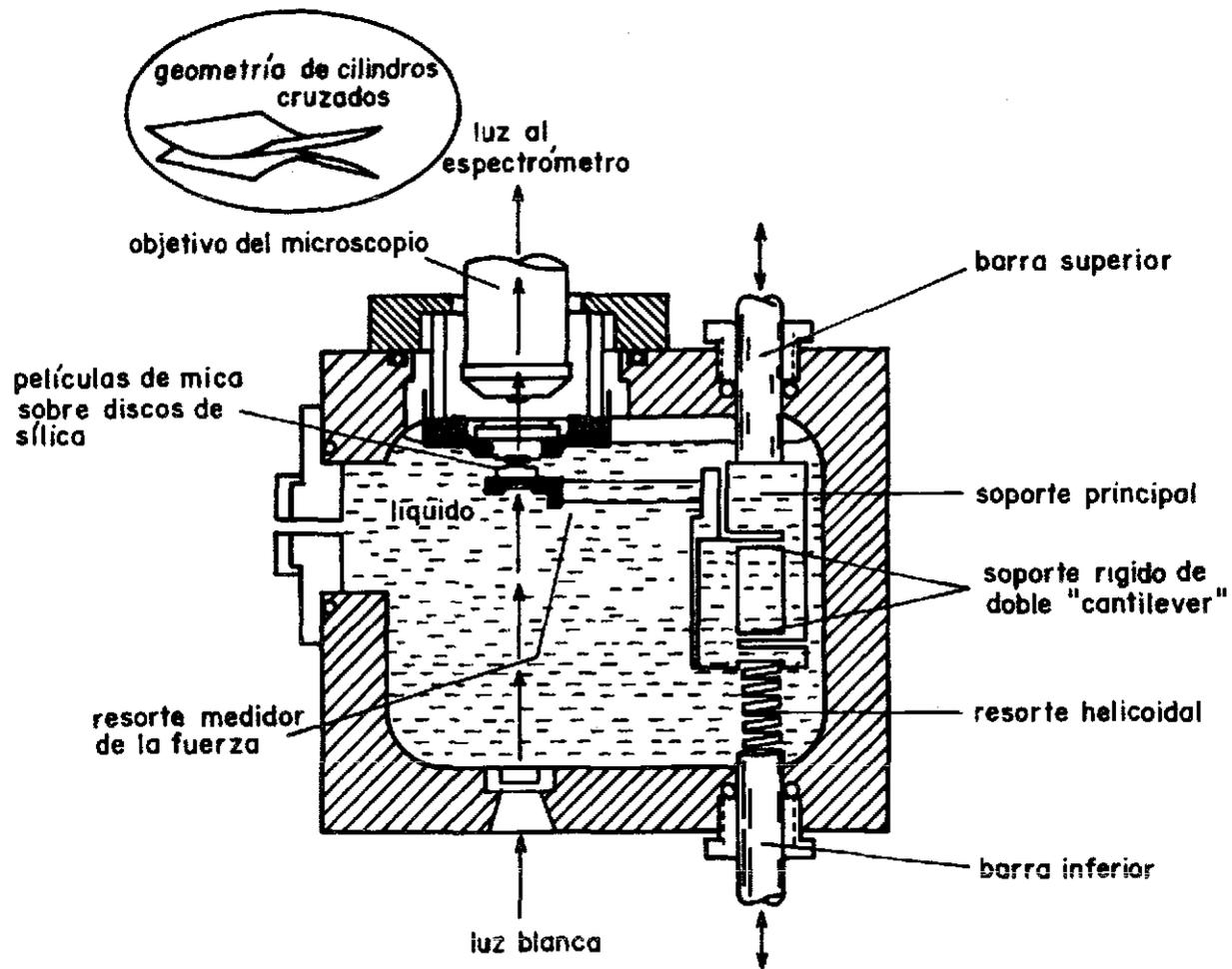


Figura 1.1.- Diagrama esquemático del Aparato de Fuerzas Superficiales, instrumento utilizado para medir directamente la ley de fuerza entre dos superficies (figura tomada de la referencia 19).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

distancia entre las superficies, así como su forma exacta y el índice de refracción del líquido entre ambas.

La fuerza entre las superficies, por su parte, se mide de la forma explicada a continuación. La superficie superior está montada sobre un cristal piezoeléctrico capaz de producir movimiento normal controlado con mucha precisión (el control de distancia fina permite una precisión de $\pm 1 \text{ \AA}$), mientras que la superficie inferior está montada sobre un resorte cantilever débil, que puede moverse normalmente en un rango de distancias que va desde nanómetros a milímetros. La medición de la fuerza se lleva a cabo expandiendo o contrayendo el cristal piezoeléctrico en una cantidad conocida y midiendo ópticamente la distancia real que las superficies se han separado. La diferencia entre ambas distancias, multiplicada por la constante característica del resorte medidor de la fuerza, da la diferencia de fuerzas entre la posición inicial y la final. A partir de la medición simultánea de la fuerza normal y la separación, es posible obtener una completa ley de fuerza entre las superficies (como función de la separación entre ambas). Los interesados pueden encontrar descripciones más detalladas del aparato en la literatura [19, 31, 33].

La aproximación de Deryaguin.

Bajo ciertas condiciones se puede utilizar una expresión aproximada que permite relacionar la fuerza, $F(D)$, entre dos superficies curvas separadas una distancia D y la energía de interacción por unidad de área, $E(D)$, entre dos superficies planas con la misma separación y en una situación física análoga. Esta aproximación fue originalmente propuesta por Deryaguin [34]. La expresión de Deryaguin resulta sumamente útil puesto que permite la comparación de una cantidad, $F(D)$, medida experimentalmente en forma directa con el AFS, y otra cantidad, $E(D)$, que puede ser obtenida en forma relativamente más sencilla con algún modelo teórico. Una discusión detallada de la aproximación de Deryaguin y su justificación teórica se puede encontrar en la literatura [19, 35]. La condición de validez de dicha aproximación es que la energía $E(D)$ debe decaer en forma suficientemente rápida con la distancia de tal manera que puedan ser despreciadas las contribuciones a la interacción de elementos de área muy alejados de la zona de mayor acercamiento entre las superficies, de modo que los efectos de curvatura no sean muy grandes. Esta condición también puede expresarse pidiendo que

$$L_0, D \ll R \tag{1}$$

donde L_0 es la escala de longitud para la cuál la interacción decae a cero y R es el radio de curvatura de los cilindros (que suponemos es el mismo para ambos).

La fórmula de Deryaguin expresa que la relación entre la fuerza $F(D)$ y la energía por unidad de área $E(D)$ está dada por

$$F(D) = \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}} E(D) \quad (2)$$

donde λ_1 y λ_2 son constantes que dependen tanto de los dos radios principales de curvatura de ambas superficies como del ángulo entre los ejes principales de los dos cuerpos [35]. En el caso especial de dos cilindros cruzados perpendicularmente, que nos interesa particularmente puesto que es el arreglo geométrico de las superficies en el AFS, la fórmula (2) se reduce a

$$F(D) = (2\pi R) E(D) \quad (3)$$

A continuación daremos un resumen muy breve de la demostración de la expresión (2), presentada con más detalle en la referencia 35. Consideremos los cuerpos 1 y 2 muy cercanos el uno del otro, como en la figura 1.2. Consideremos ahora un elemento de área dS en el punto $P(x, y, z)$ sobre la superficie del cuerpo 1. Puesto que la curvatura de los cuerpos 1 y 2 es grande en comparación a la distancia de separación entre los cuerpos, D , entonces el elemento de área dS puede ser considerado en forma aproximada como un elemento de superficie de un plano (con las propiedades del cuerpo 1) paralelo a otro plano (con las propiedades del cuerpo 2) a una distancia d (ver Figura 1.2). Si $E(d)$ es la energía de interacción entre el plano 2 y un área unidad del plano 1, entonces $dV = E(d) dS$ es la energía de interacción del elemento de área dS del cuerpo 1 con el cuerpo 2. La energía de interacción total entre ambos cuerpos sería

$$V(D) = \int E(d) dS \quad (4)$$

En virtud de la condición (1) la distancia d puede ser aproximada, a orden cuadrático, como

$$d = D + \frac{x^2}{2R_1} + \frac{y^2}{2R_2} + \frac{(x')^2}{2R_1'} + \frac{(y')^2}{2R_2'} \quad (5)$$

donde (x, y) y R_1, R_2 son, respectivamente, el sistema de ejes principales y los radios principales de curvatura del cuerpo 1, mientras que (x', y') y R_1', R_2' son los correspondientes

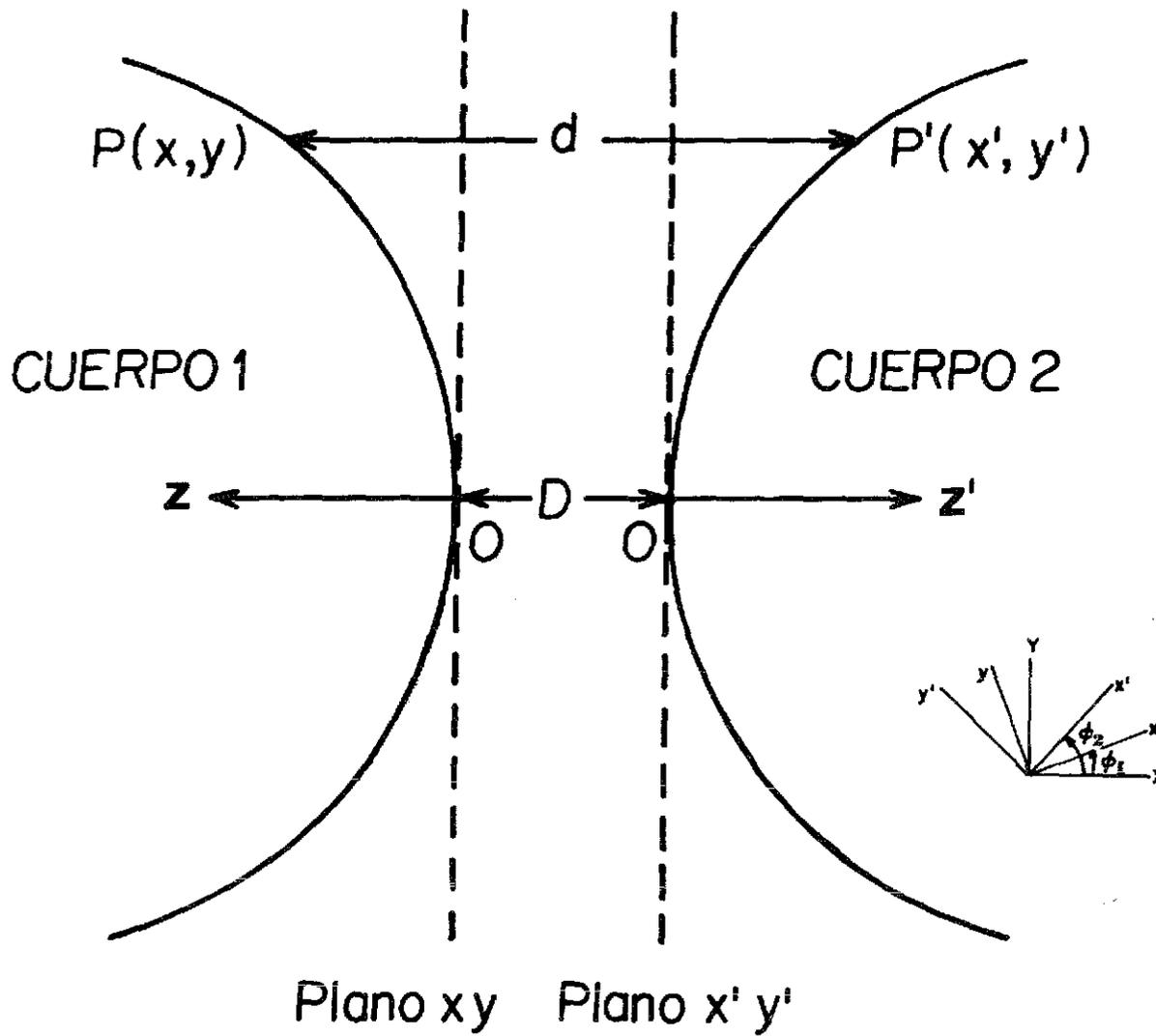


Figura 1.2.- Esquema ilustrando la geometría de la interacción entre dos superficies en solución acuosa (diagrama auxiliar para la demostración de la aproximación de Deryaguin [35]).

al cuerpo 2. Si llamamos ϕ_1 al ángulo que hacen los ejes principales (x, y) del cuerpo 1 con un nuevo sistema de ejes (X, Y) y, del mismo modo, llamamos ϕ_2 al ángulo entre los ejes (x', y') y los ejes (X, Y) , podemos simplificar la expresión (5) si elegimos los nuevos ejes de tal manera que $\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)\text{sen}(2\phi_1) + \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)\text{sen}(2\phi_2)$ [35]. En este caso, la expresión (5) se reescribe en la forma $d = D + \frac{\lambda_1}{2}X^2 + \frac{\lambda_2}{2}Y^2$, donde λ_1 y λ_2 son constantes características de la geometría de la situación física [35]. Substituyendo en la ecuación (4) se obtiene que

$$V(D) = \int_{-\infty}^{\infty} dX \int_{-\infty}^{\infty} dY E \left(D + \frac{\lambda_1}{2}X^2 + \frac{\lambda_2}{2}Y^2 \right) \quad (6)$$

Tras una secuencia de cambios de variable, la ecuación (6) puede ser reescrita en la forma $V(D) = \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda_1\lambda_2}}E(D)$. Notando finalmente, que la fuerza $F(D)$ ejercida por un cuerpo sobre el otro está dada por $F(D) = -\frac{\partial V}{\partial D}$ obtenemos la expresión de Deryaguin (2).

Cabe destacar que, a pesar de que la aproximación de Deryaguin está bien justificada desde el punto de vista teórico, su utilización práctica en el análisis de datos experimentales del AFS se ha puesto en duda en muchos casos [36], debido a que cuando las fuerzas son muy intensas las superficies se deforman. La mica moscovita es el material favorecido para las superficies en las mediciones con el AFS debido a que es un material transparente y suave a nivel atómico y, adicionalmente, es fácilmente dividido en películas delgadas transparentes apropiadas para las mediciones ópticas. Sin embargo, es relativamente fácil de deformar ante presiones [36] (por ejemplo, una repulsión relativamente fuerte “aplana” las superficies de mica [36]).

1.2.- Otras técnicas de análisis de los cepillos.

El Microscopio de Fuerzas Atómicas (MFA) es una técnica relativamente nueva desarrollada primero por Bining, Quate y Gerber [37]. Este instrumento mide las fuerzas (a nivel atómico) entre una superficie y una punta, hecha típicamente de silicón o nitrato de silicón. La punta está montada al final de un resorte cantilever que se deflección cuando una fuerza actúa entre la superficie y la punta. La magnitud de la deflección es determinada mediante una técnica óptica. El MFA es capaz de medir movimientos del resorte desde micrones hasta alrededor de 0.1 \AA . El límite de resolución de la fuerza es de aproximadamente $\pm 10^{-12}$ N. Las mediciones pueden ser realizadas ya sea en presencia de aire o de un disolvente.

La principal ventaja del MFA para las mediciones de fuerza directas en interfaces está en su capacidad para detectar fuerzas en áreas tan pequeñas como 10 nm^2 . Kelley

et al [5] han utilizado el MFA para estudiar la estructura de cepillos poliméricos y polielectrolíticos. Específicamente utilizaron el MFA para obtener un perfil de fuerza-distancia entre un cepillo polimérico neutro de poli(2-vinilpiridina)-poliestireno (PVP-PS) y una superficie de mica suave [5]. Los autores obtuvieron una distribución de los perfiles de fuerza con dos distancias características de alcance de la fuerza (relacionadas a dos diferentes “grosos” del cepillo) [5]. Esto muestra que los cepillos se adsorben en realidad en “islas” en vez de formar superficies completamente homogéneas y que la punta es capaz de distinguir entre regiones de alta y baja densidad de cadenas. Los mismos autores llevaron a cabo un estudio [5] de los perfiles de fuerza-distancia, medidos mediante el MFA, entre una superficie de mica desnuda y un cepillo polielectrolítico, formado por la adsorción en mica del copolímero de dos bloques poli(4-tert-butilestireno)-poli(estireno-4-sulfonato) de sodio (PtBS-NaPSS) disuelto en agua. Dichos perfiles fueron medidos bajo diferentes condiciones de concentración de sal (NaCl) [5].

Otros diversos métodos experimentales han sido utilizados para investigar las propiedades físicas de los cepillos poliméricos y polielectrolíticos. La técnica de dispersión de neutrones a ángulos pequeños (SANS) [14-18] permite sondear directamente la estructura interna de cepillos adheridos a partículas coloidales o a gotas. La idea básica de dicha técnica descansa en el hecho de que se puede hacer coincidir la intensidad de dispersión de las partículas o gotas con la del disolvente, de manera que la capa polimérica adsorbida está en alto contraste con sus alrededores y domina la dispersión de neutrones [17]. El método de Crowley [38], para el análisis de los datos obtenidos con SANS, permite obtener directamente el perfil de densidad de monómeros como función de la distancia a la superficie de adhesión [17, 38]. La técnica del SANS está limitada a dispersiones de partículas, pero el método de reflectividad de neutrones [17] puede dar en principio información similar sobre superficies planas.

La resonancia magnética nuclear (NMR) es otra técnica experimental que se ha utilizado para estudiar capas poliméricas adsorbidas en una superficie [17]. La premisa básica del método es que la movilidad de los segmentos en la capa adsorbida determina sus tiempos de relajación de NMR. En el caso de estrechamiento extremo [39], la alta movilidad de las colas contribuye a una línea “delgada” de NMR, mientras que aquellos segmentos cercanos a la superficie no se mueven isotrópicamente y contribuyen a una línea “gruesa” de NMR. Este hecho permite obtener información sobre la concentración de segmentos en

la capa adsorbida [17].

La técnica de elipsometría ha sido utilizada también para el estudio de los cepillos poliméricos [13]. Cuando un haz de luz polarizado se refleja en una superficie o interfaz, ocurren cambios tanto en la amplitud como en la fase de las componentes paralela y perpendicular (al plano de incidencia) del campo eléctrico asociado al haz. La elipsometría permite medir dos parámetros que describen dichos cambios en la polarización del campo reflejado por la superficie o interfaz [13]. En particular, dicha interfaz puede ser un cepillo polimérico. McCrackin [13] ha desarrollado un programa en FORTRAN que permite estimar numéricamente, a partir de los datos experimentales elipsométricos, la cantidad de polímero adsorbido en una superficie (en gramos por angstrom cuadrado). Finalmente, si el peso molecular del polímero es conocido, el área por cadena polimérica adherida a la superficie, $1/s$, puede ser estimada.

Capítulo 2.- Aspectos Teóricos de los Cepillos Poliméricos y Polielectrolíticos.

Cepillos poliméricos neutros.

La amplia maquinaria desarrollada para describir el comportamiento de cadenas poliméricas en soluciones diluidas y semidiluidas [40-42] ha proporcionado una base fundamental para el estudio de la física de la adsorción de polímeros en superficies y de los cepillos poliméricos. Un elemento fundamental de dicha maquinaria es el análisis de escalamiento. El concepto de análisis de escalamiento para soluciones semidiluidas fue hecho popular por De Gennes [40] y fue posteriormente confirmado con la teoría del grupo de renormalización. El análisis de escalamiento proporciona una manera simple de identificar los aspectos físicos esenciales en un problema, permitiendo predecir ordenes de magnitud de propiedades de las soluciones diluidas y semidiluidas, aunque ignorando al mismo tiempo los prefactores numéricos.

Uno de los resultados bien conocidos del análisis de escalamiento de soluciones poliméricas [40] es que la distancia cuadrática media extremo-a-extremo de una cadena polimérica neutra en solución diluida está dada por $R_g \sim aN^\nu$, donde a representa la longitud de persistencia de la cadena y N el número de longitudes de persistencia a lo largo de la cadena (si la cadena es totalmente flexible, a sería la dimensión de un monómero y N el número de monómeros por cadena). El valor del exponente ν depende de la calidad del disolvente: $\nu = 3/5$ para un buen disolvente; $\nu = 1/3$ para un mal disolvente; $\nu = 1/2$ para un "disolvente teta", definido como uno en el que las interacciones estéricas de "volumen excluido" son compensadas por las atracciones de corto alcance entre los monómeros.

Los trabajos pioneros en el estudio teórico de los cepillos poliméricos fueron los de Alexander (1977) [43] y De Gennes (1980) [44]. Utilizando métodos de análisis de escalamiento semejantes a los utilizados en el caso de soluciones semidiluidas, los autores mencionados examinaron diversas propiedades cualitativas de los cepillos poliméricos neutros inmersos en un buen disolvente. En la discusión siguiente denotaremos por s el área promedio por cadena adherida a la superficie. Asimismo, denotaremos por R_g el radio de giro que tendría una cadena polimérica si estuviera libre en una solución diluida no adherida a la superficie (esto es, $R_g = aN^\nu$). En el análisis de De Gennes, cada cadena componente del cepillo es subdividida en un conjunto de "burbujas", cada una con dimensiones del

mismo orden que la distancia media entre cadenas sujetas a la superficie. Dentro de cada “burbuja” el polímero se comporta de la misma forma que lo haría en solución diluida.

En el límite de baja concentración superficial de cadenas adheridas a la superficie ($s^{\frac{1}{2}} > R_g$), puede considerarse que cada cadena ocupa aproximadamente una media esfera con un radio comparable a R_g (Ver Figura 2.1a). En este caso las diferentes cadenas no interactúan fuertemente unas con otras. Se dice usualmente que se ha formado un arreglo de “champiñones”. El caso más interesante, sin embargo, es el de fuerte interpenetración de las cadenas adheridas a la superficie (esto es, cuando $R_g > s^{\frac{1}{2}}$, condición que puede transformarse en $(a^2/s) > N^{6/5}$ para un buen disolvente). En este caso, las cadenas se elongan fuertemente en la dirección normal a la superficie debido a la interacciones de volumen excluido entre los monómeros (Ver Figura 2.1b). Es bajo estas condiciones cuando decimos que se ha formado un “cepillo”.

Llamaremos “entropía conformacional” del cepillo a la entropía que corresponde al número posible de conformaciones de las cadenas poliméricas que dan como resultado un mismo grosor del cepillo H . La energía libre asociada a dicha entropía conformacional es conocida como “energía elástica”. A medida que el cepillo es elongado, se pierde entropía conformacional (el caso extremo de una cadena totalmente elongada corresponde a una única conformación de la cadena). El resultado es una fuerza elástica, dirigida hacia la superficie, que se contrapone a la fuerza repulsiva, debida a las interacciones entre monómeros. Es el balance entre ambas fuerzas lo que determina el grosor del cepillo en el equilibrio.

Alexander y De Gennes obtuvieron que el grosor del cepillo, H , escala como:

$$H \sim N a s^{-(1-\nu)/2\nu} \quad (1)$$

Observese que el grosor del cepillo es proporcional al número de monómeros N por cadena, correspondiendo a una fuerte elongación de las cadenas. En el caso especial de que el cepillo esté inmerso en un buen disolvente, la ecuación (1) se transforma en $H \sim N a s^{-1/3}$.

La llamada *Aproximación de Alexander-De Gennes* fue la suposición esencial en el análisis de ambos trabajos. Dicha aproximación consiste en suponer que todas las cadenas están elongadas de manera idéntica y uniforme, de modo que todos los extremos libres terminan exactamente a la misma distancia H de la superficie de adhesión de las cadenas (llamaremos a esto en adelante “monodispersidad de los extremos libres” en oposición a la “polidispersidad de los extremos libres” que consistiría en permitir que los extremos

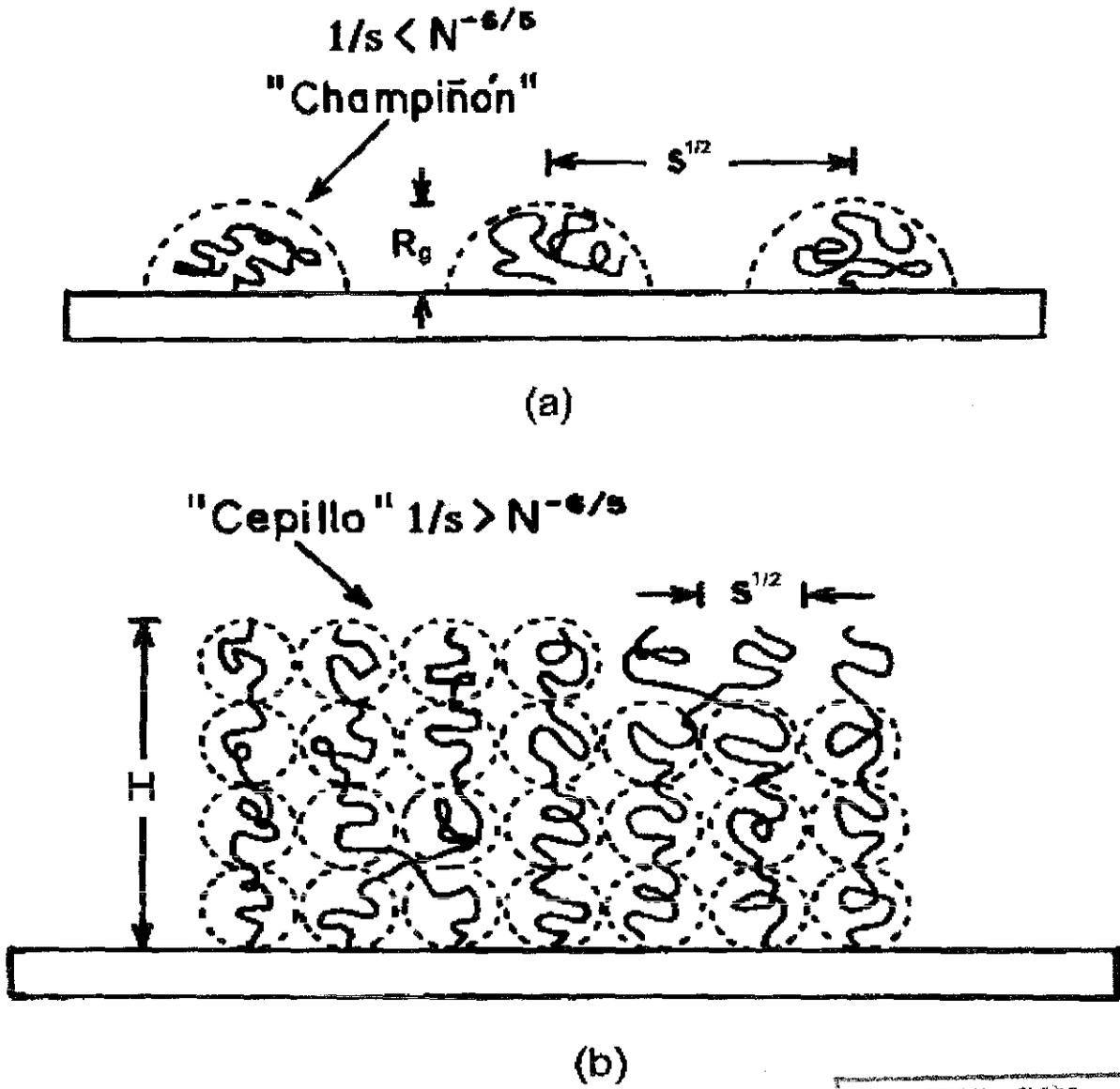


Figura 2.1.- Diagrama que muestra la diferencia entre los regímenes de "champiñones" (a) y de "cepillos" (b). En el primer caso, cuando $R_g < s^{1/2}$, las cadenas adheridas a la superficie se encuentran aisladas unas de otras. En el segundo caso, cuando $R_g > s^{1/2}$, las cadenas se interpenetran y se elongan perpendicularmente respecto de la superficie debido a las interacciones repulsivas entre los monómeros.

de diversas cadenas se extiendan hasta diversas distancias) y además la distribución de monómeros es homogénea en todo el espacio ocupado por el cepillo. Es decir, la densidad de monómeros tiene la forma de una función escalón, como se explicará con detalle en el capítulo 4. Witten et al [45], posteriormente, mostraron en forma convincente que, para el caso de cepillos poliméricos neutros, la monodispersidad de los extremos libres implica directamente la homogeneidad de la densidad monomérica.

En forma implícita la aproximación de Alexander-De Gennes está incluida en todos los resultados de análisis de escalamiento referidos hasta ahora. La imagen basada en esta aproximación permite desarrollar análisis simples que usualmente dan la dependencia correcta del grosor del cepillo H en los principales parámetros del sistema, tales como el área por cadena s , la calidad del disolvente en el caso de polímeros neutros, el grado de ionización α y la concentración de sal n_s , en el caso de los polielectrolitos, etc. Sin embargo, esta aproximación es claramente poco realista. En la realidad, la estructura del cepillo es inhomogénea en la dirección X y los extremos libres están distribuidos a lo largo de todo el espacio ocupado por el cepillo. La diferencia entre ambas situaciones se muestra en la Figura 4.1 (capítulo 4) para el caso especial de cepillos polielectrolíticos.

La constricción impuesta por la aproximación de Alexander-De Gennes puede ser relajada en el marco de la teoría del campo autoconsistente [46-49]. Este método relaciona el potencial de campo medio que actúa sobre un monómero con la estructura local de sus alrededores. Dado que la estadística de la cadena depende del campo medio, que a su vez depende de la estadística de la cadena, el resultado obtenido con este método es llamado "autoconsistente". En una serie de trabajos publicados por Zhulina et al [46, 47] y, en forma independiente, por Milner, Witten y Cates (MWC) [48, 49], se desarrollaron modelos de campo autoconsistente que estudian la estructura inhomogénea de los cepillos poliméricos neutros en el límite de cadenas fuertemente elongadas (donde $H \gg R_g$). Ambos grupos de investigación se inspiraron en una sugerencia de N. Semenov [50, 51] planteada originalmente para el caso de un fundido de copolímeros de bloque. En la teoría de MWC se plantea una analogía precisa entre la trayectoria más probable de la cadena entre la superficie de adhesión ($X = 0$) y el extremo libre ($X = X'$) y la trayectoria de una cierta partícula clásica [48, 49]. Bajo esta analogía, la longitud de arco de la cadena (índice monomérico n) corresponde al "tiempo" y el grado de elongamiento local, $\frac{dX}{dn}$, a la velocidad. Las partículas ficticias se mueven según la siguiente ecuación de movimiento: $\frac{d^2 X}{dn^2} = -\frac{dU}{dX}$,

donde U es el negativo del potencial químico autoconsistente. Dado que no hay tensión en el extremo libre de la cadena, ocurre que $\frac{dX}{dn}(n = 0) = 0$; es decir, la partícula comienza desde el reposo. Puesto que todas las cadenas alcanzan al “tiempo” $n = N$ la posición de la superficie de adhesión, $X = 0$, independientemente de la posición del extremo, se sigue que el potencial $U(X)$ debe ser un potencial de oscilador armónico (que es un potencial de “tiempos iguales”). Haciendo uso de este argumento, MWC concluyeron que la densidad de monómeros dentro de un cepillo polimérico neutro tiene un perfil parabólico como función de la distancia a la superficie de adhesión de las cadenas [48, 49]. Siguiendo un método de análisis diferente, Zhulina et al demostraron independientemente el mismo resultado [43]. Puesto que el resultado mencionado es importante para los desarrollos teóricos presentados en el presente trabajo de tesis, incluiremos una demostración teórica del perfil parabólico de la densidad de monómeros en el capítulo 4 (como caso particular de un teorema más general).

Recientemente la teoría del campo autoconsistente de los cepillos poliméricos neutros ha tenido desarrollos en diversas direcciones, incluyendo correcciones que toman en cuenta el efecto de la polidispersidad del número de monómeros [53, 54], la extensibilidad finita de las cadenas [55, 56], así como efectos de la saturación de la densidad [57, 58]. Asimismo, ha habido diversos intentos [59, 60] de extender la teoría a cepillos adheridos a superficies curvas, tales como coloides esféricos y cilíndricos.

Cepillos polielectrolíticos.

Mientras que en el caso de los polímeros neutros, los parámetros relevantes involucrados son esencialmente el peso molecular, la densidad superficial de cargas adheridas y la calidad del disolvente, en el caso de los polielectrolitos tenemos que tomar en cuenta además la fuerza iónica de la solución y el grado de ionización de los grupos cargados a lo largo de la cadena. El problema se complica debido a la falta de datos experimentales sobre las propiedades de los polielectrolitos adheridos a superficies, datos que pudieran contrastarse con las suposiciones teóricas así como guiar las investigaciones futuras. Por estas razones, resulta más difícil obtener una descripción teórica detallada de las propiedades de polielectrolitos adheridos a una superficie. Sin embargo, en el caso del régimen de “cepillo polielectrolítico”, la familiaridad existente con las superficies cargadas de “doble capa” [19] permite obviar un entendimiento detallado de las propiedades de las soluciones polielec-

trolíticas.

Pincus (1991) [7] extendió los métodos de análisis de escalamiento a los cepillos polielectrolíticos. En la discusión de sus resultados, denotaremos por n_s la concentración de sal y por α el grado de ionización de los monómeros. Pincus encontró cuatro regímenes cualitativamente distintos para un cepillo polielectrolítico:

(i) *Régimen Osmótico.*

Supongamos que la concentración de sal es despreciable con respecto a la concentración de los contraiones en el interior del cepillo, lo que implica la condición $n_s < \frac{\alpha^{1/2}}{sa}$. Supongamos además que se cumple la condición de que $N\alpha^{3/4} > \left(\frac{s}{4\pi l_B a}\right)^{1/2}$, donde $l_B = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T}$ es la longitud de Bjerrum con ϵ_0 la permitividad del vacío. La longitud de Bjerrum puede interpretarse físicamente como la longitud a la cuál la energía de interacción entre dos cargas electrónicas, cada una de carga e , sobre otra, inmersas ambas en un disolvente de constante dieléctrica ϵ , comienza a ser superada por la energía $k_B T$ asociada a la temperatura del sistema. La condición anterior implica que el grosor del cepillo es mayor que la escala de distancias a la cuál una carga de prueba es neutralizada por los contraiones del cepillo.

En las condiciones descritas arriba se presenta el llamado “*régimen osmótico*” donde el efecto dominante de la electrostática consiste en “atrapar” los contraiones dentro del cepillo, neutralizando la carga eléctrica en su interior. Esto es, se considera a los contraiones como un gas ideal confinado a una capa de espesor de orden igual al del grosor del cepillo, H . Dicho grosor es entonces determinado por el balance entre la presión osmótica de los contraiones atrapados y la fuerza elástica producida por la resistencia de las cadenas a elongarse y así perder entropía conformacional. Como resultado de este balance, el grosor de equilibrio escala como:

$$H \sim \alpha^{1/2} a N \quad (2)$$

Nótese que, a diferencia del caso de polímeros neutros (1), en este caso las cadenas que constituyen el cepillo están tan elongadas, debido a la fuerte interacción coulombiana, que se pierde la dependencia en la densidad superficial de cadenas adheridas, $1/s$.

(ii) *Régimen de Pincus.*

Consideremos ahora la situación en que la presencia de contraiones en el cepillo es aún dominante sobre la de los iones de sal ($n_s < \frac{\alpha^{1/2}}{sa}$) pero la condición $N\alpha^{3/4} > \left(\frac{s}{4\pi l_B a}\right)^{1/2}$ no se cumple y, por lo tanto, la distribución de contraiones se extiende más allá del cepillo. En esta situación, visto desde lejos, el cepillo actúa del mismo modo que como lo haría una superficie cargada con densidad superficial de carga $\frac{\alpha N}{s}$. Puede considerarse que los contraiones se encuentran atrapados en una capa de extensión $\Lambda > H$, medida desde la superficie de adhesión de las cadenas, donde $\Lambda = \frac{s}{(2\pi l_B \alpha N)}$ es la longitud de Gouy-Chapman [19], longitud característica de apantallamiento de la superficie cargada en ausencia de sal. Pincus mostró que, bajo las condiciones mencionadas, el grosor del cepillo escala como

$$H \sim l_B \frac{(\alpha a)^2}{s} N^3 \quad (3)$$

Este es el llamado “régimen de Pincus”. Resulta interesante notar la dependencia inusual de H con el número de monómeros como N^3 . Este régimen existe únicamente para grados de ionización muy pequeños, $\alpha \ll 1$. Si $\alpha \simeq 1$, la condición $N\alpha^{3/4} < \left(\frac{s}{4\pi l_B a}\right)^{1/2}$ implica densidades superficiales de carga tales que $s^{\frac{1}{2}} > R_g$ y, por lo tanto, no tendríamos un cepillo sino un conjunto de cadenas elongadas pero aisladas unas de las otras (como fue mostrado por Borisov et al [61] el “régimen de champiñones” aparece exclusivamente a densidades superficiales de cadena menores, cuando $s > H^2$. Las cadenas se elongan debido al largo alcance de las interacciones electrostáticas intracadena y, si $s < H^2$, la elongación es en la dirección perpendicular a la superficie de adhesión).

(iii) *Régimen salado.*

Consideremos ahora la situación en que la concentración de sal monovalente es suficiente para anular el efecto de los contraiones del cepillo. En esas circunstancias, las interacciones electrostáticas entre los monómeros ionizados de las cadenas son apantalladas por los iones de sal, de manera que pueden ser tratadas como interacciones de corto alcance, con un segundo coeficiente virial asociado igual a n_s^{-1} [Ver, por ejemplo, Referencia 62]. La energía de interacción entre monómeros (por cadena) puede entonces aproximarse como $n_s^{-1} \frac{(\alpha N)^2}{sH} k_B T$. Por su parte, la entropía de configuración de las cadenas (usualmente referida como “energía elástica”) puede escribirse, en el caso de cadenas elongadas, en la forma: $\frac{3}{2} \frac{H^2}{Na^2} k_B T$ [41, 42]. La energía libre total (por cadena) puede escribirse entonces, a

primera aproximación, como la suma de esos dos términos. La minimización de la energía libre con respecto al grosor de los cepillos, H , nos lleva a que

$$H \sim Na^{2/3}s^{-1/3}n_s^{-1/3} \quad (4)$$

Este es el llamado “*régimen salado*”. Puede observarse que el cepillo se colapsa con el incremento de la concentración de sal, pero siguiendo una ley de potencias relativamente débil, $n_s^{-1/3}$.

(iv) *Régimen cuasi-neutro*.

Finalmente, si la concentración de sal es tan alta que el segundo coeficiente virial correspondiente a las interacciones coulombianas apantalladas, n_s^{-1} , es menor que el segundo coeficiente virial que corresponde a las interacciones de “volúmen excluido”, las cadenas pueden considerarse efectivamente neutras y se recupera la ley de escalamiento (1) para cepillos poliméricos neutros.

Posteriormente, Borisov et al [61] mostraron que también se presenta un régimen cuasi-neutro para altas densidades de cadenas sujetas a la superficie, $1/s$, cuando las interacciones de “volúmen excluido” dominan sobre las electrostáticas. Dicho régimen tiene propiedades similares a la situación de alta concentración de sal.

Es importante remarcar que el análisis de escalamiento esbozado brevemente arriba (así como la teoría de campo autoconsistente, de la que hablaremos a continuación) suponen que los iones de sal son *monovalentes*. Si bien, dentro del marco de la teoría de Poisson-Boltzmann que describiremos más adelante en el trabajo de tesis, no hay diferencia formal entre los casos de iones monovalentes y multivalentes, en el caso de iones multivalentes las longitudes de apantallamiento se vuelven tan cortas que la aproximación de iones puntuales deja de ser correcta [7]. La física del problema en presencia de iones de sal multivalente es, por lo tanto, mucho más compleja.

Los primeros modelos numéricos de cepillos polielectrolíticos templados, basados en la teoría del campo autoconsistente, fueron desarrollados por Miklavic y Marcelja [63], así como por Misra et al [64]. Zhulina et al [24, 65] lograron construir un modelo *analítico* del campo autoconsistente para cepillos polielectrolíticos templados. Ellos demostraron que, en este caso, es el potencial electrostático, no la densidad de monómeros, el que tiene un perfil parabólico (como función de la distancia a la superficie de adhesión) dentro de la región ocupada por el cepillo. Dado que este hecho constituye un punto central en el desarrollo

teórico que nosotros llevamos a cabo, incluiremos una breve exposición de los resultados de Zhulina et al en el capítulo 4.

Se pueden encontrar en la literatura [12, 66] diversos diagramas de fases teóricos que muestran los diversos regímenes de comportamiento que presentan los sistemas de polielectrolitos adheridos a superficies, tanto en presencia de sal como en su ausencia. Entre los desarrollos posteriores cabe destacar la extensión del análisis de Zhulina et al a cepillos polielectrolíticos recocidos [60], cuyos resultados dependen de la aproximación de electroneutralidad local.

Capítulo 3.- El Problema General de la Interacción entre Dos Superficies Cargadas Inmersas en una Solución Electrolítica (Teoría de Campo Medio).

3.1.- Desarrollo Teórico.

Antes de realizar el análisis de los cepillos polielectrolíticos desde el punto de vista de la teoría de campo medio, comenzaremos por presentar una teoría más general que describe la interacción entre dos superficies planas cargadas inmersas en un disolvente (por ejemplo, agua). Los diversos tipos de interacciones entre superficies en solución han sido discutidos con detalle en la literatura [19]. Éstos incluyen muy diversas variedades de fuerzas, incluyendo fuerzas de Van der Waals, de solvatación, estéricas, etc, así como fuerzas electrostáticas. En la presente discusión supondremos que estas últimas, las fuerzas electrostáticas debidas a cargas locales *netas* (no a los momentos dipolares ni a momentos de orden mayor aún), son las dominantes en el sistema, de manera que podemos simplemente ignorar el resto de las interacciones.

En la primera parte del presente capítulo discutiremos el problema en una forma muy general. En la segunda parte del capítulo aplicaremos la teoría a un problema simple aún no relacionado a los cepillos polielectrolíticos pero que tiene la ventaja de poder ser fácilmente contrastado con resultados experimentales. Finalmente, en el capítulo siguiente aplicaremos la mencionada teoría al tema central de la presente tesis; esto es, a los cepillos polielectrolíticos.

Consideremos dos superficies planas idénticas, impermeables, con densidad de carga $-\sigma$, a una distancia D una de la otra. Se elige un sistema de coordenadas cartesianas de tal manera que las superficies están localizadas en los planos $X = 0$ y $X = D$, de tal manera que el eje X es perpendicular a las superficies y denota la distancia desde el plano $X = 0$. Las superficies están inmersas en una solución acuosa en presencia de sal, de manera que existe una distribución de iones de ambos signos en el espacio entre ambas superficies. Para simplificar la discusión, consideraremos que se trata de iones monovalentes (resultado, por ejemplo, de la disociación de cloruro de sodio, NaCl , en iones Na_+ y Cl_-). En las regiones externas al espacio entre las dos superficies (es decir, en las regiones $X < 0$ y $X > D$), supondremos que se extiende el substrato y no está presente ninguna densidad de carga (sin embargo, el sistema no está aislado como se explicará a continuación).

Haremos también la suposición adicional de que las interacciones disolvente-disolvente así como las interacciones disolvente-soluto no varían independientemente de la distribución específica de los iones en el espacio ocupado por el sistema. Esta suposición nos permite ignorar esencialmente el efecto del disolvente en el comportamiento del sistema. Por el momento no consideraremos tampoco el efecto de posibles cepillos polielectrolíticos “adheridos” a las superficies. Este efecto será estudiado en capítulos posteriores.

Describiremos el efecto de los iones libres mediante el uso de dos distribuciones de densidad promediadas transversalmente: $n_-(X)$ para los coiones (iones monovalentes con carga del mismo signo que las cargas en las superficies) y $n_+(X)$ para los contraiones (iones monovalentes de signo contrario a las cargas en las superficies). La suposición de campo medio, en el sentido de que las distribuciones dependen únicamente de la coordenada X , se basa en el hecho de que las superficies son infinitas y, por lo tanto, el sistema es translacionalmente invariante a lo largo de las direcciones transversales (Y e Z). El sistema se encuentra en contacto con un reservorio con valores determinados de las concentraciones de ambos tipos de iones, n_- y n_+ . Se permite un intercambio de iones libres con el reservorio de sal de tal manera que se mantienen constantes los potenciales electroquímicos, μ_- y μ_+ . De manera similar, el sistema está sujeto a una presión de exceso (exceso con respecto a la presión parcial del disolvente que suponemos es la misma en todas partes), P_0 , ejercida por los solutos en el reservorio. En resumen, nuestro sistema consta de las superficies cargadas y los iones libres ubicados en el espacio entre ambas superficies, mientras que la solución tampón funciona como un reservorio que fija la temperatura T , la presión de exceso P_0 y los potenciales electroquímicos μ_- y μ_+ . Por esta razón, describiremos el sistema mediante un potencial termodinámico, Ω (dependiente de T, P_0, μ_- y μ_+) que es la transformación completa de Legendre de la energía [68]. Llamaremos a partir de este momento a dicho potencial termodinámico “gran potencial modificado” puesto que es una transformación de Legendre adicional a la del gran potencial [68].

Debido a la simetría del sistema, es suficiente resolver el problema para el semiespacio $0 < X < D/2$. La solución para $D/2 < X < D$ es entonces evidente por simetría. Al nivel de campo medio, las correlaciones iónicas son despreciadas y los microiones móviles son tratados como un gas ideal de Coulomb. No distinguimos entre contraiones positivos (provenientes de la ionización de las superficies) y cationes derivados de la disociación de la sal.

El gran potencial modificado Ω por unidad de área A , como funcional de las densidades iónicas, está dado por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{Ak_B T} = & 2 \int_0^{D/2} dX \{ n_+(X) [Ln(\zeta^3 n_+(X)) - 1] + n_-(X) [Ln(\zeta^3 n_-(X)) - 1] \\ & + \frac{1}{2} \phi(X) [n_+(X) - n_-(X) - \sigma \delta(X)] - \frac{\mu_+}{k_B T} n_+(X) - \frac{\mu_-}{k_B T} n_-(X) + \frac{P_0}{k_B T} \} \end{aligned} \quad (1)$$

Los primeros dos términos en la integral representan la entropía del sistema. Dicha entropía es la correspondiente a las diferentes configuraciones de los iones monovalentes de ambos tipos, suponiendo que se encuentran en una solución ideal y donde ζ es una escala de longitud (irrelevante) que representa las dimensiones de un ion monovalente. El tercer término representa las interacciones electrostáticas debidas a la distribución de carga en el sistema, donde $\psi(X)$ es el potencial electrostático, $\phi(X) = e\psi(X)/k_B T$ es el potencial electrostático adimensional y $\delta(X)$ es la función delta de Dirac (el término $-\sigma\delta(X)$ toma en cuenta la densidad de carga de la superficie ubicada en $X = 0$). El cuarto y quinto términos representan la interacción del sistema con el reservorio de sal. Finalmente, el sexto término representa la interacción con el reservorio de presión de exceso, P_0 .

La expresión para el potencial electrostático para dos distribuciones de carga dependientes sólo de la coordenada X tiene la forma (salvo constantes aditivas):

$$\phi(X) = - \left(\frac{2e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} \right) \int_0^D dX' |X - X'| [n_+(X') - n_-(X') - \sigma \delta(X') - \sigma \delta(X' - D)] \quad (2)$$

Es fácil ver que la anterior expresión para el potencial satisface la ecuación de Poisson, es decir,

$$\frac{d^2 \phi(X)}{dX^2} = - \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} [n_+(X) - n_-(X)] \quad (3)$$

Utilizamos asimismo expresiones de solución ideal (asumiendo un reservorio diluido) para los potenciales químicos [69]: $\mu_+ = \mu_+^0 + k_B T Ln(\zeta^3 n_+)$ y $\mu_- = \mu_-^0 + k_B T Ln(\zeta^3 n_-)$, donde μ_+^0 y μ_-^0 son constantes dependientes de la interacción entre los iones y el disolvente. Nótese que n_+ y n_- no son lo mismo que $n_+(X)$ y $n_-(X)$: las primeras son las concentraciones de bulto de ambos iones (que son constantes), mientras que las segundas son las

concentraciones en la región entre las superficies (que dependen de la coordenada X). Debido a la suposición arriba mencionada según la cuál una modificación de la distribución de los iones no modifica la interacción ión-disolvente, podemos ignorar las constantes μ_+^0 y μ_-^0 en el resto de nuestra discusión.

En el caso particular en que las superficies estuvieran descargadas ($\sigma = 0$) y en que las concentraciones de cationes y aniones en el reservorio fueran idénticas ($n_+ = n_- = n_s$), las distribuciones de iones en todo el espacio deben ser uniformes ($n_+(X) = n_-(X) = n_s$), mientras que la presión de exceso de los solutos en el reservorio estaría dada por $P_0 = 2k_B T n_s$. En tales circunstancias, el potencial electrostático dado por la expresión (2) es nulo. Nótese finalmente que el gran potencial modificado del sistema (ecuación (1)) es idénticamente nulo independientemente de la separación entre las superficies, D . Esto es evidentemente lo que se esperaría puesto que el acercamiento (o alejamiento) de las superficies entre sí no altera en nada el sistema. Este hecho es una muestra adicional de la plausibilidad física de la expresión (1) para el gran potencial modificado del sistema.

Si ahora sustituimos las expresiones para los potenciales químicos en la Ecuación (1), obtenemos después de algunos reacomodos:

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{2Ak_B T} = & \int_0^{D/2} dX \{ n_+(X) \text{Ln} [n_+(X)/n_+] + n_-(X) \text{Ln} [n_-(X)/n_-] \\ & - \left[n_+(X) + n_-(X) - \frac{P_0}{k_B T} \right] + \frac{1}{2} \phi(X) [n_+(X) - n_-(X) - \sigma \delta(X)] \} \end{aligned} \quad (4)$$

Las concentraciones de ambos electrolitos están condicionadas por la restricción de neutralidad global de carga,

$$\Theta [n_+(X), n_-(X)] \equiv \int_0^{D/2} dX [n_+(X) - n_-(X) - \sigma \delta(X)] = 0 \quad (5)$$

donde definimos la funcional $\Theta [n_+(X), n_-(X)]$ que resultará de utilidad en el desarrollo posterior.

La integración es entre $X = 0$ y $X = D/2$ porque el sistema es simétrico con respecto a $D/2$, y por lo tanto una superficie cargada debe estar neutralizada por las cargas de los iones libres en la mitad del espacio entre los planos.

La Ecuación de Poisson-Boltzmann.

De acuerdo a la teoría de funcionales de la densidad [70-72], la densidad de equilibrio es la que corresponde a la minimización del gran potencial modificado del sistema como funcional de las densidades de las diversas especies químicas. Una demostración de este teorema en una forma relativamente general se presenta en el Apéndice I del presente trabajo de tesis. Se pueden encontrar discusiones más detalladas en la literatura [71].

En el caso particular del sistema que nos interesa, las concentraciones iónicas de equilibrio para las cargas puntuales son obtenidas minimizando el gran potencial modificado (4) como funcional de $n_+(X)$ y $n_-(X)$, tomando en cuenta la restricción de neutralidad global de carga [Ecuación (5)], es decir:

$$\frac{\delta}{\delta n_+(X)} \left[\frac{\Omega}{2Ak_B T} \right] = \lambda \frac{\delta \Theta}{\delta n_+(X)} \quad y \quad \frac{\delta}{\delta n_-(X)} \left[\frac{\Omega}{2Ak_B T} \right] = \lambda \frac{\delta \Theta}{\delta n_-(X)} \quad (6)$$

donde λ es un multiplicador de Lagrange. Vamos ahora a dividir el gran potencial modificado (4) en dos partes:

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{2Ak_B T} &= \int_0^{D/2} dX \{ n_+(X) L n [n_+(X)/n_+] + n_-(X) L n [n_-(X)/n_-] \\ &- \left[n_+(X) + n_-(X) - \frac{P_0}{k_B T} \right] \} + \frac{\Omega_{electr}}{2Ak_B T} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{donde } \frac{\Omega_{electr}}{2Ak_B T} = \frac{1}{2} \int_0^{D/2} dX \{ \phi(X) [n_+(X) - n_-(X) - \sigma \delta(X)] \} \quad (8)$$

De hecho, la distribución de carga total incluye la densidad de carga de la otra superficie $-\sigma \delta(X - D)$, la cuál es, desde luego, igual a cero si la integral es tomada sólo hasta $D/2$:

$$\frac{\Omega_{electr}}{2Ak_B T} = \frac{1}{2} \int_0^{D/2} dX \{ \phi(X) [n_+(X) - n_-(X) - \sigma \delta(X) - \sigma \delta(X - D)] \} \quad (9)$$

Debido a la simetría del sistema alrededor de $D/2$, la integral de 0 a $D/2$ es la mitad de la integral de 0 a D :

$$\frac{\Omega_{electr}}{2Ak_B T} = \frac{1}{4} \int_0^D dX \{ \phi(X) [n_+(X) - n_-(X) - \sigma \delta(X) - \sigma \delta(X - D)] \} \quad (10)$$

Substituyendo la ecuación (2) para el potencial electrostático, obtenemos:

$$\frac{\Omega_{electr}}{2Ak_B T} = \frac{1}{4} \int_0^D dX \left\{ - \left(\frac{2e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \right) \int_0^D dX' [n_+(X') - n_-(X') - \sigma \delta(X') - \sigma \delta(X' - D)] \right\} \times [n_+(X) - n_-(X) - \sigma \delta(X) - \sigma \delta(X - D)] |X - X'| \quad (11)$$

Rearreglando las integrales:

$$\frac{\Omega_{electr}}{2Ak_B T} = - \left(\frac{2e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \right) \frac{1}{4} \int_0^D dX \int_0^D dX' [n_+(X') - n_-(X') - \sigma\delta(X') - \sigma\delta(X' - D)] \times [n_+(X) - n_-(X) - \sigma\delta(X) - \sigma\delta(X - D)] |X - X'| \quad (12)$$

Con el propósito de minimizar el gran potencial modificado total necesitamos su variación funcional con respecto a ambas distribuciones electrolíticas, es decir, $n_+(X)$ y $n_-(X)$. Primero calcularemos aquí la variación funcional de la parte electrostática del gran potencial modificado:

$$\delta \left[\frac{\Omega_{electr}}{2Ak_B T} \right] = - \left(\frac{2e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \right) \frac{1}{2} \int_0^D dX \int_0^D dX' |X - X'| [\delta n_+(X) - \delta n_-(X)] \times [n_+(X') - n_-(X') - \sigma\delta(X') - \sigma\delta(X' - D)] \quad (13)$$

que puede ser reescrito en la siguiente forma:

$$\delta \left[\frac{\Omega_{electr}}{2Ak_B T} \right] = \frac{1}{2} \int_0^D dX [\delta n_+(X) - \delta n_-(X)] \times \left(- \left(\frac{2e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \right) \int_0^D dX' |X - X'| [n_+(X') - n_-(X') - \sigma\delta(X') - \sigma\delta(X' - D)] \right) \quad (14)$$

Nótese que el último factor entre paréntesis es el potencial electrostático [Ecuación (2)], de modo que podemos escribir:

$$\delta \left[\frac{\Omega_{electr}}{2Ak_B T} \right] = \frac{1}{2} \int_0^D dX [\delta n_+(X) - \delta n_-(X)] \phi(X) = \int_0^{D/2} dX [\delta n_+(X) - \delta n_-(X)] \phi(X) \quad (15)$$

Ahora que hemos obtenido una expresión final para la variación funcional de la parte electrostática del gran potencial modificado, regresamos a la Ecuación (7) y calculamos la variación funcional del gran potencial modificado total:

$$\delta \left[\frac{\Omega}{2Ak_B T} \right] = \int_0^{D/2} dX \{ \delta n_+(X) \text{Ln} [n_+(X)/n_+] + \delta n_+(X) + \delta n_-(X) \text{Ln} [n_-(X)/n_-] + \delta n_-(X) - [\delta n_+(X) + \delta n_-(X)] \} + \delta \left[\frac{\Omega_{electr}}{2Ak_B T} \right] \quad (16)$$

Substituyendo la ecuación (15) en la ecuación (16) y reescribiendo, obtenemos que:

$$\delta \left[\frac{\Omega}{2Ak_B T} \right] = \int_0^{D/2} dX \{ \delta n_+(X) \text{Ln} [n_+(X)/n_+] + \delta n_+(X) + \delta n_-(X) \text{Ln} [n_-(X)/n_-] + [\delta n_+(X) + \delta n_-(X)] \phi(X) \} \quad (17)$$

Calculando finalmente la variación de la funcional $\Theta [n_+(X), n_-(X)]$ y aplicando el criterio de minimización (Ecuación (6)) obtenemos que:

$$\delta \left[\frac{\Omega}{2Ak_B T} \right] = \frac{1}{2} \int_0^{D/2} dX \{ \delta n_+(X) \text{Ln} [n_+(X)/n_+] + \delta n_-(X) \text{Ln} [n_-(X)/n_-] + [\delta n_+(X) - \delta n_-(X)] \phi(X) \} = \lambda \delta \Theta = \lambda \int_0^{D/2} dX [\delta n_+(X) - \delta n_-(X)] \quad (18)$$

Ahora como $\delta n_+(X)$ y $\delta n_-(X)$ son independientes entre sí, e independientes también de $\delta n_+(X')$ y $\delta n_-(X')$ para $X \neq X'$, se sigue que:

$$\text{Ln} [n_+(X)/n_+] + \phi(X) - \lambda = 0; \quad \text{Ln} [n_-(X)/n_-] - \phi(X) + \lambda = 0; \quad (19)$$

que finalmente conduce a distribuciones de Boltzmann de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} n_+(X) &= n_+ \exp [-\phi(X) + \lambda] \\ n_-(X) &= n_- \exp [\phi(X) - \lambda] \end{aligned} \quad (20)$$

Las ecuaciones (20) son expresiones que nos dan las distribuciones iónicas en términos del potencial electrostático. De acuerdo a la ecuación (20), los iones se distribuyen cómo si estuvieran sujetos a la influencia de un campo externo igual al campo eléctrico medio producido por los propios iones (y, por supuesto, la carga en las superficies). Es decir, los iones se distribuyen de acuerdo al potencial electrostático y éste a su vez está determinado por la distribución de los iones. Si unimos las distribuciones de Boltzmann (20) a la ecuación de Poisson (3) obtenemos una única ecuación diferencial para el potencial, que resulta ser la bien conocida Ecuación de Poisson-Boltzmann (PB) (para una geometría plana, en este caso):

$$\frac{d^2 \phi(X)}{dX^2} = -\frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} [n_+ \exp [-\phi(X) + \lambda] - n_- \exp [\phi(X) - \lambda]] \quad (21)$$

La ecuación PB (21) fue obtenida mediante la minimización del gran potencial modificado (por unidad de área) del sistema, despreciando efectos de las fluctuaciones de las distribuciones iónicas. La teoría exacta no-lineal para una distribución fluctuante de contraiones en presencia de una superficie cargada ha sido tratada en la literatura con el método de desarrollo en "loops" alrededor del equilibrio dado por la ecuación PB [73]. Otros autores han estudiado los efectos debidos a las fluctuaciones utilizando ecuaciones PB modificadas [74, 75], teorías de ecuaciones integrales [76-78] y métodos numéricos [79-82]. Mientras que a nivel de campo medio (teoría PB) las interacciones entre superficies de cargas del mismo signo generalmente son repulsivas, los estudios que toman en cuenta efectos debidos a fluctuaciones muestran que las correlaciones entre los iones pueden llevar a interacciones efectivas *atractivas* [73, 83-85]. Este efecto se vuelve significativo sobre todo

en el caso en que la valencia de los contraiones o los iones de sal es relativamente alta [73]. En la presente tesis estudiamos sistemas en que iones monovalentes y polielectrólitos están presentes en la solución, pero no iones pequeños multivalentes que contribuyan al apantallamiento de Debye. Nuestro tratamiento a lo largo del presente trabajo estará totalmente limitado a la teoría PB de campo medio. Discusiones más detalladas de la ecuación PB pueden encontrarse en la literatura [86], así como soluciones exactas de la ecuación en geometrías planas [87-89] y cilíndricas (en ausencia de sal) [90], así como tratamientos aproximados del problema de geometría esférica [91].

El teorema de valor de contacto.

Definamos ahora las siguientes constantes: $\exp[\phi^*] \equiv \sqrt{n_+/n_-}$, $\bar{\phi}(X) \equiv \phi(X) + \phi^* - \lambda$ y la siguiente cantidad que llamaremos "concentración efectiva de sal"

$$n_{ef} \equiv \sqrt{n_+ n_-} \quad (22)$$

En el caso usual en que el reservorio contiene exclusivamente iones positivos y negativos monovalentes, de manera que la concentración de bulto de los coiones (n_+) y la concentración de bulto de los contraiones (n_-) son iguales entre sí e iguales al valor de la concentración de sal en el reservorio, n_s , éste será asimismo el valor de la concentración efectiva de sal n_{ef} . En otras palabras, en este caso $n_{ef} = n_s = n_+ = n_-$. En general, sin embargo, n_{ef} es una cantidad intermedia entre ambas concentraciones, n_+ y n_- . En la segunda parte de este capítulo se muestra que el caso en que $n_{ef} \neq n_s$ también tiene significado físico.

Con las definiciones anteriores, podemos reescribir la ecuación de Poisson-Boltzmann (21) en la siguiente forma:

$$\frac{d^2 \phi(X)}{dX^2} = \frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} n_{ef} (\exp[\bar{\phi}(X)] - \exp[-\bar{\phi}(X)]) = \kappa_{ef}^2 \sinh[\bar{\phi}(X)] \quad (23)$$

donde

$$\kappa_{ef}^{-1} \equiv \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{2 n_{ef} e^2}} \quad (24)$$

es la longitud de apantallamiento *efectiva* de Debye. Evidentemente, cuando $n_{ef} = n_s$ tenemos el valor usual de la longitud de Debye (para el caso de sal monovalente) [16],

$$\kappa_{ef}^{-1} = \kappa^{-1} \equiv \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{2 n_s e^2}}.$$

Una primera integración de la ecuación (23) conduce a la siguiente fórmula para el campo eléctrico en la región $0 < X < D/2$:

$$\frac{d\phi(X)}{dX} = \frac{d\bar{\phi}(X)}{dX} = \kappa_{ef} \Delta_0(\bar{\phi}(X); \bar{\phi}_d) \quad (25)$$

donde $\Delta_0(\bar{\phi}(X); \bar{\phi}_d) \equiv \sqrt{2(\cosh \bar{\phi}(X) - \cosh \bar{\phi}_d)}$, $\bar{\phi}_d \equiv \bar{\phi}(D/2)$ y donde hemos utilizado la relación $2d^2\phi/dX^2 = d[(\phi')^2]/d\phi$ y el hecho de que el campo eléctrico es cero en el plano medio ($X = D/2$) debido a la simetría del sistema.

Tras una segunda integración, obtenemos que:

$$\kappa_{ef} \frac{D}{2} = \int_{\bar{\phi}_0}^{\bar{\phi}_d} \frac{d\bar{\phi}}{\Delta_0(\bar{\phi}(X); \bar{\phi}_d)} \quad (26)$$

La condición de frontera para el campo eléctrico en la superficie ($X = 0$) combinada con la ecuación (25) nos lleva a que:

$$\kappa_{ef} \Delta(\bar{\phi}_0; \bar{\phi}_d) = \frac{d\bar{\phi}}{dX}(0) = \frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \sigma \quad (27)$$

Las ecuaciones (26) y (27) determinan el potencial en la superficie, $\bar{\phi}_0$, y en el plano medio, $\bar{\phi}_d$, para cualquier separación D que elijamos.

Podemos ahora substituir las distribuciones de Boltzmann (20) en la expresión (4) para obtener el valor del gran potencial modificado de equilibrio:

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{2Ak_B T} &= \int_0^{D/2} dX \{ -n_{ef} \bar{\phi} e^{-\bar{\phi}} + n_{ef} \bar{\phi} e^{\bar{\phi}} - n_{ef} [e^{\bar{\phi}} + e^{-\bar{\phi}}] + \frac{P_0}{k_B T} \\ &+ \frac{1}{2} \phi(X) [n_{ef} [e^{-\bar{\phi}} - e^{\bar{\phi}}] - \sigma \delta(X)] \} \end{aligned} \quad (28)$$

expresión que puede ser rearmada en la siguiente forma:

$$\frac{\Omega}{2Ak_B T} = n_{ef} \int_0^{D/2} dX \{ 2\bar{\phi} \sinh \bar{\phi} - 2 \cosh \bar{\phi} - \phi \sinh \bar{\phi} \} - \frac{\sigma \phi_0}{2} + \frac{P_0 D}{k_B T} \quad (29)$$

Haciendo uso de la relación $\cosh \bar{\phi} = 1 + 2\sinh^2(\bar{\phi}/2)$ y de la definición de $\Delta_0(\bar{\phi}(X); \bar{\phi}_d)$, obtenemos que:

$$\begin{aligned} -\frac{\Omega}{2Ak_B T} &= \frac{\sigma \phi_0}{2} - \frac{P_0 D}{k_B T} + 2Dn_{ef}^2 \sinh \frac{\bar{\phi}_d}{2} \\ &+ n_{ef} \int_0^{D/2} dX \{ 2 + \Delta_0^2(\bar{\phi}; \bar{\phi}_d) - 2\bar{\phi} \sinh \bar{\phi} + \phi \sinh \bar{\phi} \} \end{aligned} \quad (30)$$

Ahora hacemos un cambio de variable de X a $\bar{\phi}$ lo que, junto con la ecuación (25), nos permite escribir:

$$\begin{aligned} -\frac{\Omega}{2Ak_B T} &= \frac{\sigma \phi_0}{2} + 2Dn_{ef}^2 \sinh \frac{\bar{\phi}_d}{2} + \left[2n_{ef} - \frac{P_0}{k_B T} \right] \frac{D}{2} \\ &+ \frac{n_{ef}}{\kappa_{ef}} \int_{\bar{\phi}_0}^{\bar{\phi}_d} \frac{d\bar{\phi}}{\Delta_0(\bar{\phi}; \bar{\phi}_d)} \{ \Delta_0^2(\bar{\phi}; \bar{\phi}_d) + (-\bar{\phi} + \lambda - \phi^*) \sinh \bar{\phi} \} \end{aligned} \quad (31)$$

Ahora bien,

$$\begin{aligned} \int_{\bar{\phi}_0}^{\bar{\phi}_d} \frac{d\bar{\phi}}{\Delta_0(\bar{\phi}; \bar{\phi}_d)} (-\bar{\phi} + \lambda - \phi^*) \sinh \bar{\phi} &= \int_{\bar{\phi}_0}^{\bar{\phi}_d} d\bar{\phi} (-\bar{\phi} + \lambda - \phi^*) \frac{d}{d\bar{\phi}} \Delta_0(\bar{\phi}; \bar{\phi}_d) \\ &= \{(-\bar{\phi} + \lambda - \phi^*) \Delta_0(\bar{\phi}; \bar{\phi}_d)\}_{\bar{\phi}_0}^{\bar{\phi}_d} + \int_{\bar{\phi}_0}^{\bar{\phi}_d} d\bar{\phi} \Delta_0(\bar{\phi}; \bar{\phi}_d) \\ &= (\bar{\phi}_0 - \lambda + \phi^*) \Delta_0(\bar{\phi}_0; \bar{\phi}_d) + \int_{\bar{\phi}_0}^{\bar{\phi}_d} d\bar{\phi} \Delta_0(\bar{\phi}; \bar{\phi}_d) \end{aligned}$$

por lo que podemos obtener la siguiente expresión final para el gran potencial modificado de equilibrio:

$$\begin{aligned} -\frac{\Omega}{2Ak_B T} &= \frac{\sigma\phi_0}{2} + 2Dn_{ef}^2 \sinh \frac{\bar{\phi}_d}{2} + \left[2n_{ef} - \frac{P_0}{k_B T} \right] \frac{D}{2} \\ &\quad + 2\frac{n_{ef}}{\kappa_{ef}} \int_{\bar{\phi}_0}^{\bar{\phi}_d} d\bar{\phi} \Delta_0(\bar{\phi}; \bar{\phi}_d) + \frac{n_{ef}}{\kappa_{ef}} (\bar{\phi}_0 - \lambda + \phi^*) \Delta_0(\bar{\phi}_0; \bar{\phi}_d) \end{aligned} \quad (32)$$

La fuerza efectiva por unidad de área, P , entre las superficies cargadas está dada por el negativo de la derivada (total) del gran potencial modificado (por unidad de área) con respecto a la separación de las superficies D . Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \frac{P}{2k_B T} &= \frac{\partial}{\partial D} \left(-\frac{\Omega}{2Ak_B T} \right) = \left(2n_{ef} - \frac{P_0}{k_B T} \right) \frac{1}{2} + 2n_{ef}^2 \sinh \frac{\bar{\phi}_d}{2} \\ &\quad + \left[\frac{\sigma}{2} - \frac{n_{ef}}{\kappa_{ef}} \Delta_0(\bar{\phi}_0; \bar{\phi}_d) \right] \frac{\partial \bar{\phi}_0}{\partial D} + \left[n_{ef} D \sinh \bar{\phi}_d - 2\frac{n_{ef}}{\kappa_{ef}} \int_{\bar{\phi}_0}^{\bar{\phi}_d} d\bar{\phi} \frac{\sinh \bar{\phi}_d}{\Delta_0(\bar{\phi}; \bar{\phi}_d)} \right] \frac{\partial \bar{\phi}_d}{\partial D} \\ &\quad + \frac{n_{ef}}{\kappa_{ef}} \frac{(\bar{\phi}_0 - \lambda + \phi^*)}{\Delta_0(\bar{\phi}_0; \bar{\phi}_d)} \left(\sinh \bar{\phi}_0 \frac{\partial \bar{\phi}_0}{\partial D} - \sinh \bar{\phi}_d \frac{\partial \bar{\phi}_d}{\partial D} \right) \end{aligned}$$

Las cantidades en los dos paréntesis cuadrados son cero debido a las ecuaciones (26) y (27). Se puede demostrar que el último término es también cero diferenciando la ecuación (27) con respecto a D . Por lo tanto, la fuerza efectiva por unidad de área se reduce a:

$$\frac{P}{k_B T} = 4n_{ef}^2 \sinh \frac{\bar{\phi}_d}{2} + \left[2n_{ef} - \frac{P_0}{k_B T} \right] \quad (33)$$

el cuál puede ser expresado en una forma más familiar mediante el uso de las distribuciones de Boltzmann (20):

$$\frac{P}{k_B T} = 2n_{ef} \cosh \bar{\phi}_d - \frac{P_0}{k_B T} = n_+ \left(\frac{D}{2} \right) + n_- \left(\frac{D}{2} \right) - \frac{P_0}{k_B T} \quad (34)$$

La ecuación (34) es conocida como el "teorema de valor de contacto" [19]. Esta relación expresa el hecho de que la fuerza que tiende a separar ambas superficies está dada por la diferencia entre la presión de exceso (con respecto al disolvente) en el plano medio y la presión de exceso en el reservorio (puesto que el campo eléctrico en el plano medio es nulo por la simetría). El teorema de valor de contacto es muy general y es aplicable a muchos otros tipos de interacciones, tales como interacciones de solvatación, estéricas, etc [19].

La condensación de Manning.

La teoría de Manning de la condensación de los contraiones [92] establece que, para un *cilindro cargado infinito*, si la distancia por carga a lo largo del cilindro, λ^{-1} , es menor que la longitud de Bjerrum, l_B , entonces se produce una condensación de los contraiones sobre el cilindro de tal manera que el resultado final es que $\lambda_{ef}^{-1} = l_B$, donde λ_{ef}^{-1} es la distancia por carga renormalizada debido a la condensación de contraiones. Si bien ese resultado es exacto para el caso de un cilindro cargado, es usual aplicarlo también en el caso de polielectrólitos flexibles en solución. Por lo tanto, el efecto de Manning debe tomarse en cuenta en los casos en que la distancia entre cargas adyacentes a lo largo de la cadena polielectrolítica sea menor que l_B . Una discusión detallada de la teoría de Manning puede encontrarse en la literatura [92-95].

3.2.- Aplicación a un caso especial: Longitud de Debye y Fuerzas de doble capa en soluciones de polielectrolitos no-adheribles.

En esta segunda parte del capítulo plantearemos un problema físico no directamente relacionado con los cepillos poliméricos. Se trata, sin embargo, de un problema que puede ser modelado con la teoría simple presentada en la primera parte del capítulo y que tiene aplicación directa en estudios experimentales llevados a cabo dentro de la Universidad de California en Santa Barbara (UCSB), dentro del grupo de Jacob Israelachvili. El problema, por otro lado, tiene interés por sí mismo, como trataremos de justificar en la subsección titulada "Breve motivación introductoria".

Comenzaremos por describir resultados experimentales llevados a cabo por Rafael Tadmor, Nihuan Chen y Jacob Israelachvili en la Universidad de California, Santa Barbara (UCSB) [27, 96], utilizando el Aparato de Fuerzas Superficiales (AFS). El aparato fue descrito en el capítulo 1. Tadmor et al midieron las fuerzas normales entre superficies de mica suaves en soluciones acuosas de ácido hialurónico (AH) como función de la separación entre las superficies [27, 96]. El AH se carga negativamente al contacto con el agua y no es adsorbido a la superficie de mica negativamente cargada. Este hecho fue establecido mediante mediciones ópticas y de viscosidad (como será posteriormente descrito) y concuerda también con las curvas experimentales fuerza-distancia. Parece concluirse de esos datos, por lo tanto, que el polielectrolito es "repelido" del espacio entre ambas superficies. Esta circunstancia nos permite aplicar la teoría elaborada en el presente capítulo a la situación experimental

estudiada por Tadmor et al, como mostraremos en lo que resta del capítulo. Todo esto, los resultados experimentales de Tadmor et al así como la interpretación teórica de dichos resultados (una de las contribuciones originales de la presente tesis), fueron publicados en forma conjunta en un artículo titulado precisamente “Debye length and double-layer forces in polyelectrolyte solutions” en la revista “Macromolecules” [27].

Breve motivación introductoria.

Cuando se tiene una dispersión de partículas coloidales dentro de un medio que contiene cargas libres o iones (por ejemplo, en una solución acuosa electrolítica), dichas cargas apantallan las interacciones electrostáticas. La interacción de “doble capa” neta decae en forma aproximadamente exponencial con una longitud característica, la longitud de Debye κ^{-1} , definida arriba en la ecuación (24) en el caso particular en que $n_{ef} = n_s$. La longitud de Debye es un parámetro crucial en la descripción de sistemas acuosos que incluyen iones, coloides cargados, surfactantes, polielectrolitos y biopolímeros. Mientras que la longitud de Debye para electrolitos simples es bien conocida tanto teórica como experimentalmente, la de estructuras cargadas más complejas (polielectrolitos, macroiones, surfactantes, micelas, proteínas) todavía no está bien comprendida. Algunas mediciones experimentales han sido realizadas de la longitud de Debye en soluciones micelares [97-99]; sin embargo, no pudimos encontrar ningún estudio, ya sea teórico u experimental, del caso en que se tiene superficies inmersas en soluciones polielectrolíticas donde el polímero no puede entrar en el espacio entre las superficies.

En lo que respecta a la interacción con una superficie, los polielectrolitos en solución pueden ser divididos en adsorbentes o no-adsorbentes. Estas dos situaciones presentan características diferentes para la repulsión de doble capa que generan entre dos superficies cargadas. La más simple de las dos situaciones es la del polímero no-adsorbente, dado que para el polímero adsorbente tenemos de hecho un problema de polímeros adsorbidos y no adsorbidos coexistiendo en la solución (dado que algo de polímero está siempre libre en solución). Las propiedades de los polímeros adsorbidos en superficies son el tema central de la presente tesis (en el caso especial en que sólo uno de los extremos de cada cadena se adhiere a la superficie, permitiendo la formación de cepillos). En este capítulo, sin embargo, examinaremos el caso de los polímeros no adsorbentes.

Tadmor et al utilizaron como su sistema modelo la sal de sodio de ácido hyalurónico (AH), cuya fórmula química es $(C_{14}H_{21}NO_{11})_n$ [96] como el polielectrolito. El AH es un

glicosaminoglicano que se disuelve en agua. Su estructura primaria consiste de unidades disacáridas repetidas de ácido D-glucorónico ($C_6H_{10}O_7$) y N-acetil-D-glucosamina ($C_8H_{15}NO_6$) con $\beta(1 \rightarrow 4)$ uniones interglicosídicas. Las superficies cargadas elegidas fueron de mica. Las fuerzas de doble capa eléctricas entre las superficies de mica fueron medidas directamente utilizando el AFS; el índice de refracción y la viscosidad de la solución confinada entre las dos superficies fueron medidos también. El AH es un importante polímero natural (biológico): es encontrado en ciertos fluidos corporales tales como fluido sinovial que es uno de los principales componentes del medio que llena el espacio entre cartílagos en las articulaciones (por ejemplo, en las rodillas), donde se piensa que juega un papel crucial en la biolubricación. Se eligió el sistema AH-mica debido a que ambos están eléctricamente cargados de modo que el AH no es adsorbido en la mica (en soluciones de sal monovalente tales como NaCl y a un pH de alrededor de ~ 7.0 , característico del fluido sinovial en el cuerpo humano).

Denotemos por R_g la dimensión del macroión aislado en la solución, y por κ_{ef}^{-1} alguna longitud de Debye "efectiva" para la interacción de doble capa (que coincide con la definida anteriormente en este mismo capítulo, como será justificado más adelante). Si hacemos ahora la suposición de que $\kappa_{ef}^{-1} < mR_g$, donde m es una constante de orden 1, podemos esperar que para la interacción entre dos superficies paralelas que se encuentran a una distancia D una de la otra inmersas en una solución de macroiones no adsorbentes (digamos polielectrolitos o micelas) deben de existir tres regímenes:

- (i) $D < \kappa_{ef}^{-1}$
- (ii) $\kappa_{ef}^{-1} < D < mR_g$
- (iii) $D > mR_g$

En los regímenes (i) y (ii) esperamos que se satisfaga la ecuación de Poisson-Boltzmann para algún valor de κ_{ef}^{-1} mientras que en el régimen (iii) se satisfacen las teorías propuestas por Borukhov et al [100-102] que serán discutidas posteriormente en este capítulo. El análisis que desarrollamos en este capítulo (y que se publicó en el artículo de investigación mencionado más arriba [27]) está enfocado al régimen (ii), en el cual se espera que la fuerza entre las superficies decaiga exponencialmente con el producto $\kappa_{ef}D$. Se predice el valor de κ_{ef}^{-1} y se compara con las medidas experimentales de Tadmor et al para el sistema AH-mica.

Descripción de los experimentos.

A continuación describimos con algo de detalle los experimentos realizados por Tadmor et al [27, 96], dentro del grupo de investigación de Jacob Israelachvili en la UCSB. Una descripción más completa puede encontrarse en otras fuentes [27, 96].

Comenzaremos por describir los materiales utilizados y su caracterización. El AH (Sigma, H-9390) utilizado fue la sal de sodio de ácido hialurónico, $(C_{14}H_{20}NNaO_{11})_n$, obtenido del *streptococcus zooepidemicus*. Se utilizó una solución tampón de HEPES: N-[2-Hidroxiethyl]piperazina-N'-[ácido 2-ethanosulfónico] (Sigma, H-7523). El AH es entonces disuelto en la solución tampón a una concentración de 3.4 mg/mL.

Con el propósito de caracterizar una solución de 0.1 M NaCl de su AH, Tadmor et al [96] realizaron medidas de la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, utilizando un viscosímetro de Ostwald de tubo capilar en forma de U. Dichas medidas fueron comparadas con las tablas de datos de Fouissac et al [103], que muestra valores de la viscosidad intrínseca para diversos pesos moleculares del AH. Esta comparación permite a Tadmor et al [96] estimar que el peso molecular promedio del AH utilizado en sus experimentos era $M = 540$ kDa. La polidispersidad en el peso molecular para este tipo de AH está usualmente entre 1.8 y 2.5 [Ref 104] (la polidispersidad se define como el cociente entre los valores medios del peso molecular M_w y M_n , promediados con respecto a la masa y el número de monómeros respectivamente).

Para determinar la calidad del disolvente, Tadmor et al [96] midieron asimismo la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, para dos diferentes muestras de AH de peso molecular conocido. Esto les permitió escribir la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada [105], $[\eta] = KM^\alpha$, donde los parámetros K y α son en este caso: $K = 0.0046$ ml/g, y $\alpha = 0.8$, donde $[\eta]$ es la viscosidad *intrínseca* en mL/g, y M está en Daltons. De aquí aprendemos que la solución tampón es un buen disolvente para el AH [105]. Conocidos el peso molecular M del polímero, así como los parámetros K y α , es posible determinar las dimensiones de una cadena polimérica en solución diluida (ver Referencia 105, Tabla 9.5). Tadmor et al [91] encontraron que, para su AH en solución diluida, el radio de giro promedio era $R_g = 64$ nm. A partir de este valor, es fácil ver que la "concentración crítica" para la transición del régimen diluido al semidiluido [40] es $c^* = 0.8$ mg/ml, lo cuál significa que la concentración utilizada por Tadmor et al en sus experimentos [27, 96] está arriba de la concentración crítica y la solución polimérica es semidiluida.

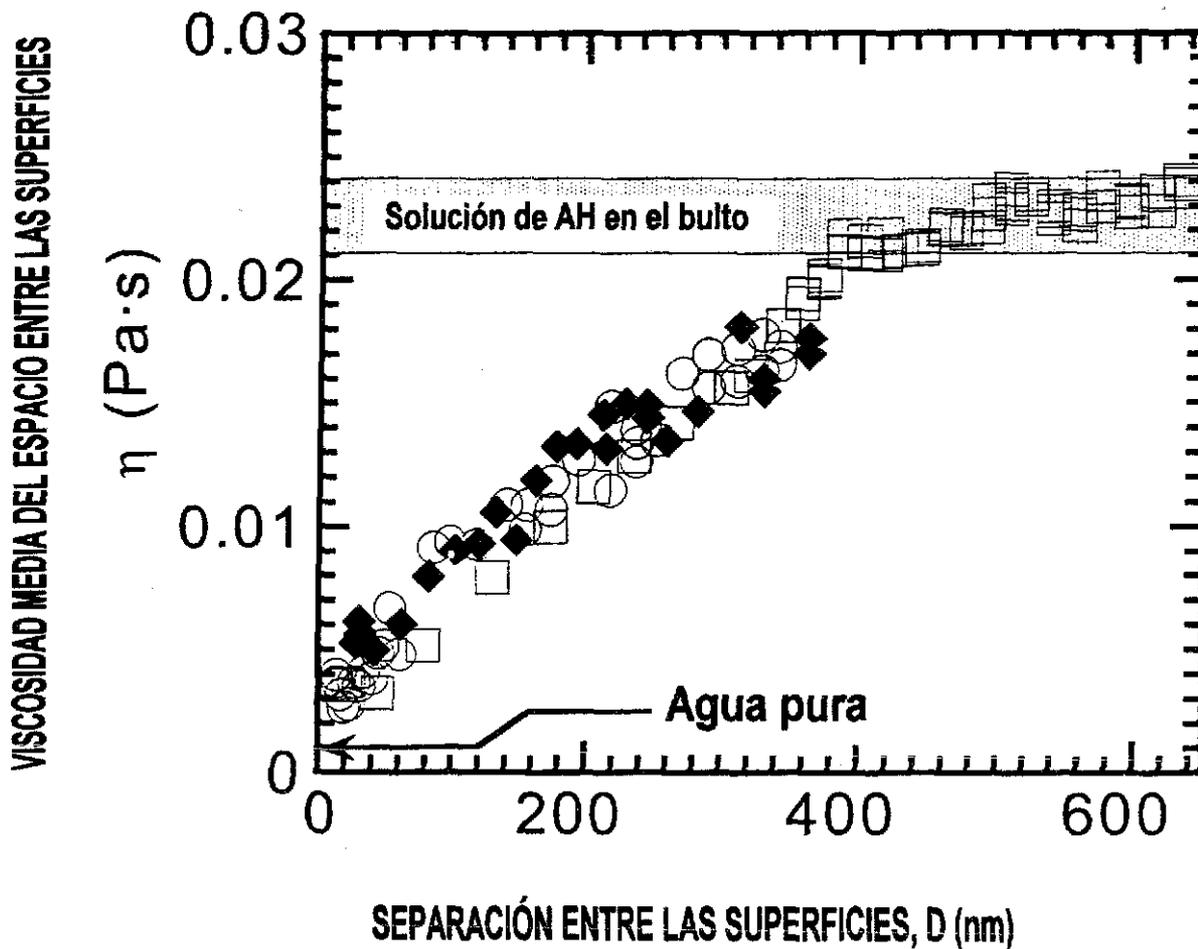


Figura 3.1.- La viscosidad de una solución de 3.4 mg/ml de ácido hialurónico (AH) en la solución tampón como función de la separación entre las dos superficies de mica. La banda en la parte superior de la figura corresponde a la viscosidad del bulto solución tampón como función de la separación entre las dos superficies de mica. La banda en la parte superior de la figura corresponde a la viscosidad del bulto, tal como es medida por un viscosímetro de capilaridad. Los diferentes símbolos corresponden a diferentes experimentos y diferentes frecuencias y amplitudes como sigue: círculos (1 Hz, 237 Å); rombos sólidos (0.2 Hz, 112 Å); cuadrados (0.5 Hz, 468 Å). Cada dato es el promedio de al menos 3 lecturas. El hecho de que diferentes frecuencias y amplitudes caen dentro de la misma curva es indicativo del comportamiento newtoniano (la viscosidad es independiente de la razón de cizallamiento). El error experimental es del tamaño de los símbolos. Figura tomada de la referencia 96.

Las medidas de fuerza fueron realizadas utilizando un AFS Mark III [33]. Los principios de la técnica del AFS fueron brevemente descritos en el capítulo 1. Una información más detallada puede encontrarse en la literatura [31, 32]. En forma simultánea a las mediciones de fuerza, la separación entre dos superficies suaves de mica es medida mediante una técnica óptica [106] teniendo una resolución de distancia de $\pm 1 \text{ \AA}$. La técnica óptica permite también medir directamente el índice de refracción de la solución entre las superficies, lo cuál proporciona información indirecta sobre la densidad del polímero disuelto en el espacio entre las superficies. Esta densidad puede ser muy diferente que la del *bulto* cuando las superficies están muy cercanas entre sí (usualmente, esta diferencia comienza a ser apreciable para espacios entre las superficies más pequeños que unos pocos R_g).

En el estudio de Tadmor et al, las fuerzas medidas con el AFS se normalizan por el radio $R \sim 20 \text{ mm}$ de las superficies curvadas (arregladas por conveniencia en la "configuración de cilindros cruzados"). Como se recalcó en el capítulo 1 la aproximación de Deryaguin [19, 34, 35], válida para separaciones $D \ll R$, permite relacionar la fuerza medida entre dos cilindros cruzados con la energía de interacción por unidad de área E entre dos superficies planas (paralelas) a la misma separación D (y en una situación física análoga).

De este modo la normalización de la ley de fuerza medida $F(D)$ por el radio R permite realizar una comparación entre los experimentos y la teoría, que usualmente predice $E(D)$. Nos referiremos en adelante a la manera en que F/R varía con D como el "perfil de fuerza".

Resultados de los experimentos.

(a) Viscosidad.

Con el propósito de interpretar las fuerzas medidas (y la longitud de Debye) se necesita establecer si el polímero es adsorbible o no por las superficies de mica. Tadmor et al hicieron esto de dos maneras diferentes: vía mediciones de viscosidad de película delgada y vía mediciones de índice de refracción. Una manifestación clara de la exclusión del polímero del espacio entre las superficies se deduce de las mediciones de la viscosidad dinámica, η , que Tadmor et al reportaron en otro artículo [96]. La medición de la viscosidad (en el espacio entre ambas superficies) se llevó a cabo, siguiendo un método diseñado por J.N. Israelachvili [107], de la manera descrita a continuación. Teniendo las superficies separadas una distancia media D , se aplicó un movimiento normal sinusoidal, de amplitud A_0 y frecuencia ν , a la

superficie superior por medio del cristal piezoeléctrico. A partir de la amplitud resultante A de las superficies (para $A \ll D$), se puede calcular la viscosidad media del líquido ocupando el espacio de anchura D , entre las superficies, mediante la fórmula siguiente [96]:

$$\eta(D) = \frac{KD}{12\pi^2 R^2 \nu} \left[\left(\frac{A_0}{A} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \quad \text{para } A \ll D \quad (35)$$

donde K es la constante del resorte cantilever medidor de fuerza. De este modo es posible determinar la viscosidad η como función de la separación entre las superficies D si se mide A como función de D , manteniendo constantes A_0 , ν , R y K [96].

La fórmula (35) para la viscosidad dinámica fue demostrada por Israelachvili [107] a partir de la ecuación de balance de fuerzas para la superficie inferior, así como a partir de la ecuación de Taylor, $F_v = 6\pi R^2 \eta U / D$, que describe la fuerza de arrastre viscoso, F_v , para una esfera (de dimensión lineal R) bajo el efecto de otra de las mismas dimensiones separada una distancia D de la primera y moviéndose a una velocidad relativa U con respecto a la primera.

Los datos experimentales de la viscosidad como función de la separación son mostrados en la figura 3.1. Las medidas de viscosidad [96], realizadas mediante el viscosímetro de tubo capilar en forma de U, muestran que, a grandes separaciones ($D > 6R_g$), la viscosidad es la misma que la de la solución de bulto (22.5 cP). Sin embargo, a medida que la separación entre las superficies es disminuida hasta alrededor de 400 nm, la viscosidad comienza a decrecer monotonamente hasta que, a una separación de aproximadamente 20 nm, correspondientes a $D \approx 0.5R_g$, alcanza un valor de sólo ~ 2.5 cP. Este decrecimiento drástico en la viscosidad muestra que el polímero es excluido de la región entre las superficies de mica.

(b) Índice de refracción y medidas de la concentración de AH.

El segundo método con el que Tadmor et al [96] demuestran que el polímero es excluido del espacio entre las superficies es vía mediciones del índice de refracción en dicho espacio. Primero, utilizando un refractómetro de Abbé, midieron el índice de refracción de la solución tampón pura en el bulto, obteniendo el valor de $n_s = 1.333$, el mismo valor que para el agua pura. El incremento en el índice de refracción dr/dc (c es la concentración de polímero) de la solución de AH en la solución tampón resultó ser de 0.143 mL/mg. Este último valor es muy similar a valores reportados previamente para otras soluciones de AH [108].

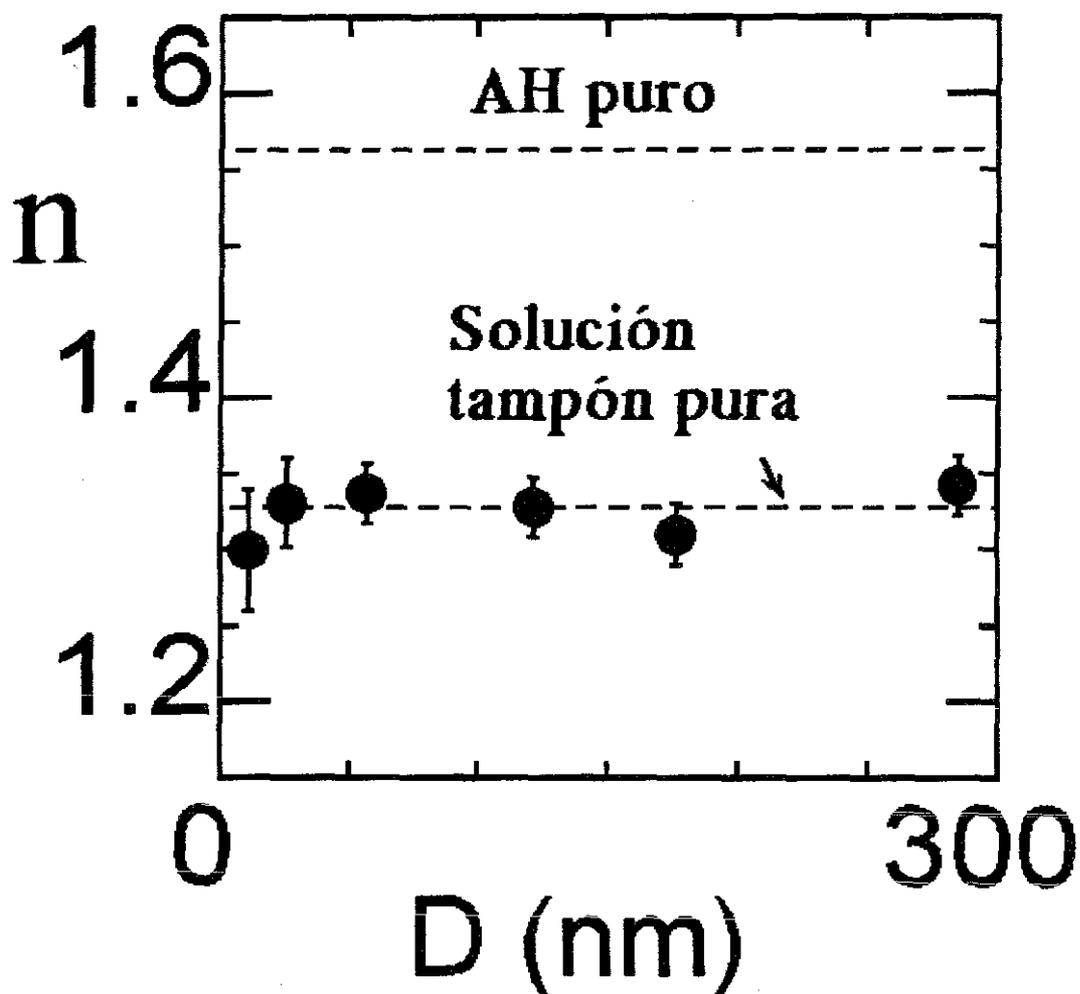


Figura 3.2.- En la figura se muestra el índice de refracción, n , de la solución de AH confinada en el espacio entre las superficies de mica como función de la separación, D , entre dichas superficies. La línea punteada superior es el índice de refracción del AH puro, mientras que la línea punteada inferior es el índice de refracción de la solución de bulto (que es casi idéntico al correspondiente a la solución tampón pura). Ambos valores, dados por las líneas punteadas, se obtuvieron utilizando un refractómetro de Abbé. Figura tomada de la referencia 27.

Un fundido amorfo de AH a temperatura ambiente (sin disolvente) tiene un índice de refracción r_p dado por (Ver página 309 en Ref 105)

$$r_p = r_s + \xi \frac{dr}{dc} \quad (36)$$

donde ξ es la densidad del AH fundido en mg/mL. A partir de la ecuación (36), Tadmor et al deducieron que $r_p = 1.563$ para el índice de refracción del AH amorfo de bulto, que es un valor muy cercano a otras evaluaciones teóricas (ver capítulo 10 en Ref 105) que dan $r_p = 1.57$. Es posible medir el índice de refracción medio de la solución confinada entre las superficies durante los experimentos con el AFS y después determinar la concentración media c del AH en el espacio entre las superficies utilizando la ecuación (36). Así se puede saber si dicha concentración es mayor o menor que la del reservorio de bulto. Si el índice de refracción es medido como una función de la separación D , este método puede darnos una manera razonablemente aproximada de calcular la cantidad de material adsorbido en la superficie [109-111].

Los datos experimentales del índice de refracción de una solución diluida de AH (3.4 mg/mL) como función de la separación entre las dos superficies de mica se muestran en la Figura 3.2. Para separaciones grandes el índice de refracción es, como era de esperarse, el mismo que el valor de bulto que es indicado en la figura por la línea horizontal punteada inferior en la figura. A medida que la separación entre las superficies de mica decrece, el índice de refracción permanece el mismo que el valor de bulto y no crece hacia el valor del índice de refracción del AH puro (línea superior horizontal en la figura). Esto muestra nuevamente que el AH no es adsorbido en la superficie de mica; es decir, el AH se comporta como un polielectrolito "no adherible". Este resultado es consistente con los datos de viscosidad descritos arriba.

(c) *Perfiles de fuerza normal.*

El perfil de fuerzas, $F(D)/R$, medido por Tadmor et al para el sistema de dos superficies de mica inmersas en una solución tampón pura (sin adición de AH) se muestra en los círculos sólidos de la figura 3.3. Este perfil puede ser ajustado por la expresión teórica aproximada para la repulsión electrostática de doble capa exponencialmente decayente, dada por la siguiente fórmula [19, 112]:

$$\frac{F}{R} = \frac{128\pi n_s k_B T}{\kappa} \tanh^2 \left(\frac{e\psi_0}{4k_B T} \right) e^{-\kappa D} \quad (37)$$

donde n_s es la concentración de sal de bulto en la solución tampón en unidades

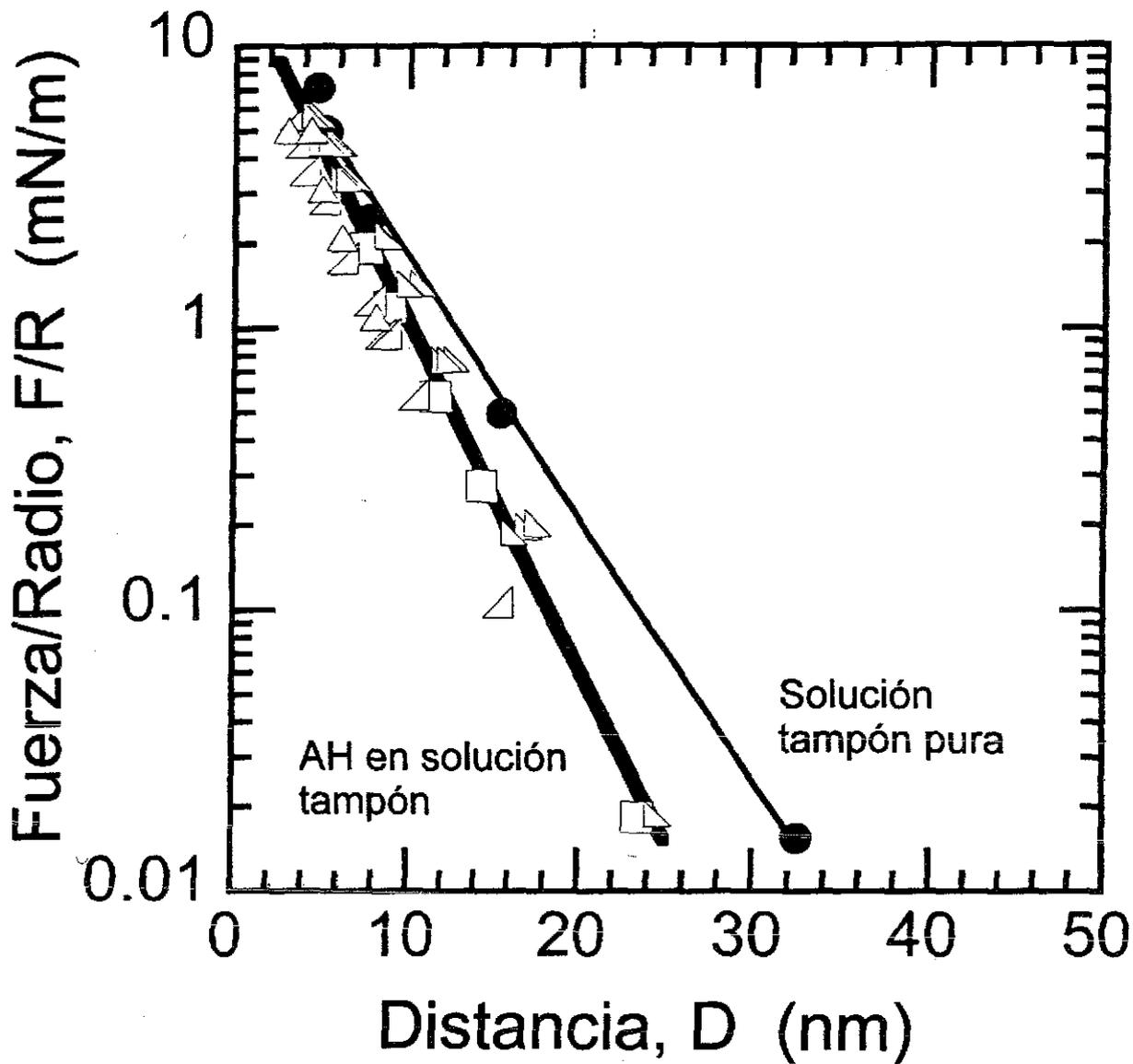


Figura 3.3.- Perfil de fuerzas medido entre dos superficies de mica inmersas en una solución tampón. Los diferentes símbolos discretos representan diferentes experimentos. La línea sólida delgada es la predicción teórica para la solución tampón, basada en las ecuaciones (37) y (38), y la línea sólida gruesa es la predicción teórica para el ácido hialurónico (AH) en la solución tampón, utilizando las ecuaciones (43) y (45). En ambos casos se utilizaron las concentraciones experimentales para hacer los cálculos teóricos. Figura tomada de la referencia 27.

de densidad numérica (m^{-3}), k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, ψ_0 es el potencial electrostático en la superficie de mica, e es la carga electrónica y κ^{-1} es la longitud de Debye. En el caso particular en que sólo electrolito monovalente está presente (como ocurre en el caso del experimento de Tadmor et al), la longitud de Debye está dada por la ecuación (24) utilizando $n_{ef} = n_s$. Si permitieramos la presencia de diversas especies iónicas multivalentes, κ^{-1} estaría dada por la expresión general siguiente:

$$\kappa^{-1} = \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{\sum_i n_i z_i^2 e^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

En la ecuación anterior, n_i y z_i son la concentración y la valencia de la i -ésima especie iónica (en unidades de densidad numérica), ϵ la constante dieléctrica del agua y ϵ_0 es la permitividad del espacio vacío.

La ecuación (37) es válida para D más grande que la longitud de Debye. La línea delgada en la Figura 3.3 es el mejor ajuste exponencial a la fuerza de doble capa medida en la solución tampón de hepes puro (a un pH de 7.4). El ajuste da una longitud de Debye de $\kappa^{-1} = 4.7 \pm 0.1$ nm. De acuerdo con la ecuación (24) esto corresponde a una concentración de sal monovalente de $n_s = 4.1$ mM, lo cuál está en completo acuerdo con la concentración conocida de 4.13 mM de la solución en la solución tampón. En la ecuación (37) el potencial electrostático en la superficie ψ_0 puede ser utilizado como un parámetro ajustable. Para el ajuste de la fuerza en la solución de hepes pura de la Figura 3.3 se utilizó el valor de $\psi_0 = -150$ mV el cuál, utilizando la ecuación de Grahame [19, 113], corresponde a una densidad superficial de carga de $\sigma = 0.071$ C/m² (equivalente a una carga electrónica por 2.3 nm²).

A la solución de hepes descrita arriba se le añadió AH a una concentración de $c=3.4$ mg/ml (6.8×10^{-3} mM). En esta solución polimérica las fuerzas medidas son nuevamente exponencialmente repulsivas, como se muestra en la Figura 3.3 (símbolos abiertos) para diferentes experimentos. Pero en este caso no era conocido *a priori* el valor que debería tener la longitud de Debye—especialmente la contribución debida al polielectrolito añadido. Si asumimos que la ecuación (37) aún es válida, la longitud de Debye medida (ajustada) es ahora menor que para la solución de hepes pura sin AH: el valor promedio obtenido de ajustar la ecuación (37) a los cuatro perfiles de fuerza medidos independientemente en la solución de AH es $\kappa_{ef}^{-1} = 3.5 \pm 0.1$ nm (comparese con 4.7 nm en la solución tampón pura). Cualitativamente debe ocurrir un decrecimiento de la longitud de Debye debido al

incremento en la concentración iónica como resultado de la adición de AH disociado. Para dar cuenta de dicho efecto podemos aplicar la teoría desarrollada en el capítulo precedente en la forma que a continuación se explica.

Discusión y Teoría.

Comencemos por discutir algunas características empíricas que un modelo general de la longitud de Debye debe considerar. En su definición general la longitud de Debye κ^{-1} está dada por la ecuación (38) exclusivamente en términos de propiedades de bulto del disolvente; es decir, su constante dieléctrica, su temperatura, así como la valencia y concentración del electrolito añadido.

En el caso en que no hay sal añadida en el reservorio, o en el caso de dispersiones coloidales altamente concentradas, los iones presentes en la solución son principalmente los contraiones que se han disociado de la superficie de las partículas. Dubois et al [114] han presentado una teoría unificada de las interacciones de doble capa que cubre todas estas situaciones- desde el "exceso de electrolito inerte" hasta la situación en que sólo los contraiones están presentes.

En el caso que examinamos en el presente apéndice tenemos un sistema que es aún más complejo: superficies cargadas interaccionando en un disolvente que contiene tanto iones de electrolito inerte como polielectrolitos. Tenemos además que ni la concentración de los iones de sal ni los contraiones provenientes del polielectrolito pueden ser despreciados. Por añadidura, la naturaleza de las fuerzas superficiales es tal que el polielectrolito es forzado a salir del espacio entre las superficies a medida que éstas se aproximan una a la otra. La pregunta es entonces ¿cuál es la definición y el significado de la longitud de Debye en tales sistemas o situaciones y cómo está involucrada en la interacción entre superficies cargadas? el caso en que los polímeros no son excluidos del espacio entre las superficies (es decir, el caso de grandes distancias D) fue estudiado por Borukhov et al [102]. Ellos obtuvieron una ecuación de Poisson-Boltzmann modificada y calcularon el perfil de concentración del polímero entre las superficies. En estudios subsecuentes [100, 101] los mismos autores investigaron macroiones confinados (en vez de polímeros) y desarrollaron una nueva ecuación PB modificada.

En una de las pocas mediciones experimentales cuantitativas de un sistema de esta clase, Pashley y Ninham [98] midieron las fuerzas de doble capa entre superficies cubiertas

por bicapas de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) catiónico. Dichas superficies se encontraban inmersas en una solución micelar de CTAB por encima de la concentración micelar crítica (CMC). La solución contenía los siguientes componentes: moléculas del surfactante aislado y disociado ácido de cetiltrimetilamonio (CTA⁺); micelas de diámetros de $\sim 30 \text{ \AA}$ que consisten de alrededor de 50 moléculas surfactantes de CTAB de las cuales $\sim 25\%$ estaban disociadas; los contraiones de Br⁻ tanto de las moléculas de surfactante aisladas como de las micelas. La longitud efectiva de Debye fue de 6 nm, como fue calculado a partir del ajuste del decaimiento exponencial al perfil de la fuerza de doble capa en el rango $\sim 0 - 26 \text{ nm}$, esto es, incluyendo separaciones que son mayores que el tamaño de las micelas y que la longitud efectiva de Debye. Pashley y Ninham encontraron empíricamente que este valor de la longitud efectiva de Debye es cercano al valor obtenido con la expresión estándar para κ^{-1} , la ecuación 38, pero considerando únicamente la contribución de los pequeños iones monovalentes (y no de las micelas) a $\sum_i n_i z_i^2 e^2$. Esto sugería que las micelas cargadas, en contraste con sus contraiones disociados, no estaban contribuyendo a la longitud de Debye, pero los autores no hicieron ningún intento para explicar teóricamente este efecto.

En los experimentos de Tadmor et al, en los cuáles como fue descrito más arriba, se tiene una solución de polielectrolitos de AH que no se adhieren a las superficies de mica cargadas y que son excluidos del espacio entre ambas superficies, la longitud efectiva de Debye reportada de 3.5 nm fue medida en el rango de distancias de 3-25 nm, esto es, a distancias mayores que la longitud de Debye pero *menores* que el tamaño de los macroiones cuyos radios de Flory eran $\sim 64 \text{ nm}$. De hecho, como se muestra en la Figura 3.3, siempre que se detecta una fuerza, esto ocurre en el régimen en que $D \ll R_g$ donde resulta desfavorable para los polímeros permanecer en el espacio entre las superficies (discutiremos este punto en el siguiente párrafo). Por lo tanto, es válido suponer que a estas separaciones la cantidad de polímero en el espacio entre las superficies es despreciable (como fue mostrado arriba empíricamente). Se puede argumentar que dado que las superficies son curvas, entonces lejos de la zona de máximo acercamiento entre las superficies debe de haber aún una cantidad considerable de polímero; sin embargo, lejos de dicha zona de máximo acercamiento la separación se vuelve tan grande que la contribución de doble capa a la fuerza neta es despreciable.

Daremos ahora una justificación teórica cualitativa para la suposición (apoyada por evidencia experimental [27,96]) de ausencia de polímero en el espacio entre las superficies

en el sistema de Tadmor et al. Si el polímero es restringido a permanecer fuera del espacio confinado entre las superficies, hay una disminución de la entropía traslacional, S_{trans} , de los centros de masa de las cadenas. Dicho decremento es proporcional al número de moléculas poliméricas excluidas p . Por su parte, la entropía conformacional de las cadenas es menor dentro del espacio entre las superficies que fuera de él. Para estimar esta diferencia de entropía conformacional, S_{conf} , notamos que sólo los monómeros cercanos a las paredes son restringidos en sus posibles orientaciones. Si subdividimos la cadena en “burbujas” de dimensiones del orden de la distancia D entre las superficies, la diferencia de entropía conformacional (por cadena), $\left(\frac{S_{conf}}{p}\right)$, será proporcional al número de burbujas por cadena, m_b . Este es igual al grado de polimerización (número de monómeros por molécula), N , dividido entre el número de monómeros por burbuja, n_b (el cuál es independiente de N y sólo depende de la distancia D). Concluimos, por lo tanto, que $\left(\frac{S_{conf}}{p}\right)$ es proporcional a N y entonces S_{conf} es proporcional a Np . Dado que $N \gg 1$, entonces $S_{conf} \gg S_{trans}$, y el polímero será excluido del espacio entre las superficies. Dado que tanto el polímero como las superficies están negativamente cargadas, hay adicionalmente una repulsión electrostática, que contribuye a la expulsión del polímero del espacio entre las superficies. Por todas estas razones, consideramos nuestra hipótesis de “no polímero entre las superficies” como una aproximación razonable.

Para describir el sistema experimental de Tadmor et al utilizamos el modelo de campo medio expuesto en este capítulo: dos superficies planas perpendiculares, con densidad de carga $-\sigma$, se encuentran separadas una distancia D ; dos tipos de iones ocupan la brecha entre las superficies, negativos con densidad $n_-(X)$ y positivos con densidad $n_+(X)$; se permite el intercambio de iones con un reservorio de sal con potenciales químicos fijos para ambos tipos de iones monovalentes, $\mu_+ = k_B T L n(\zeta^3 n_+)$ y $\mu_- = k_B T L n(\zeta^3 n_-)$, donde n_{\pm} es la concentración de iones monovalentes positivos (negativos) en el reservorio. En el caso particular que nos interesa analizar el reservorio contiene, además de iones monovalentes, una determinada concentración n_p de cadenas polielectrolíticas en solución. Se muestra un esquema del modelo en la figura 3.4. Debido a la neutralidad de carga, se debe de cumplir en el reservorio la ecuación

$$n_+ = n_- + Zn_p \quad (39)$$

donde Z es el número de cargas elementales por cadena polielectrolítica (la concentración de los contraiones provenientes de las superficies de mica es cero en el reservorio).

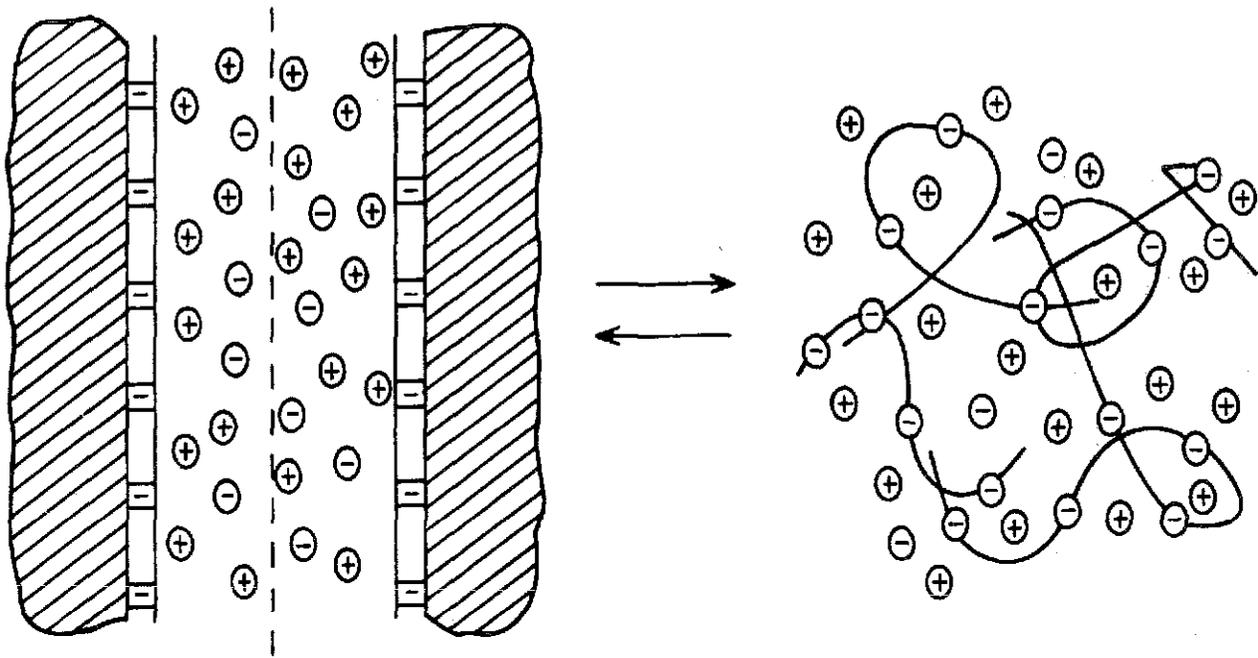


Figura 3.4.- Diagrama esquemático del modelo utilizado para la derivación teórica de la longitud efectiva de Debye. El dibujo del lado izquierdo representa la solución en el espacio entre las superficies de mica. Por su parte, el dibujo del lado derecho representa la solución de bulto (reservorio) que se encuentra en equilibrio (térmico, químico y de presión) con la solución en dicho espacio entre las superficies. Los polímeros de AH -mostrados como cadenas enrolladas en el dibujo de la derecha- están excluidos del espacio entre las superficies. Figura tomada de la referencia 27.

El efecto del polielectrolito sobre las propiedades de la solución, dentro del espacio entre las superficies, es indirecto. Es su presencia en el reservorio la que desbalancea a los potenciales químicos de los iones monovalentes, forzando a que $n_- \neq n_+$.

Como se discutió brevemente arriba, si la distancia entre cargas a lo largo de la cadena polimérica para el AH es mayor que la longitud de Bjerrum ($\sim 7 \text{ \AA}$) no se espera que se presente la condensación de los contraiones estudiada por Manning [93-95]. Suponiendo una proyección de 1.25 \AA por cada enlace interatómico a lo largo de la cadena, obtenemos una distancia 16.25 \AA entre dos cargas adyacentes. Este número está sobreestimado por dos razones: no toma en cuenta la flexibilidad de las cadenas pues supone un elongamiento local de éstas (se trata de un efecto pequeño para los relativamente cortos 13 enlaces químicos); no toma en cuenta tampoco la asociación de dos o más moléculas de AH como fue mostrado por Scott et al [115, 116]. Sin embargo, el valor es aún mayor que 7 \AA (la longitud de Bjerrum) dado que incluso Scott et al suponen en sus cálculos completa disociación del AH [Ref 117, Tabla 2]. El grado de disociación de un polielectrolito lineal es generalmente menos que 100% debido a la condensación de Manning [93-95] y podría en principio ser determinado a partir de datos de la presión osmótica [118]; sin embargo, las teorías en este campo (ver, por ejemplo, Refs 119 y 120), aunque permiten determinar tendencias, no están lo suficientemente bien desarrolladas para dar valores cuantitativos precisos. En nuestro modelo simplemente ignoraremos la condensación de Manning y, por lo tanto, la valencia Z del polielectrolito no tendrá que ser renormalizada.

Como mostramos más arriba, el comportamiento del sistema está gobernado por la ecuación diferencial dada por las ecuaciones (22)-(24), el gran potencial modificado (por unidad de área) está dado por la ecuación (32) y la fuerza efectiva por unidad de área, P , entre las superficies cargadas está dada por la ecuación (33) o, equivalentemente, la ecuación (34). El término en los paréntesis cuadrados en la ecuación (33) es un término constante, que está presente incluso en el caso en que los planos están bien separados siempre y cuando los macroiones estén excluidos del espacio entre las superficies. En lo que sigue haremos la suposición de que este término es pequeño comparado al primer término del lado derecho de la ecuación (33).

Para separaciones suficientemente grandes ($D \gg \kappa_{ef}^{-1}$) el potencial electrostático modificado en el plano intermedio entre las superficies, $\bar{\phi}(D/2)$, es muy pequeño. Por lo tanto, podemos utilizar la bien conocida aproximación de superposición débil [16, 31, 121,

122] la que nos conduce a que

$$\frac{P}{k_B T} \simeq 64n_{ef} \tanh^2 \left(\frac{\bar{\phi}_0}{4} \right) e^{-\kappa_{ef} D} \quad (40)$$

Cuando el potencial es muy pequeño ($|k_B T \bar{\phi}_0 / e| < 25$ mV) la ecuación (40) se puede simplificar en la siguiente forma:

$$\frac{P}{k_B T} \simeq \frac{2e^2 \sigma^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} e^{-\kappa_{ef} D} \quad (41)$$

Esta última ecuación también puede ser obtenida a partir de la linealización de la ecuación de Poisson-Boltzmann (23) suponiendo que $\sinh \bar{\phi}(X) \approx \bar{\phi}(X)$.

La fuerza por unidad de área (ecuación (40)) puede ahora ser reintegrada para obtener el gran potencial modificado de interacción dentro de la aproximación de superposición débil [16, 31, 121, 122]:

$$\frac{\Omega}{A k_B T} (D) - \frac{\Omega}{A k_B T} (\infty) \simeq \frac{64n_{ef}}{\kappa_{ef}} \tanh^2 \left(\frac{\bar{\phi}_0}{4} \right) e^{-\kappa_{ef} D} \quad (42)$$

En la ecuación (42), $\Omega(\infty)/A$ es el gran potencial modificado por unidad de área que corresponde a la situación en que los dos planos están muy alejados entre sí ($D \gg \kappa_{ef}^{-1}$). Finalmente, la fuerza entre los dos cilindros cruzados (que constituyen las superficies interactuantes en el experimento de Tadmor et al) dividida entre el radio de ambos cilindros, F/R , sería proporcional al gran potencial modificado de interacción (por unidad de área), de acuerdo a la aproximación de Deryaguin (ver capítulo 1). Por lo tanto, para el caso de dos cilindros cruzados (o para una esfera cerca de una superficie plana) esperamos que se cumpla la siguiente relación:

$$\frac{F}{R} \simeq 2\pi k_B T \left[\frac{\Omega}{A k_B T} (D) - \frac{\Omega}{A k_B T} (\infty) \right] \simeq \frac{128\pi k_B T n_{ef}}{\kappa_{ef}} \tanh^2 \left(\frac{e[\psi_p + \psi^*]}{4k_B T} \right) e^{-\kappa_{ef} D} \quad (43)$$

La ecuación (43) es totalmente análoga a la ecuación (37) con la substitución de κ por κ_{ef} , n_s por n_{ef} y ψ_0 por $\psi_p + \psi^*$, donde $\psi_p = \bar{\psi}_0 - \psi^*$ es la diferencia entre los potenciales en la superficie y en el reservorio, $\psi^* = k_B T \phi^* / e$ y $\bar{\psi}_0 = k_B T \bar{\phi}_0 / e$ (recuérdese la definición de ϕ^* como $\exp[\phi^*] \equiv \sqrt{n_+ / n_-}$). A diferencia de la ecuación (37) donde la diferencia entre los potenciales en la superficie y en el reservorio es ψ_0 , en el caso descrito por la ecuación (43) esa diferencia es $\psi_p = \bar{\psi}_0 - \psi^*$. (Nótese que en las ecuaciones (20) y (22), cuando utilizamos $\bar{\phi} = \phi^*$, obtenemos $n_+(X) = n_+$ y $n_-(X) = n_-$ que son los valores en el reservorio; por lo tanto, ψ^* es el valor del potencial en el reservorio). Una

manera de explicar la diferencia en el potencial utilizado en la ecuación (43) y el utilizado en la ecuación (37) es considerando un sistema de dos superficies paralelas muy alejadas una de la otra en el cuál el polímero puede estar unicamente fuera del espacio entre ambas superficies. Aunque las superficies están muy lejos una de la otra, la diferencia de potencial con respecto al plano medio es diferente que con respecto al reservorio porque el sistema no es simétrico (contrastando con el caso del mismo sistema pero sin polímero, sistema que sí sería simétrico).

Resumen y Conclusiones.

Tadmor et al [84, 91] realizaron mediciones de las fuerzas eléctricas de doble capa entre dos superficies de mica inmersas en una solución de sal monovalente con y sin AH, polielectrolito no-adsorbible de alto peso molecular (5.4×10^5 Da, $R_g \approx 64$ nm). A partir de dichas mediciones, se encontró que la longitud de Debye efectiva para una separación entre las superficies menos que R_g se reduce de 4.7 ± 0.1 nm (usando una concentración de sal de 4.1 mM) a 3.5 ± 0.1 nm después de la adición de 6.8 μ M de AH.

En el presente apéndice describimos nuestro modelo teórico de la repulsión de doble capa para una solución de sal conteniendo polímero no-adsorbible. Mostramos que para tales sistemas la longitud efectiva de Debye debe de ser

$$\kappa_{ef}^{-1} = \left(\frac{n_s}{n_s + Zn_p} \right)^{1/4} \kappa^{-1} \quad (44)$$

Aquí, κ^{-1} es la longitud de Debye en una solución de sal pura ($n_p = 0$). La ecuación (44) muestra que la adición de polielectrólito no-adsorbible de concentración n_p y valencia Z (es decir, una concentración adicional de contraiones de Zn_p) a una solución de sal monovalente de concentración n_s cambia la longitud de Debye de κ^{-1} a κ_{ef}^{-1} . En términos de concentraciones molares para n_s y n_p , la ecuación (44) puede ser escrita como

$$\kappa_{ef}^{-1} = \frac{0.304}{[n_s (n_s + Zn_p)]^{1/4}} \text{ nm} \quad (45)$$

Utilizando ya sea la ecuación (44) o la (45), podemos calcular la longitud de Debye esperada teóricamente κ_{ef}^{-1} para el sistema experimental de Tadmor et al suponiendo total disociación del polímero ($Z = N = 1250$). Los resultados de este cálculo son $\kappa_{ef}^{-1} = 3.53$ nm, que está en un acuerdo excelente con la longitud de Debye medida experimentalmente de 3.5 ± 0.1 nm. La línea sólida gruesa de la Figura 3.2 fue realizada con el valor (teórico) de 3.53 nm para κ_{ef}^{-1} .

A partir del ajuste de la ecuación (43) a los datos experimentales, encontramos asimismo que la adición de AH a la solución de sal original resultó en un potencial en la superficie de $\bar{\psi}_0 = -125$ mV. La diferencia correspondiente entre los potenciales en la superficie y en el reservorio está dada por

$$\psi_p = \bar{\psi}_0 - \psi^* = \bar{\psi}_0 - (k_B T/e) \text{Ln} \left(\frac{n_s}{n_s + Zn_p} \right)^{1/2} \quad (46)$$

Esto resulta en $\psi_p = -139$ mV. Encontramos, por lo tanto, que el potencial en la superficie decrece (con respecto al potencial en el reservorio) de $\psi_0 = -150$ mV a un potencial efectivo de $\psi_p = -139$ mV como consecuencia de la adición de AH.

De manera similar, la densidad superficial de carga efectiva en la solución de AH puede ser calculada utilizando la ecuación de Grahame [19, 113], la cuál para el caso particular que analizamos quedaría modificada de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{8\epsilon\epsilon_0 k_B T} \sinh[e\bar{\psi}_0/2k_B T] n_{ef}^{1/2} = \\ &= \sqrt{8\epsilon\epsilon_0 k_B T} \sinh[e\bar{\psi}_0/2k_B T] [n_s(n_s + Zn_p)]^{1/4} \end{aligned} \quad (47)$$

Esto resulta en $\sigma = 0.057$ C/m² (1 carga electrónica por cada 2.8 nm²), resultado que puede compararse a $\sigma = 0.071$ C/m² en el caso en que no hay polielectrolito presente. Muy probablemente el decrecimiento que se observa en el potencial y en la densidad de carga superficiales tras la adición de AH se debe a la adsorción de algunos contraiones Na⁺ provenientes del AH en las superficies de mica negativamente cargadas.

La ecuación (45) también puede ser aplicada a otros estudios que involucran macroiones grandes. Como notamos en la introducción a este apéndice, el único estudio de este tipo del que tenemos conocimiento es el de Pashley y Ninham [98], a los que llamaremos de ahora en adelante P-N, quienes utilizaron el AFS para medir la repulsión de doble capa entre dos bicapas de CTAB inmersas en una solución micelar iónica (las micelas jugando el papel del polielectrolito). Ellos calcularon la longitud efectiva de Debye κ_{ef}^{-1} ajustando sus datos experimentales con una solución numérica de la ecuación de Poisson-Boltzmann no-lineal. P-N propusieron una expresión empírica para κ_{ef}^{-1} , definida como

$$\kappa_{ef}^{-1} = \left[\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{e^2 (2n_s + Zn_p)} \right]^{1/2} = \frac{0.43}{\sqrt{2n_s + Zn_p}} \text{ nm} \quad (48)$$

Esta es la expresión que P-N compararon con sus valores experimentales ajustados. En la ecuación (48), n_s y n_p se refieren a las concentración molar de las moléculas libres de surfactante (cmc) y la concentración de micelas respectivamente, mientras que Z es el

Valores medidos (experimento de Pashley e Ninham [ver Ref 98])				Longitudes de Debye calculadas, κ_{ef}^{-1} (nm), donde $Z=12.5$ (ver Ref 98)	
Conc. total de surfactante (CTAB), M	Conc. de monómeros n_s (M)	Conc. de micelas n_p (M)	Longitud de Debye κ_{ef}^{-1} (nm)	Estimación empírica de Pashley & Ninham ecuación (48)	Estimación teórica ecuación (45)
10^{-3}	9.7×10^{-4}	6.0×10^{-7}	10.0	9.5	9.7
2×10^{-3}	9.7×10^{-4}	2.1×10^{-5}	8.5	8.9	9.2
5×10^{-3}	9.7×10^{-4}	8.1×10^{-5}	7.8	7.9	8.2
10^{-2}	9.7×10^{-4}	1.81×10^{-4}	7.0	6.6	7.2
1.8×10^{-2}	9.7×10^{-4}	3.41×10^{-4}	6.0	5.4	6.4

Tabla 3.1.- Comparación de los valores teóricos, obtenidos mediante la ecuación (45), con el estudio experimental de Pashley e Ninham sobre soluciones micelares [98]. Nótese que la concentración total de surfactante [CTAB] en la columna 1 incluye tanto (i) los monómeros de CTAB libres en la solución a una concentración micelar crítica (cmc) de $n_s = 9.7 \times 10^{-4}$ M (referencia 145), como (ii) las moléculas de CTAB formando micelas. Pashley e Ninham suponen que existen 50 moléculas de surfactante por micela, de las cuáles 25% están disociadas. Esto da el valor utilizado de $Z=12.5$. Tabla tomada de la referencia 27.

número de cargas elementales por micela [98]. Se muestran los resultados en la Tabla 3.1 abajo, junto con nuestras predicciones utilizando la ecuación (45).

Como puede verse en la Tabla 3.1, nuestras predicciones teóricas son al menos tan buenas (incluso ligeramente mejores para altas concentraciones de micelas) que la expresión empírica de P-N, que es puramente heurística y no fue derivada teóricamente. Nótese que sólo las dos más altas concentraciones de CTAB son significativamente más altas que la CMC de $9.7 \times 10^{-4} M$ [110] y, por lo tanto, son las únicas que contienen una cantidad considerable de micelas. Debemos hacer notar también que el rango de distancias utilizado por P-N fue casi siempre *mayor* que el tamaño de las micelas de $\sim 3 - 4$ nm [110], y no es entonces obvio si las micelas y sus contraiones pueden ocupar el espacio entre las superficies, donde se espera que las teorías de Borukhov et al [88-90] se satisfagan, o si las micelas están excluidas del espacio entre las superficies, que es el caso en que la ecuación (45) se aplica. Probablemente la situación física real es intermedia entre ambos regímenes, lo que puede ser una razón para las (pequeñas) discrepancias entre nuestras predicciones teóricas y los valores experimentales.

Parece concluirse de nuestro modelo y de la comparación de éste con mediciones experimentales que el único parámetro que cambia la longitud de Debye no es la concentración de polielectrolito *per se*, sino la concentración de los pequeños contraiones permeables que se disocian del polielectrolito para quedar libres en la solución, esto es, Zn_p . Esto es cierto, desde luego, si suponemos que el polímero es suficientemente grande comparado al espacio entre las superficies de manera que sea válida la hipótesis utilizada en el modelo de que el polímero está excluido de dicha región entre las superficies.

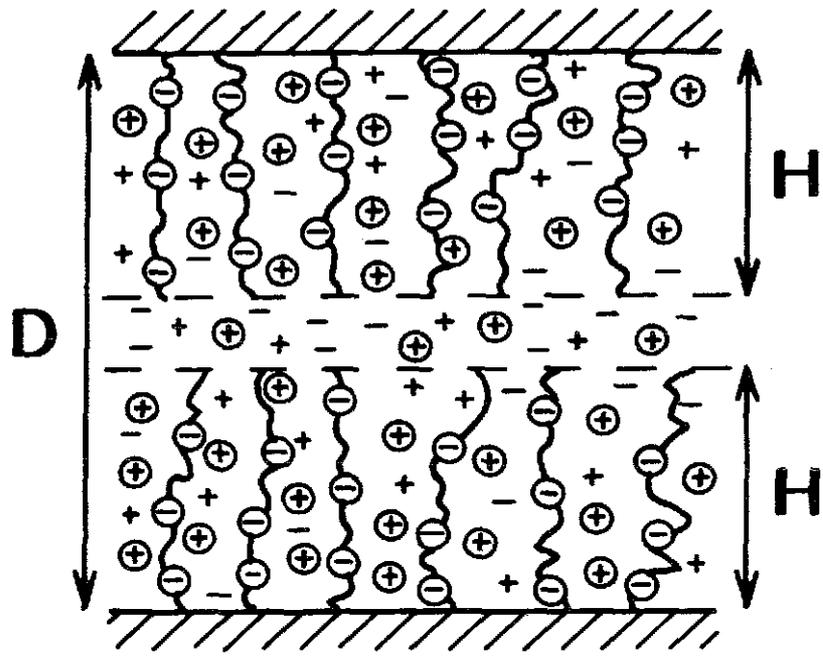
Capítulo 4.- Teoría de Campo Medio de las Interacciones entre Dos Cepillos Polielectrolíticos.

En el presente capítulo describiremos algunos modelos fundamentados en la teoría de campo autoconsistente desarrollada por autores tales como Semenov [50, 51], Milner et al [53-55] y Zhulina et al [52] con el propósito de estudiar la estructura de los cepillos poliméricos y polielectrolíticos. Nuestra intención en el presente trabajo es hacer uso de estas teorías para calcular las *fuerzas* de interacción entre dos cepillos polielectrolíticos bajo diversas condiciones de concentración de sal.

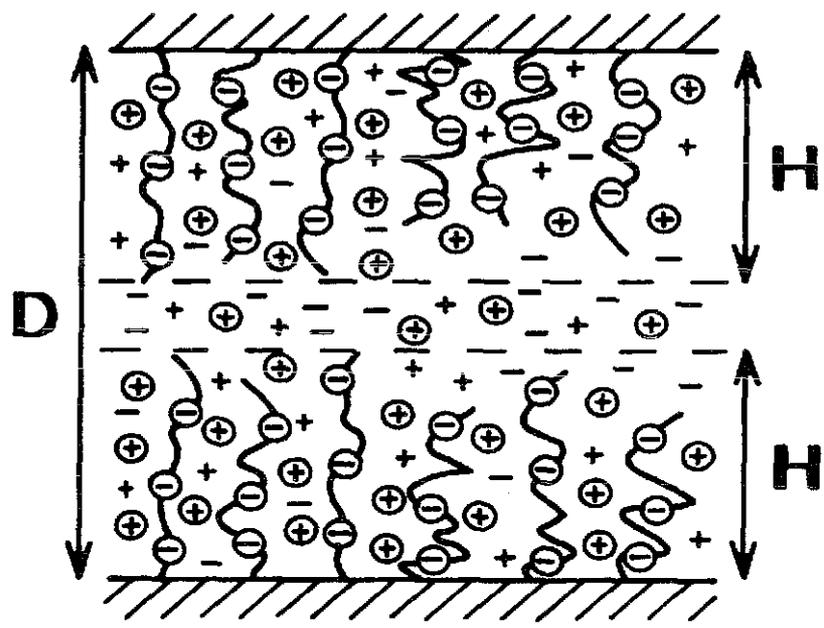
Describiremos dos tipos de modelos de campo medio en este capítulo, muy similares al modelo que desarrollamos en el capítulo anterior para el estudio de las fuerzas de interacción entre dos superficies cargadas inmersas en una solución electrolítica. Primero describiremos un modelo de cepillos polielectrolíticos con una densidad de monómeros homogénea y monodispersidad de extremos libres; es decir, un modelo sujeto a la aproximación de Alexander-De Gennes (ver capítulo 2). Posteriormente analizaremos el efecto de la inhomogeneidad en la densidad monomérica del cepillo, basandonos en un modelo desarrollado por Zhulina et al [24, 65] que les permitió predecir el grosor de un cepillo aislado para diferentes condiciones de concentración de sal. Utilizamos el modelo de Zhulina et al para obtener una expresión analítica para la fuerza entre dos cepillos polielectrolíticos adheridos a dos superficies cilíndricas cruzadas. También demostraremos que el modelo de Zhulina et al se reduce en lo esencial a un modelo más simple propuesto por Pincus.

Comenzaremos la discusión explicando las características que son comunes a ambos tipos de modelos, tanto los que se basan en la aproximación de Alexander-De Gennes como los que permiten relajar la restricción de homogeneidad de los cepillos. Consideraremos dos cepillos polielectrolíticos inmersos en un electrolito simétrico 1:1. En forma análoga a nuestro análisis del capítulo 3, el sistema será modelado por dos superficies planas, idénticas, impermeables e infinitas separadas por una distancia D . Por simplicidad, supondremos que las superficies no están cargadas; es decir, $\sigma = 0$. Los cepillos se encuentran adheridos a ambas superficies. Denotaremos por H el espesor de cada cepillo. La densidad superficial de cadenas adheridas será denotada por $1/s$ (s es el área por cadena). Un dibujo esquemático de la situación es presentado en la Figura 4.1.

Las cadenas polielectrolíticas son consideradas como semiflexibles. Cada una de



(a)



(b)

Figura 4.1.- (a) Representación esquemática de dos cepillos polielectrolíticos opuestos (negativamente cargados), de grosor H y separados una distancia D uno del otro. Los monómeros cargados están representados por signos $-$ encerrados en círculos, mientras que los contraiones libres son representados por signos $+$ encerrados en círculos. Los iones monovalentes derivados de la disociación de la sal se representan simplemente con símbolos $-$ y $+$. En nuestro tratamiento de campo medio el sistema es considerado como homogéneo transversalmente. Se considera la aproximación de Alexander-De Gennes en la que hay monodispersidad de los extremos libres; es decir, todos los extremos libres terminan a la misma distancia H . (b) Representación esquemática del mismo sistema pero en la que la restricción de monodispersidad de los extremos libres ha sido relajada permitiendo diferentes elongaciones de las cadenas.

ellas contiene un número N de monómeros de longitud de contorno a_0 . Denotaremos por a la longitud de persistencia de las cadenas y por $\nu = a/a_0$ el número promedio de monómeros dentro de una longitud de persistencia. Supondremos que las cadenas están cargadas negativamente debido a que un cierto número de sus monómeros están ionizados. Denotaremos a la fracción de monómeros que se encuentran ionizados por α , a la cuál nos referiremos también como “grado de ionización”. La carga total por polion es entonces $Q = -e\alpha N$, donde e es la carga electrónica elemental.

Del mismo modo que en el capítulo 3 elegiremos un sistema coordinado de manera que las superficies estén localizadas en $X = 0$ y en $X = D$, de manera que el eje X es perpendicular a ambas superficies. Cada cepillo polielectrolítico será descrito mediante su densidad de monómeros $n_p(X)$ (promediada transversalmente). Esta suposición de campo medio descansa en el hecho de que tanto las superficies como los cepillos son infinitos en el modelo y, por lo tanto, el sistema es translacionalmente invariante a lo largo de las direcciones transversales (Y e Z). Exactamente del mismo modo que hicimos en el capítulo 3 los microiones monovalentes serán tratados como un gas ideal de Coulomb inhomogéneo con densidades de número locales $n_{\pm}(X)$ para los iones positivos (negativos). No distinguiremos aquí tampoco entre contraiones positivos y cationes derivados de la disociación de la sal. En forma análoga a lo que hicimos en el capítulo 3, consideraremos que el sistema está en contacto con un reservorio de sal monovalente de concentración de bulto $n_s = n_+ = n_-$ (para simplificar la discusión no consideraremos aquí la posibilidad de polielectrolito disuelto en el reservorio). Aunque los microiones móviles están restringidos a la región entre las dos superficies ($0 < X < D$), se permite el intercambio de iones con el reservorio de manera que los potenciales electroquímicos están fijos. De igual modo, el sistema se considera sujeto a una presión de exceso, P_0 , fija.

Consideraremos el sistema dividido en tres regiones: (a) las regiones ocupadas por los cepillos, ($0 < X < H$) y ($D - H < X < D$) y (b) el espacio entre ambos cepillos ($H < X < D - H$). Nótese que al hacer esto último estamos deshechando la posibilidad de que los cepillos *se interpenetren*. Si bien esto puede parecer una hipótesis *a priori* no fundamentada, mostraremos posteriormente que es una hipótesis *autoconsistente* y, por lo tanto, constituye en realidad un *resultado* de nuestra teoría. Si la separación, D , entre las superficies es suficientemente grande (comparada al grosor de un cepillo aislado no comprimido) entonces un espacio vacío entre los cepillos está forzosamente presente. La condición de no

interpenetración es, por lo tanto, válida al menos para distancias D relativamente grandes. Si para alguna separación entre las superficies comienza a presentarse la interpenetración, debe ocurrir que el grosor de los cepillos resulta ser en esas condiciones exactamente igual a dicha separación; esto es, debe ocurrir que $H = D/2$. Para mostrar que nuestra hipótesis de no interpenetración es válida, todo lo que tenemos que hacer es desarrollar nuestra teoría en base a dicha hipótesis y demostrar que, dentro de dicha teoría, nunca ocurre que $H = D/2$. Físicamente, la no interpenetración podría ser justificada señalando que puesto que la fuerza de interacción electrostática es de largo alcance, los cepillos se repelen antes de tocarse y se van comprimiendo a medida que la separación entre ellos es disminuida.

Remarcaremos a continuación una serie de aproximaciones que incluiremos en nuestros modelos y que hay que tener muy en cuenta posteriormente al comparar nuestros resultados teóricos con datos experimentales:

(a) Como fue expresado más arriba utilizaremos una teoría de campo medio. En esta aproximación despreciaremos correlaciones entre los iones. Es esta aproximación también la que nos permite escribir las densidades iónicas $n_{\pm}(X)$ y la densidad de monómeros $n_p(X)$ como funciones exclusivamente de la coordenada X . Nos permite asimismo asumir que el sistema es simétrico con respecto a $X = D/2$ y, por tanto, es suficiente resolver el problema en la región $0 \leq X \leq D/2$.

(b) En concordancia con la aproximación de campo medio escribiremos el gran potencial modificado del sistema (por unidad de área), Ω/A , en la forma:

$$\frac{\Omega}{Ak_B T} = \frac{\Omega_{PB}}{Ak_B T} + \frac{F_{elast}}{Ak_B T} \quad (1)$$

En esta última ecuación, Ω_{PB} está dado por la expresión (1) del gran potencial modificado del capítulo 3,

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_{PB}}{2Ak_B T} = & \int_0^{D/2} dX \{ n_+(X) \text{Ln} [n_+(X)/n_s] + n_-(X) \text{Ln} [n_-(X)/n_s] \\ & - \left[n_+(X) + n_-(X) - \frac{F_0}{k_B T} \right] + \frac{1}{2} \phi(X) [n_+(X) - n_-(X) - \alpha n_p(X)] \} \end{aligned} \quad (2)$$

La única diferencia es que en este caso la densidad de carga está dada por:

$$\rho(X) = n_+(X) - n_-(X) - \alpha n_p(X)$$

El último término representa obviamente la carga asociada a las cadenas que componen los cepillos polielectrolíticos.

Por otra parte, el término $\frac{F_{elast}}{Ak_B T}$ en la expresión (1) representa la llamada “energía elástica” del cepillo; es decir, el término en la energía libre correspondiente a la entropía conformacional de las cadenas poliméricas (entropía asociada al número de posibles conformaciones de las cadenas consistentes con una elongación dada del cepillo, H).

La entropía total del sistema es entonces la suma de la entropía configuracional de los iones monovalentes y la entropía conformacional de las cadenas. Por lo tanto, la entropía total del sistema está dada por:

$$\frac{-S_{tot}}{2Ak_B} = \int_0^{D/2} dX \{n_+(X) \text{Ln} [n_+(X)/n_s] + n_-(X) \text{Ln} [n_-(X)/n_s]\} + \frac{F_{elast}}{Ak_B}$$

(c) El número de monómeros por cadena N será considerado como idéntico para todas las cadenas que constituyen los cepillos. En otras palabras, supondremos que hay monodispersidad en el peso molecular del polielectrólito involucrado.

(d) Se ignorarán totalmente las interacciones de corto alcance no-electrostáticas entre los monómeros, que pueden ser importantes para cadenas neutras o para el caso de fuerte apantallamiento (en presencia de alta fuerza iónica). En otras palabras, consideramos que las fuerzas electrostáticas debidas a cargas locales netas son las dominantes en el sistema de modo que podemos ignorar el resto de las interacciones.

(e) En el sistema realista hay siempre una concentración finita de cadenas polielectrolíticas libres en la solución. Incluso puede haber presencia de micelas formadas por dichas cadenas. Debido a que usualmente dichas cadenas libres y micelas se encuentran a una muy baja concentración en la solución, las ignoraremos totalmente.

(f) Asumiremos también que los cepillos polielectrolíticos son suficientemente diluidos de manera que no hay un cambio en la constante dieléctrica del disolvente al cruzar la frontera del cepillo.

(g) La solución de iones monovalentes en el reservorio es diluida de manera que no sólo los potenciales electroquímicos están dados por las fórmulas $\mu_+ = \mu_- = k_B T \text{Ln}(\zeta^3 n_s)$, donde ζ es una escala de longitud que representa las dimensiones de un ion monovalente, sino que además la presión de exceso del reservorio es igual a: $P_0 = 2k_B T n_s$.

Dado que el término de la energía elástica, $\frac{F_{elast}}{Ak_B T}$, depende únicamente de la densidad de monómeros, $n_p(X)$, y no de las concentraciones iónicas, $n_{\pm}(X)$, la minimización con respecto a estas últimas es idéntica a la llevada a cabo en el capítulo 3, conduciéndonos

a la distribución de Boltzmann para los perfiles de equilibrio de ambas concentraciones iónicas:

$$n_{\pm}(X) = n_s \exp[\mp\phi(X)] \quad (3)$$

Reemplazando dichos perfiles de equilibrio en la ecuación de Poisson (ecuación (3), capítulo 3) obtenemos una nueva versión de la ecuación de Poisson-Boltzmann en la forma:

$$\frac{d^2\phi(X)}{dX^2} = \kappa^2 \sinh\phi(X) + \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \alpha n_p(X) = \kappa^2 \left[\sinh\phi(X) + \frac{\alpha}{2n_s} n_p(X) \right] \quad (4)$$

En la ecuación anterior se utilizó la definición de la longitud de Debye (ecuación (24), capítulo 3) con $n_{ef} = n_s$.

La ausencia de superficies cargadas y la neutralidad global de carga del sistema demandan condiciones de frontera apropiadas. La primera condición a la frontera que necesitamos imponer es el hecho de que el campo eléctrico debe de ser nulo en la superficie en $X = 0$ (y análogamente en $X = D$) debido a la ausencia de carga superficial. Entonces:

$$\frac{d\phi}{dX}(X = 0) = 0. \quad (5)$$

Debido a la simetría del sistema, el campo eléctrico debe de ser nulo en $X = D/2$:

$$\frac{d\phi}{dX}(X = D/2) = 0. \quad (6)$$

Finalmente debe satisfacerse la continuidad del potencial electrostático y del campo eléctrico en la frontera del cepillo ($X = H$),

$$\phi(X \rightarrow H_-) = \phi(X \rightarrow H_+) = \phi_h \quad (7)$$

$$\frac{d\phi}{dX}(X \rightarrow H_-) = \frac{d\phi}{dX}(X \rightarrow H_+). \quad (8)$$

Para escribir la condición de frontera (8) fue necesario hacer la aproximación de la continuidad de la constante dieléctrica que incluimos más arriba en nuestra enumeración de las hipótesis contenidas en el modelo.

4.1.- CEPILLOS HOMOGÉNEOS. APROXIMACIÓN DE ALEXANDER-DE GENNES.

En la discusión del presente subcapítulo, asumiremos la llamada *Aproximación de Alexander-De Gennes* [43, 44]. Como remarcamos en el capítulo 2, dicha aproximación implica suponer que los extremos libres de todas las cadenas llegan a la misma distancia H .

En la discusión desarrollada por Witten et al en la referencia 45 ellos mostraron que, en el caso de los cepillos poliméricos neutros, la monodispersidad de los extremos libres va asociada a la homogeneidad de los cepillos en la región que ocupan ($0 \leq X \leq H$). Esto no es necesariamente cierto en el caso de cepillos polielectrolíticos. Sin embargo, con propósitos de simplificación, en el presente subcapítulo haremos la suposición adicional de que los cepillos pueden ser representados como láminas elásticas uniformemente cargadas con una densidad de carga $-e\alpha n_p(X)$, donde la densidad numérica de monómeros tiene la forma de una *función escalón*:

$$n_p(X) = \begin{cases} \frac{N}{sH} & \text{para } 0 \leq X \leq H, \\ 0 & \text{para } H \leq X \leq D/2 \end{cases} \quad (9)$$

Se examinará posteriormente el efecto de relajar esta restricción, es decir, de permitir polidispersidad de los extremos libres y anisotropía de la densidad monomérica dentro de los cepillos. En la figura 4.1 se muestra la diferencia entre el modelo de cepillo homogéneo (figura 4.1(a)) y el modelo del cepillo inhomogéneo que examinaremos en la segunda parte del presente capítulo (figura 4.1(b)).

Teniendo como base la aproximación discutida en el inciso anterior, propondremos la siguiente expresión para la energía elástica por unidad de área:

$$\frac{F_{elast}}{2Ak_B T} = \frac{3}{2s} \frac{H^2 \nu}{Na^2}$$

Esta expresión es equivalente a asumir que la energía elástica por cadena es análoga a la utilizada usualmente en la literatura para polielectrolíticos aislados en solución diluida [39, 40], excepto que en el caso presente el grosor del cepillo H juega el papel de la distancia extremo-extremo o el radio de giro R_g .

Resulta conveniente expresar la energía elástica en la forma siguiente:

$$\frac{F_{elast}}{2Ak_B T} = \frac{3}{2s} \frac{H^2 \nu}{Na^2} = \frac{n_s}{\kappa^2} \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 \frac{H^2}{X_0^2 \Lambda} \quad (10)$$

En la ecuación anterior introducimos las siguientes variables:

$$X_0 \equiv \frac{Na}{\pi} \sqrt{\frac{8\alpha}{3\nu}} \quad (11)$$

$$\Lambda = \frac{s}{(2\pi l_B \alpha N)} \quad (12)$$

Λ es la longitud de Gouy-Chapman asociada con la carga del cepillo, que da la longitud característica de decaimiento de la distribución de contraiones, en ausencia de

sal, si el cepillo fuera reemplazado por un plano cargado con densidad superficial de carga uniforme Q/s donde $Q = -e\alpha N$ es la carga por cadena.

Posteriormente, en el capítulo siguiente, identificaremos la variable X_0 como una escala de longitud característica relacionada a las fluctuaciones del polímero para un cepillo anisotrópico (longitudinalmente heterogéneo).

En la aproximación que estamos discutiendo en este subcapítulo, la ecuación PB (4) se transforma en:

$$\frac{d^2\phi(X)}{dX^2} = \begin{cases} \kappa^2 \sinh\phi(X) + \frac{2}{\Lambda H} & \text{para } 0 \leq X \leq H, \\ \kappa^2 \sinh\phi(X) & \text{para } H \leq X \leq D/2 \end{cases} \quad (13)$$

Solución exacta de la ecuación PB para dos cepillos isotrópicos.

La ecuación PB (13) puede ser analíticamente integrada haciendo uso de la identidad $\frac{d^2\phi(X)}{dX^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\phi} \left[\frac{d\phi}{dX} \right]^2$. Las soluciones exactas de la ecuación PB que satisfacen las condiciones de frontera (5)-(8) pueden ser obtenidas como a continuación se detalla:

1.- Para la región del cepillo ($0 \leq X \leq H$):

La ecuación PB puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{d^2\phi(X)}{dX^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\phi} \left[\frac{d\phi}{dX} \right]^2 = \frac{d}{d\phi} \left[\kappa^2 \cosh\phi + \frac{2}{\Lambda H} \phi \right]$$

Integrando desde ϕ_0 hasta $\phi(X)$ y utilizando la ecuación (5) obtenemos:

$\left[\frac{d\phi}{dX} \right]^2 = 2\kappa^2 (\cosh\phi - \cosh\phi_0) + \frac{4}{\Lambda H} (\phi - \phi_0)$, donde $\phi_0 = \phi(X=0)$. La última expresión puede ser reescrita como:

$$\frac{d\phi}{dX}(X) = \kappa \Delta_1[\phi_0; \phi(X)] \geq 0 \quad (14)$$

En esta última ecuación introducimos $\Delta_n[\phi_0; \phi(X)]$, que se define como:

$$\Delta_n[\phi_0; \phi(X)] \equiv \sqrt{2(\cosh\phi(X) - \cosh\phi_0) + \frac{4n}{\kappa^2\Lambda H}(\phi(X) - \phi_0)} \quad (15)$$

Integrando la ecuación (14) se obtiene que:

$$I_1[\phi_0; \phi(X)] \equiv \int_{\phi_0}^{\phi(X)} \frac{d\phi}{\Delta_1[\phi_0; \phi]} = \kappa X \quad (16)$$

No hay una expresión cerrada para la última integral. La pseudo-singularidad en $\phi = \phi_0$ puede ser evitada integrando $I_n[\phi_0; \phi_1]$ por partes,

$$I_n[\phi_0; \phi_1] \equiv \int_{\phi_0}^{\phi_1} \frac{d\phi}{\Delta_n[\phi_0; \phi]} = \frac{\Delta_n[\phi_0; \phi_1]}{\sinh\phi_1 + \frac{2n}{\kappa^2\Lambda H}} + \int_{\phi_0}^{\phi_1} d\phi \frac{\Delta_n[\phi_0; \phi] \cosh\phi}{\left(\sinh\phi_1 + \frac{2n}{\kappa^2\Lambda H}\right)^2} \quad (17)$$

De esta expresión uno puede ver que, para que la segunda integral no diverja, debe cumplirse la condición $|\phi_0| < \operatorname{arcsinh}[2n/(\Lambda H)]$. Cuando esta condición no se satisface, hay una real singularidad en la integral.

2.-Para la región del espacio entre los cepillos ($H \leq X \leq D/2$):

Un procedimiento enteramente similar al utilizado para la región del cepillo se puede aplicar aquí, haciendo uso de la condición a la frontera (6), teniendo como resultado que:

$$\frac{d\phi}{dX}(X) = \kappa \Delta_0[\phi_d; \phi(X)] \geq 0. \quad (18)$$

En la última expresión introducimos $\phi_d \equiv \phi(X = D/2)$. La integración de la ecuación (18) nos conduce a que:

$$\kappa \left| X - \frac{D}{2} \right| = \int_{\phi(X)}^{\phi_d} \frac{d\phi}{\Delta_0[\phi_d; \phi]} = \frac{F[\phi_d; \phi(X)]}{\cosh \frac{\phi_d}{2}} \quad (19)$$

La función $F[\phi_d; \phi(X)]$ está definida como:

$$F[\phi_d; \phi(X)] \equiv F\left(\arccos \left[\frac{\sinh \frac{\phi_d}{2}}{\sinh \frac{\phi(X)}{2}} \right], \operatorname{sech} h \frac{\phi_d}{2}\right) \quad (20)$$

En la ecuación anterior, $F(\psi, \kappa) = \int_0^\psi \frac{d\theta}{\sqrt{1 - \kappa^2 \operatorname{sen}^2 \theta}}$ es la integral elíptica de la primera clase [124, 125]. De hecho, la forma paramétrica (19) puede ser invertida, conduciendo a una expresión explícita para el potencial electrostático en términos de X,

$$\phi(X) = 2 \operatorname{arcsenh} \left[\frac{\sinh \frac{\phi_d}{2}}{cn \left(\left| X - \frac{D}{2} \right| \cosh \frac{\phi_d}{2}, \operatorname{sech} h \frac{\phi_d}{2} \right)} \right] \quad (21)$$

donde $cn(u, \kappa)$ es la función elíptica de Jacobi de amplitud de coseno [124, 125] con módulo κ .

Si ahora imponemos las condiciones de frontera (7) y (8) en $X = H$, haciendo uso de las ecuaciones (14) y (18), obtenemos que:

$$\Delta_0[\phi_d; \phi_h] = \Delta_1[\phi_0; \phi_h]. \quad (22)$$

Esta última ecuación nos permite expresar el potencial en la frontera del cepillo ϕ_h en términos de los potenciales en la superficie ϕ_0 y en el plano medio ϕ_d :

$$\phi_h = \phi_0 + \frac{\Lambda H}{2} \kappa^2 (\cosh \phi_d - \cosh \phi_0) = \phi_0 + \Lambda H \kappa^2 \left(\sinh^2 \frac{\phi_0}{2} - \sinh^2 \frac{\phi_d}{2} \right) \quad (23)$$

Evaluando las ecuaciones (16) y (19) en $X = H$ se obtiene un sistema de ecuaciones acopladas no-lineales que determinan los parámetros ϕ_0 y ϕ_d (para un valor dado del grosor del cepillo H):

$$\kappa H = I_1 [\phi_0; \phi_h (\phi_0, \phi_d)] \quad (24)$$

$$\kappa \left(\frac{D}{2} - H \right) \cosh \frac{\phi_d}{2} = F [\phi_d; \phi_h (\phi_0, \phi_d)] \quad (25)$$

Expresión analítica para el gran potencial modificado del sistema en términos de los parámetros.

A continuación derivamos una expresión para el gran potencial modificado (1) en términos únicamente de los parámetros ϕ_0 , ϕ_d y H . Utilizando las distribuciones de Boltzmann (3), la expresión para la presión externa válida para soluciones diluidas ($\frac{P_0}{k_B T} = 2n_s$) y la ecuación (9) para la densidad monomérica, la ecuación (2) puede simplificarse como:

$$-\frac{\Omega_{PB}}{2Ak_B T} = n_s \int_0^H dX \left[-\phi \operatorname{scnh} \phi + 4 \sinh^2 \frac{\phi}{2} + \frac{2}{\kappa^2 \Lambda H} \phi \right] + n_s \int_H^{D/2} dX \left[-\phi \operatorname{scnh} \phi + 4 \sinh^2 \frac{\phi}{2} \right]$$

Esta expresión puede ser reescrita como

$$-\frac{\Omega_{PB}}{2Ak_B T} = 4Hn_s^2 \sinh \frac{\phi_0}{2} + \frac{4n_s}{\kappa^2 \Lambda} \phi_0 + \frac{n_s}{\kappa} \int_{\phi_0}^{\phi_h} \frac{d\phi}{\Delta_1 [\phi_0; \phi]} \left[\Delta_1^2 [\phi_0; \phi] - \phi \operatorname{scnh} \phi - \frac{2}{\kappa^2 \Lambda H} \phi \right] + n_s \int_H^{D/2} dX \left[-\phi \operatorname{scnh} \phi + 4 \sinh^2 \frac{\phi}{2} \right]$$

Notando que $\int_{\phi_0}^{\phi_h} \frac{d\phi}{\Delta_1 [\phi_0; \phi]} \left[-\phi \operatorname{scnh} \phi - \frac{2}{\kappa^2 \Lambda H} \phi \right] = \int_{\phi_0}^{\phi_h} d\phi \left(\phi \frac{d}{d\phi} \Delta_1 [\phi_0; \phi] \right)$ y utilizando las ecuaciones (15) y (22) encontramos que

$$-\frac{\Omega_{PB}}{2Ak_B T} = -Hn_s \Delta_0^2 [\phi_d; \phi_h] + 4Hn_s^2 \sinh \frac{\phi_h}{2} + \frac{4n_s}{\kappa^2 \Lambda} \phi_h - \frac{n_s}{\kappa} \phi_h \Delta_0 [\phi_d; \phi_h] + 2 \frac{n_s}{\kappa} \int_{\phi_0}^{\phi_h} \Delta_1 [\phi_0; \phi] d\phi + n_s \int_H^{D/2} dX \left[-\phi \operatorname{scnh} \phi + 4 \sinh^2 \frac{\phi}{2} \right] \quad (26)$$

Los primeros dos términos se reducen (usando nuevamente la ecuación (15)) a $4Hn_s^2 \sinh \frac{\phi_d}{2}$. Por su parte, la última integral puede escribirse de la siguiente forma:

$$n_s \int_H^{D/2} dX \left[-\phi \operatorname{scnh} \phi + 4 \sinh^2 \frac{\phi}{2} \right] = 4 \left(\frac{D}{2} - H \right) n_s^2 \sinh \frac{\phi_h}{2}$$

$$+ \int_{\phi_h}^{\phi_d} \frac{d\phi}{\Delta_0[\phi_d; \phi]} [-\phi \sinh \phi + \Delta_0^2[\phi_d; \phi]]$$

Esta expresión, unida al hecho de que la integral $\int_{\phi_h}^{\phi_d} \frac{d\phi}{\Delta_0[\phi_d; \phi]} [-\phi \sinh \phi] = - \int_{\phi_h}^{\phi_d} d\phi \phi \frac{d}{d\phi} \Delta_0[\phi_d; \phi]$ se puede integrar por partes, permite escribir la ecuación (26) en la siguiente forma:

$$-\frac{\Omega_{PB}}{2Ak_B T} = \frac{4n_s}{\kappa^2 \Lambda} \phi_h + 2 \frac{n_s}{\kappa} \int_{\phi_0}^{\phi_h} \Delta_1[\phi_0; \phi] d\phi + 2Dn_s \frac{\phi_d}{2} + 2 \frac{n_s}{\kappa} \int_{\phi_h}^{\phi_d} \Delta_0[\phi_d; \phi] d\phi \quad (27)$$

La ecuación (27) es una expresión analítica para el gran potencial modificado del sistema en términos exclusivamente de tres parámetros: ϕ_0 , ϕ_d y H (recuérdese que ϕ_h ya está expresado en esos términos, Ver ecuación (23)). Para propósitos de cálculo con el paquete de computación MATHEMATICA resulta conveniente expresar la última integral en términos de funciones elípticas [124, 125]:

$$2 \int_{\phi_h}^{\phi_d} \Delta_0[\phi_d; \phi] d\phi = -4\Delta_0[\phi_d; \phi_h] \coth \frac{\phi_h}{2} - 8\Xi(\phi_d, \phi_h) \cosh \frac{\phi_d}{2} \quad (28)$$

En la ecuación anterior $\Xi(\phi_1, \phi_2) \equiv E\left(\arccos\left[\frac{\sinh \frac{\phi_1}{2}}{\sinh \frac{\phi_2}{2}}\right], \operatorname{sech} \frac{\phi_1}{2}\right)$ y $E(\psi, k) = \int_0^\psi d\theta \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \theta}$ es la integral elíptica de la segunda clase [124, 125].

El gran potencial modificado total (por unidad de área) se obtiene de la suma del gran potencial modificado de Poisson-Boltzmann, dado por la ecuación (27), y de la energía elástica (por unidad de área), dada por la ecuación (10).

Minimización del gran potencial con respecto al grosor del cepillo H .

El grosor de equilibrio del cepillo H está determinado por el balance entre la elasticidad de las cadenas y la repulsión electrostática. Para calcularlo necesitamos minimizar (con respecto a H) el gran potencial modificado total, $\frac{\partial \Omega}{\partial H} = 0$, lo que nos conduce a lo siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{32H}{\pi^2 X_o^2 \Lambda \kappa} &= -\frac{4}{\kappa^2 \Lambda H^2} \int_{\phi_0}^{\phi_h} \frac{(\phi - \phi_0)}{\Delta_1[\phi_0; \phi]} d\phi + 4\kappa \left(\sinh^2 \frac{\phi_0}{2} - \sinh^2 \frac{\phi_d}{2} \right) \\ &+ 2\sinh \phi_d \left[\kappa \left(\frac{D}{2} - H \right) - \int_{\phi_h}^{\phi_d} \frac{d\phi}{\Delta_0[\phi_d; \phi]} \right] \frac{\partial \phi_d}{\partial H} + 2(\Delta_1[\phi_0; \phi_h] - \Delta_0[\phi_d; \phi_h]) \frac{\partial \phi_h}{\partial H} \\ &+ \left(2\sinh \phi_0 + \frac{4}{\kappa^2 \Lambda H} \right) \left[- \int_{\phi_0}^{\phi_h} \frac{d\phi}{\Delta_1[\phi_0; \phi]} + H \right] \frac{\partial \phi_0}{\partial H} \end{aligned}$$

Utilizando las ecuaciones (22), (24) y (25) notamos que los últimos tres términos son todos nulos. Haciendo también uso de la ecuación (23) podemos escribir:

$$\frac{8\kappa H^3}{\pi^2 X_0^2} = - \int_{\phi_0}^{\phi_h} \frac{(\phi - \phi_0)}{\Delta_1[\phi_0; \phi]} d\phi + \kappa H (\phi_h - \phi_0) = - \int_{\phi_0}^{\phi_h} \frac{\phi d\phi}{\Delta_1[\phi_0; \phi]} + \kappa H \phi_h$$

Para propósitos de cálculos realizados con MATHEMATICA, conviene expresar la ecuación anterior de otra forma, de modo que evitemos la singularidad del denominador $(\Delta_1[\phi_0; \phi])^{-1}$ en $\phi = \phi_0$. Esto nos conduce a escribir:

$$\frac{8\kappa H^3}{\pi^2 X_0^2} = \kappa H \phi_h - \Delta_1[\phi_0; \phi_h] u(\phi_h) + \int_{\phi_0}^{\phi_h} d\phi \Delta_1[\phi_0; \phi] u'(\phi_h) \quad (29)$$

$$\text{donde } u(\phi) = \frac{\phi}{\left(\sinh\phi + \frac{2}{\kappa^2 \Lambda H} \right)}$$

Necesitamos entonces resolver las ecuaciones (23)-(25), junto a la constricción (27), si queremos encontrar tanto el grosor del cepillo H en equilibrio como los potenciales ϕ_0 , ϕ_d y ϕ_h (para una separación entre las superficies D y un área por cadena s constantes). A su vez, la substitución de estos cuatro parámetros en las ecuaciones (1), (10) y (27) nos permite calcular el gran potencial modificado del sistema en la situación de equilibrio.

Auto-energía de un cepillo isotrópico aislado.

Es importante también calcular la autoenergía del sistema, es decir, la energía de los cepillos libres no comprimidos con una separación infinita entre ellos. Llamemos $\Omega(\infty)$ a dicha autoenergía. Entonces la energía de interacción entre ambas superficies estaría dada por $\Delta\Omega \equiv \Omega - \Omega(\infty)$, donde Ω es el gran potencial modificado calculado con las expresiones (1), (10) y (27). Finalmente, a partir de $\Delta\Omega$, podemos obtener la fuerza entre dos superficies curvas cubiertas por cepillos si aplicamos la aproximación de Deryaguin (Ver capítulo 1).

Necesitamos resolver el problema de un único cepillo isotrópico para obtener la autoenergía del sistema a separación infinita. El método de solución es, por supuesto, muy similar al caso de dos cepillos separados una distancia D , analizado arriba. La ecuación PB tiene la misma solución dentro del cepillo en este caso, mientras que para la región infinita de la brecha $X > H$ tenemos que:

$$\frac{d\phi}{dX}(X) = -2\sinh\frac{\phi(X)}{2} \geq 0, \quad (30)$$

$$\phi(X) = 4 \operatorname{arctanh} \left[e^{-\kappa(X-H)} \tanh \frac{\phi_h}{2} \right] \quad (31)$$

Imponiendo la continuidad del campo eléctrico $\frac{d\phi}{dX}(X)$ al cruzar el límite del cepillo $X = H$ podemos expresar el potencial ϕ_h en términos de ϕ_0 ,

$$\phi_h(\phi_0) = \phi_0 + \kappa^2 \Lambda H \sinh^2 \frac{\phi_0}{2} \quad (32)$$

Por otro lado, la continuidad del potencial electrostático $\phi(X)$ al cruzar el límite del cepillo nos da una ecuación no-lineal para el potencial ϕ_0 ,

$$\kappa H = I_1[\phi_0, \phi_h(\phi_0)] \quad (33)$$

Recuérdese que dicha solución debe satisfacer $|\phi_0| < \text{arcsenh}[2/(\kappa^2 \Lambda H)]$. Reemplazando la solución de la ecuación PB para un sólo cepillo (30)-(31) en la expresión general para el gran potencial modificado de Poisson-Boltzmann (2), y utilizando asimismo las ecuaciones (32) y (33), obtenemos que:

$$-\frac{\Omega_{PB}(\infty)}{2Ak_B T} = \frac{4n_s}{\kappa^2 \Lambda} \phi_h + 2 \frac{n_s}{\kappa} \int_{\phi_0}^{\phi_h} \Delta_1[\phi_0; \phi] d\phi + 16 \frac{n_s}{\kappa} \sinh^2 \frac{\phi_h}{4} \quad (34)$$

Minimizando la autoenergía total $\Omega(\infty) = \Omega_{PB}(\infty) + F_{elast}$ (donde F_{elast} está dada como antes por la expresión (10)) con respecto al grosor del cepillo H , obtenemos que:

$$\frac{8\kappa H^3}{\pi^2 X_0^2} = \kappa H \phi_h + 2u(\phi_h) \sinh \frac{\phi_h}{2} + \int_{\phi_0}^{\phi_h} d\phi \Delta_1[\phi_0; \phi] u'(\phi_h) \quad (35)$$

Como anteriormente, las ecuaciones (32), (33) y (35) determinan el valor de los parámetros ϕ_0 , ϕ_h y H . Sustituyendo este resultado en las ecuaciones (1), (10) y (34) obtenemos el valor de la autoenergía $\Omega(\infty)$.

Debe remarcarse que para altas fuerzas iónicas la autoenergía de Poisson-Boltzmann puede ser descrita en forma muy aproximada mediante una contribución repulsiva de corto alcance con un correspondiente segundo coeficiente virial v ,

$$\frac{\Omega_{PB}(\infty)}{2Ak_B T} \approx \frac{v}{2} \int_0^H dX \alpha^2 n_p^2(X) = \frac{8n_s^2 v}{\kappa^4 H \Lambda^2} \quad (36)$$

El segundo coeficiente virial está relacionado a la densidad de sal de bulto, $v \approx 0.51/n_s$, donde el prefactor numérico se obtiene ajustando la ley de escalamiento para el grosor del cepillo a separaciones infinitas, $H \sim N/(sn_s)^{\frac{1}{3}}$, con la solución exacta a la ecuación PB.

El teorema de valor de contacto.

Como explicamos en el capítulo anterior, el teorema del valor de contacto es un resultado muy general aplicable a todos los problemas unidimensionales que involucran

interacciones entre dos superficies en soluciones electrolíticas [16]. Dado que el campo eléctrico es nulo en el medio plano, $X = D/2$, es de esperar que dicho teorema siga siendo válido en el caso presente. La fuerza efectiva por unidad de área entre las superficies (calculada para un sistema de superficies planas) no es usualmente una cantidad física que podamos comparar directamente con mediciones experimentales, debido a que en la mayoría de los casos dichas mediciones son llevadas a cabo en superficies curvas. Sin embargo, representa una importante comprobación para la autoconsistencia de nuestra expresión analítica del gran potencial modificado. Por esta razón a continuación demostraremos que, también para el sistema de dos cepillos polielectrolíticos isotrópicos que hemos estudiado en el presente capítulo, el teorema del valor de contacto continúa siendo aplicable.

La fuerza efectiva por unidad de área entre las dos superficies, P , está dada por el negativo de la derivada total del gran potencial modificado por unidad de área, Ω/A , con respecto a la separación de las superficies D ,

$$\begin{aligned} \frac{P}{n_s k_B T} = & -\frac{1}{n_s A k_B T} \frac{d\Omega}{dD} = 4 \sinh^2 \frac{\phi_d}{2} - \frac{4I_1(\phi_0, \phi_h)}{\kappa^2 \Lambda H} \left[1 + \frac{\kappa^2 \Lambda H}{2} \sinh \phi_0 \right] \frac{\partial \phi_0}{\kappa \partial D} \\ & + \left[\frac{4}{\kappa \Lambda} + 2\Delta_1(\phi_0, \phi_h) - 2\Delta_0(\phi_d, \phi_h) \right] \frac{\partial \phi_h}{\kappa \partial D} \\ & + 2 \sinh \phi_d \left[\kappa D - \int_{\phi_h}^{\phi_d} \frac{d\phi}{\Delta_0(\phi_d, \phi)} \right] \frac{\partial \phi_d}{\kappa \partial D} \end{aligned}$$

Utilizando las ecuaciones (22), (24) y (25), obtenemos que

$$\frac{P}{n_s k_B T} = 4 \sinh^2 \frac{\phi_d}{2} - \frac{4}{\kappa \Lambda} \left[1 + \frac{\kappa^2 \Lambda H}{2} \sinh \phi_0 \right] \frac{\partial \phi_0}{\kappa \partial D} + \frac{4}{\kappa \Lambda} \frac{\partial \phi_h}{\kappa \partial D} + 2 \kappa H \sinh \phi_d \frac{\partial \phi_d}{\kappa \partial D}$$

Los últimos tres términos se anulan, como puede comprobarse derivando la ecuación (23). Se concluye que efectivamente la fuerza por unidad de área está relacionada a la densidad iónica en el plano medio, según el teorema del valor de contacto,

$$\frac{P}{n_s k_B T} = 4 \sinh^2 \frac{\phi_d}{2} = n_+ \left(X = \frac{D}{2} \right) + n_- \left(X = \frac{D}{2} \right) - 2n_s$$

4.2.- ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA INHOMOGENEIDAD DE LA DENSIDAD MONOMÉRICA DEL CEPILLO.

Como se dijo en el capítulo 2, Zhulina et al [24, 52, 65] y Milner et al [53-55] han desarrollado modelos de campo medio que relajan la restricción impuesta por la aproximación de Alexander-De Gennes a la densidad monomérica, permitiendo de este modo estudiar la estructura inhomogénea del cepillo. El fundamento de dichos estudios fueron expresiones hipotéticas para la energía elástica (o, lo que es lo mismo, la entropía

conformacional de las cadenas poliméricas) que sustituyen a la expresión simple (10) del subcapítulo anterior. A continuación discutiremos dos de las diversas expresiones que han sido propuestas para la energía elástica del sistema.

(a) *Expresión de Zhulina et al.*

En los trabajos llevados a cabo por Zhulina et al [24, 52, 65], estos autores definen dos funciones de la coordenada X con el propósito de describir la estructura interna del cepillo polimérico. La primera de estas funciones es la distribución de probabilidad de los extremos libres, $g(X')$, que da la densidad de probabilidad de que el extremo libre de una de las cadenas poliméricas se elongue hasta la distancia X' . La segunda función definida por estos autores es la llamada "función de elongamiento local", $E(X, X')$, que nos da información de qué tan elongada (localmente) está la sección de la cadena ubicada en la distancia X respecto a la superficie de adhesión dado que sabemos que el extremo libre se encuentra ubicado a la distancia X' ($E(X, X')$ nos da por lo tanto información de una probabilidad *condicional*). En términos más precisos, la "función de elongamiento local" está definida como:

$$E(X, X') = \frac{dX(n; X')}{dn} \Big|_{X'} \quad (37)$$

En la ecuación anterior, $X(n; X')$ es la función que da la distancia del n -ésimo monómero de la cadena con respecto a la superficie a la cuál está adherido el cepillo (la distancia X' a la que se encuentra ubicado el extremo libre funciona aquí como un parámetro fijo).

Con base en estas dos funciones, Zhulina et al propusieron la siguiente expresión para la energía elástica:

$$\frac{F_{elast}}{Ak_B T} = \frac{3\nu}{2sa^2} \int_0^H g(X') dX' \int_0^{X'} E(X, X') dX \quad (38)$$

A continuación trataremos de justificar físicamente la expresión (38). Vamos a considerar una cadena polimérica que forma parte del cepillo y que *sabemos a priori* se elonga hasta la distancia X' . Hagamos una subdivisión de la cadena en m secciones, cada una consistente de i monómeros (evidentemente, $m = N/i$). La j -ésima sección, correspondiente al monómero $n_j = ji$, se encuentra en la posición X_j . Las secciones están numeradas a partir de la superficie de adhesión; es decir, la sección en contacto directo con la superficie está numerada por $j = 1$. Al contrario de lo que sucedería si la cadena estuviera simplemente en solución *alejada de cualquier interfaz*, en el caso del cepillo la situación no es isotrópica. Por

esta razón, las diferentes secciones de la cadena, ubicadas a diferentes distancias X , tienen elongaciones variables. Sin embargo, localmente, una sección de la cadena (o una “burbuja” en el lenguaje usual del análisis de escalamiento en física de polímeros [40]) tiene las mismas propiedades físicas de escalamiento que la cadena completa aislada en solución. Se puede entonces aplicar la fórmula usual de la energía elástica para un polímero en solución [40, 42] a una *sección* de la cadena, sólo que en este caso la dimension de la sección, ΔX_j , juega el papel del radio de giro R_g , mientras que el número de monómeros dentro de la sección, $\Delta n_j = i$, juega el papel del número total de monómeros de la cadena. Entonces la energía elástica de la j -ésima sección sería igual a $\frac{3\nu (\Delta X_j)^2}{2a^2 (\Delta n_j)}$. Por lo tanto, la energía elástica total de una cadena está dada por la siguiente fórmula:

$$\frac{F_{elast}}{k_B T} = \sum_{j=1}^m \frac{3\nu (\Delta X_j)^2}{2a^2 (\Delta n_j)} = \frac{3\nu}{2a^2} \sum_{j=1}^m \left(\frac{\Delta X_j}{\Delta n_j} \right) \Delta X_j$$

que puede ser aproximada por una integral continua de la forma:

$$\frac{F_{elast}}{k_B T} = \frac{3\nu}{2a^2} \int_0^H \frac{dX(n; X')}{dn} dX = \frac{3\nu}{2a^2} \int_0^H E(X, X') dX$$

Evidentemente, esta es la expresión para la energía elástica de *una* cadena con una elongación del extremo libre X' dada a priori. Para obtener la energía elástica del cepillo por unidad de área necesitamos primero promediar sobre la distribución de extremos libres, $g(X')$, y posteriormente dividir entre el área por cadena adherida a la superficie, s , obteniendo finalmente la expresión (38).

La densidad de monómeros, $n_p(X)$, está dada en términos de la distribución de extremos libres, $g(X')$, y la función de elongamiento local, $E(X, X')$, de la siguiente forma:

$$n_p(X) = \frac{1}{s} \int_X^H \frac{g(X')}{E(X, X')} dX' \quad (39)$$

Con el mismo tipo de argumentación podemos justificar físicamente, en forma heurística, esta última expresión. El número total (promedio) de monómeros en el intervalo de distancias de X a $X + \Delta X$ (esto es, $n_p(X) s \Delta X$) está dado probabilísticamente por las contribuciones de las diversas posibles posiciones del extremo libre. Considerando fijo el intervalo $(X, X + \Delta X)$, el número de monómeros $\Delta n(X, X')$ dependerá de la posición del extremo libre y su promedio estará determinado por $\int_X^H g(X') \Delta n(X, X') dX'$. Entonces:

$$n_p(X) s \Delta X = \int_X^H g(X') \Delta n(X, X') dX'$$

lo que conduce a:

$$n_p(X) = \frac{1}{s} \int_X^H \frac{g(X')}{[\Delta X/\Delta n]} dX' = \frac{1}{s} \int_X^H \frac{g(X')}{E(X, X')} dX'$$

que es precisamente la ecuación (39). Otra expresión que debe de cumplirse es la que expresa la monodispersidad del número de monómeros por cadena, N , independientemente de la posición del extremo libre:

$$N = \int_0^{X'} \frac{dX'}{E(X, X')} \quad (40)$$

Finalmente, también debe de cumplirse que el total de monómeros por área s de la superficie de adhesión es precisamente N ; es decir,

$$N = s \int_0^H n_p(X) dX \quad (41)$$

El gran potencial modificado total estaría dado por la suma del gran potencial modificado de Poisson-Boltzmann (2) y la energía elástica (38), sujeto a la restricciones (39)-(41). En equilibrio, tanto el potencial electrostático $\phi(X)$ como las densidades de monómeros, $n_p(X)$, y de iones monovalentes, $n_{\pm}(X)$, se determinan mediante la minimización del gran potencial modificado total con respecto a la distribución de extremos libres, $g(X')$, y a la función de elongamiento local, $E(X, X')$.

Cabe destacar que la distancia H no es ya más la elongación de los extremos libres de las cadenas, puesto que ahora tomamos en cuenta la polidispersidad de dicha elongación, ni tampoco es el valor medio de tal elongación. El nuevo significado físico de H es el de una distancia *máxima*, más allá de la cuál las cadenas no se pueden extender.

(b) *Expresión de Pincus.*

En su artículo de 1991 [7], Pincus propuso una expresión para la energía elástica (por unidad de área) mucho más simple que la de Zhulina et al, pero que aún contiene el elemento de inhomogeneidad de la densidad de monómeros en el cepillo. Dicha expresión (modificada ligeramente para nuestra conveniencia) es la siguiente:

$$\frac{F_{elast}}{2Ak_B T} = \frac{9\nu}{2N^2 a^2} \int_0^H X^2 n_p(X) dX \quad (42)$$

La justificación heurística de esta expresión es la siguiente. La energía elástica de una cadena cuyo extremo libre termina en X es proporcional a X^2 . Si nuevamente denotamos por $g(X)$ la distribución de extremos libres, entonces la energía elástica promedio por cadena sería proporcional al promedio de X^2 (la promediación es sobre las diversas posibilidades de elongación del extremo libre); es decir que

$$F_{elast} \propto \int_0^H X^2 g(X) dX \quad (43)$$

Ahora bien, lejos de la interfaz, cuando X está relativamente próximo al límite del cepillo H , todos los monómeros tienen aproximadamente los mismos alrededores. Por tanto, es de esperarse que, para $X \lesssim H$, la distribución de extremos libres, $g(X)$, sea proporcional a la densidad de monómeros $n_p(X)$. Por el contrario, cerca de la interfaz, dado que X^2 es relativamente pequeño, el integrando de la ecuación de proporcionalidad (43) puede desprejarse. Todo esto sugiere que se puede substituir en la expresión (42) $g(X)$ por $n_p(X)$ sin un error demasiado considerable, permitiendonos escribir: $F_{elast} \propto \int_0^H X^2 n_p(X) dX$. Finalmente, el prefactor elegido en la expresión (42) es de tal forma que la energía elástica del cepillo se reduce a la expresión gaussiana del subcapítulo anterior (ecuación 10) para una densidad de monómeros homogénea; esto es, cuando $n_p(X)$ esté dada por una función escalón como la manejada en el modelo del subcapítulo anterior (ecuación 9).

Evidentemente el argumento anterior está lejos de ser riguroso. Sin embargo, resulta interesante constatar, como probaremos más adelante en este mismo capítulo, que esta formulación conduce *esencialmente a las mismas expresiones* que la formulación de Zhulina et al.

Perfil parabólico del campo autoconsistente dentro del cepillo.

El gran potencial modificado (por unidad de área) del sistema de un cepillo polimérico (que puede ser neutro u cargado) se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{\Omega}{Ak_B T} = \frac{F_{elast}}{Ak_B T} + \frac{1}{2} \int_0^H n_p(X) \mu(X) dX + \frac{\Omega_{PB}^*}{Ak_B T} \quad (44)$$

En la última ecuación, $\frac{\Omega_{PB}^*}{Ak_B T}$ es un término que se incluye unicamente en el caso de polielectrolitos y que no depende explícitamente de la densidad de monómeros (esto es, depende unicamente de las densidades de iones libres), $\frac{F_{elast}}{Ak_B T}$ es la energía elástica (que puede estar dada ya sea por la expresión de Zhulina et al (38), la de Pincus (42) o alguna otra) y $\mu(X)$ es el “campo autoconsistente” al que están sujetos los monómeros ubicados en la posición X debido a la acción del resto de los monómeros del cepillo. En el caso de polímeros neutros, el campo autoconsistente está dado por $\mu(X) = \nu n_p(X)$, donde ν es el llamado “parámetro de volumen excluido” que determina la calidad del disolvente ($\nu = 0$ para un disolvente teta, $\nu > 0$ para un buen disolvente y $\nu < 0$ para un mal disolvente). En

el caso de polielectrólitos, el campo autoconsistente está dado por $\mu(X) = -\alpha\phi(X)$, donde, con la notación que hemos venido utilizando, α es el grado de ionización de las cadenas y $\phi(X)$ el potencial electrostático adimensional.

Se puede mostrar que en las dos formulaciones, la minimización del gran potencial modificado (44) conduce al resultado de que el campo autoconsistente $\mu(X)$ tiene un perfil parabólico en la región del cepillo ($0 < X < H$). Esto ha sido demostrado también por Milner et al [53] utilizando una tercera formulación que no discutiremos aquí. A continuación una breve fundamentación del perfil parabólico en las formulaciones de Zhulina et al y de Pincus.

(a) *Formulación de Zhulina et al.*

Los detalles de la demostración de la forma parabólica del campo autoconsistente en la formulación de Zhulina et al puede encontrarse en varios de los artículos de este grupo de investigación (veáse, por ejemplo, Ref 24). Aquí, sin embargo, presentaremos un breve resumen de dicha demostración.

Tenemos que minimizar la expresión (44), sujeta a las restricciones (40) y (41). La energía elástica, a su vez, está dada por la ecuación (38). La minimización es con respecto a la distribución de extremos libres, $g(X')$, y con respecto a la función de elongamiento local, $E(X, X')$. Esto es equivalente a minimizar la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{Ak_B T} = & \frac{3\nu}{2s\alpha^2} \int_0^H g(X') dX' \int_0^{X'} E(X, X') dX + \frac{1}{2} \int_0^H n_p(X) \mu(X) dX + \frac{\Omega_{PB}^*}{Ak_B T} \\ & + \lambda_1 \int_0^H n_p(X) dX + \int_0^H \lambda_2(X') dX' \int_0^{X'} \frac{dX'}{E(X, X')} \end{aligned} \quad (45)$$

En esta última expresión, λ_1 y $\lambda_2(X')$ son multiplicadores de Lagrange indefinidos y la densidad de monómeros está dada en términos de las funciones $g(X')$ y $E(X, X')$ según la ecuación (39).

Para poder minimizar la expresión (45) necesitamos calcular la variación de toda la expresión e igualarla a cero. En particular, para poder calcular la variación del segundo término necesitamos una expresión para $\mu(X)$ en términos de la densidad de monómeros $n_p(X)$. En el caso de polímeros neutros, el campo autoconsistente está dado por $\mu(X) = \nu n_p(X)$. En el caso de polielectrólitos, está dado por $\mu(X) = -\alpha\phi(X)$, donde el potencial electrostático está dado por la ecuación (2) del capítulo 3,

$$\phi(X) = - \left(\frac{2e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} \right) \int_0^D dX' |X - X'| [n_+(X') - n_-(X') - \sigma\delta(X') - \sigma\delta(X' - D) + n_p(X')]$$

Dado que la minimización que realizamos en este caso es con respecto a las funciones, $g(X')$ y $E(X, X')$, que determinan la estructura del cepillo, las distribuciones de los iones libres, $n_{\pm}(X)$, pueden ser consideradas como fijas para propósitos de este cálculo.

En ambos casos, cepillos poliméricos neutros y cepillos polielectrolíticos, es fácil ahora ver que la variación del segundo término de la funcional (45) es:

$$\delta \left[\frac{1}{2} \int_0^H n_p(X) \mu(X) dX \right] = \int_0^H \mu(X) \delta n_p(X) dX \quad (46)$$

Utilizando las ecuaciones (39) y (46), se puede mostrar que la variación total de la funcional (45) está dada por:

$$\delta \left[\frac{\Omega}{Ak_B T} \right] = \frac{1}{s} \int_0^H dX' \int_0^{X'} dX \delta E(X, X') \left[\frac{3\nu g(X')}{2a^2} - (\lambda_1 + \mu(X)) \frac{g(X')}{E^2(X, X')} - \frac{\lambda_2(X')}{E^2(X, X')} \right] \\ + \frac{1}{s} \int_0^H dX' \delta g(X') \int_0^{X'} dX \left[\frac{3\nu E(X, X')}{2a^2} + \frac{1}{E(X, X')} (\lambda_1 + \mu(X)) \right]$$

La minimización del gran potencial modificado implica que $\delta \left[\frac{\Omega}{Ak_B T} \right] = 0$ y como ambas variaciones, $\delta E(X, X')$ y $\delta g(X')$, son independientes la una de la otra, se concluye que se debe cumplir que

$$\frac{3\nu g(X')}{2a^2} - (\lambda_1 + \mu(X)) \frac{g(X')}{E^2(X, X')} - \frac{\lambda_2(X')}{E^2(X, X')} = 0 \quad (47)$$

$$\int_0^{X'} dX \left[\frac{3\nu E(X, X')}{2a^2} + \frac{1}{E(X, X')} (\lambda_1 + \mu(X)) \right] = 0 \quad (48)$$

La ecuación (47) permite escribir la función de elongamiento local de la forma siguiente:

$$E(X, X') = \sqrt{U_1(X') - U_2(X)}$$

$$\text{donde } U_1(X') = \frac{2a^2 \lambda_2(X')}{3\nu g(X')} \text{ y } U_2(X) = -(\lambda_1 + \mu(X)) \quad (49)$$

Para resolver el problema necesitamos hacer en este momento una hipótesis adicional. Consideraremos que el extremo libre está suficientemente alejado de la interfaz y que, desde el punto de vista de dicho extremo libre, todas las direcciones son más o menos equivalentes. Supondremos entonces que *la vecindad del extremo libre es isotrópica y, por lo tanto, no debe de haber elongamiento local al final de la cadena*. Expresada en una fórmula, esta nueva condición es:

$$E(X, X) = 0 \quad (50)$$

la cuál conduce a escribir que $E(X, X') = \sqrt{U(X') - U(X)}$ donde $U(X) = U_1(X) = U_2(X)$ es una misma función. La ecuación (40) se transforma ahora en una

ecuación integral para la función $U(X)$. Uno puede checar que la siguiente función satisface esa ecuación integral:

$$U(X) = \frac{\pi^2 X^2}{4N^2} \quad (51)$$

Por lo tanto, la función de elongamiento local está dada por

$$E(X, X') = \frac{\pi}{2N} \sqrt{(X')^2 - X^2} \quad (52)$$

Se puede checar que la función de elongamiento local (52) también satisface la ecuación (48). Ahora bien, utilizando las ecuaciones (49) y (51) podemos ver que

$$\mu(X) = -\lambda_1 - \frac{3\nu\pi^2 X^2}{8a^2 N^2} \quad (53)$$

Por lo tanto, el campo autoconsistente efectivamente muestra un perfil parabólico dentro del cepillo. Remarquemos nuevamente que esto implica, en el caso de cepillos poliméricos neutros, que la densidad de monómeros $n_p(X)$ es parabólica, mientras que en el caso de cepillos polielectrolíticos implica que el potencial electrostático $\phi(X)$ es el que tiene un perfil parabólico. En este último caso, conviene escribir

$$\phi(X) = \phi_0 + \left(\frac{X}{X_0}\right)^2 \quad (54)$$

donde el parámetro X_0 está definido como:

$$X_0 \equiv \sqrt{\frac{8}{3\nu} \frac{aN}{\pi}} \quad (55)$$

(b) *Formulación de Pincus.*

La demostración del perfil parabólico del campo autoconsistente es mucho más sencilla dentro de la formulación de Pincus. En este caso, el gran potencial modificado está dado por la ecuación (44) y la energía elástica por la ecuación (42). A continuación, tenemos ahora que minimizar el gran potencial modificado con respecto a la densidad de monómeros, $n_p(X)$, sujeto a la restricción de monodispersidad de las cadenas, $\int_0^H n_p(X) dX = N$, y a la restricción de neutralidad global de carga [ecuación (5), capítulo 3] en el caso de polielectrólitos. Dicha minimización nos lleva a que $\frac{9\nu}{2N^2 a^2} X^2 + \mu(X) = \lambda$ (λ es un multiplicador de Lagrange); es decir, se obtuvo nuevamente un campo autoconsistente parabólico. En el caso de cepillos polielectrolíticos, esto nos conduce a la misma expresión (54) para el potencial electrostático si redefinimos X_0 como:

$$X_0 \equiv \sqrt{\frac{2\alpha aN}{\nu}} \frac{1}{3} \quad (56)$$

Nótese que las ecuaciones (55) y (56) son idénticas, excepto por los prefactores numéricos.

Reducción de la formulación de Zhulina et al a la de Pincus.

Demostraremos a continuación que la expresión de Zhulina et al para la energía elástica, en términos de la función de elongamiento local $E(X, X')$ y de la distribución de extremos libres $g(X')$, puede ser reducida a la mucho más simple expresión de Pincus, si echamos mano de la minimización del gran potencial modificado con respecto a ambas funciones, $E(X, X')$ y $g(X')$, que llevamos a cabo arriba. Cabe destacar que este resultado simple no ha sido publicado en la literatura.

Utilizando las ecuaciones (39) y (52) podemos escribir:

$$\frac{\pi s}{2N} n_p(X) = \int_X^H dX' \frac{g(X')}{\sqrt{(X')^2 - X^2}}$$

Esta es una ecuación integral para $g(X')$ que, mediante un cambio de variable, puede ser transformada en:

$$v(\xi) = \int_0^\xi \frac{s(\eta)}{\sqrt{\xi - \eta}} d\eta \quad (57)$$

donde $\xi = H^2 - X^2$, $\eta = H^2 - (X')^2$, $v(\xi) = \frac{\pi s}{2N} n_p(\sqrt{H^2 - \xi})$ y $s(\eta) = \frac{g(\sqrt{H^2 - \eta})}{2\sqrt{H^2 - \eta}}$. La ecuación (57) es la bien conocida ecuación integral de Abel [126], cuya solución es:

$$s(\eta) = \frac{1}{\pi} \frac{d}{d\eta} \int_0^\eta \frac{v(\xi)}{\sqrt{\eta - \xi}} d\xi \quad (58)$$

La integral de la ecuación anterior puede integrarse por partes, de la siguiente manera: $\int_0^\eta \frac{v(\xi)}{\sqrt{\eta - \xi}} d\xi =$

$\int_0^\eta [-2v(\xi)] \frac{d}{d\xi} \sqrt{\eta - \xi} d\xi = 2v(0) \sqrt{\eta} + \int_0^\eta 2\sqrt{\eta - \xi} \frac{dv(\xi)}{d\xi} d\xi$. Esto, a su vez, nos permite reescribir la ecuación (58) en la forma siguiente:

$$\pi s(\eta) = \frac{v(0)}{\sqrt{\eta}} + \int_0^\eta \frac{1}{\sqrt{\eta - \xi}} \frac{dv(\xi)}{d\xi} d\xi$$

Cambiando nuevamente de variable, obtenemos la siguiente expresión para la distribución de extremos libres en términos de la densidad de monómeros:

$$\frac{N g(X')}{s X'} = \frac{n_p(H)}{\sqrt{H^2 - (X')^2}} - \int_{X'}^H \frac{1}{\sqrt{X^2 - (X')^2}} \frac{dn_p(X)}{dX} dX \quad (59)$$

Ahora bien, la ecuación (52) para la función de elongamiento local nos lleva a que $\int_0^X E(X, X') dX = \frac{\pi^2}{2N} (X')^2$. Utilizando esta última expresión así como las ecuaciones (38) y (59) obtenemos que

$$\frac{F_{elast}}{Ak_B T} = \frac{3\pi^2\nu}{16a^2 N^2} \left\{ n_p(H) \int_0^H (X')^3 \frac{dX'}{\sqrt{H^2 - (X')^2}} - \int_0^H (X')^3 dX' \int_{X'}^H \frac{dn_p(X)}{dX} \frac{dX}{\sqrt{X^2 - (X')^2}} \right\} \quad (60)$$

La doble integral puede escribirse del siguiente modo:

$$\int_0^H (X')^3 dX' \int_{X'}^H \frac{dn_p(X)}{dX} \frac{dX}{\sqrt{X^2 - (X')^2}} = \int_0^H \frac{dn_p(X)}{dX} dX \int_0^X \frac{(X')^3 dX'}{\sqrt{X^2 - (X')^2}} = \frac{2}{3} \int_0^H \frac{dn_p(X)}{dX} X^3 dX$$

Integrando por partes esta última integral y substituyendo en la ecuación (60) encontramos finalmente que

$$\frac{F_{elast}}{Ak_B T} = \frac{\alpha}{X_0^2} \int_0^H X^2 n_p(X) dX \quad (61)$$

En esta última ecuación estamos utilizando la definición (55) del parámetro X_0 . Hemos demostrado, por lo tanto, que la formulación de Zhulina et al se reduce a la mucho más simple formulación de Pincus, con la única diferencia de la definición de la longitud característica X_0 . A partir de este momento utilizaremos exclusivamente la expresión (61) para la energía elástica.

Algunas observaciones.

1.- El hecho de que la expresión de Pincus para la energía elástica pueda ser derivada de la de Zhulina et al, como mostramos arriba, no implica que esta última no nos proporcione información física adicional. En particular, la formulación de Zhulina et al nos permite obtener expresiones analíticas tanto para la función de elongamiento local (ecuación (52)) como para la distribución de extremos libres. Esta última expresión será obtenida más abajo (ecuación 63).

2.- Es importante hacer notar que si bien, en el caso de cepillos poliméricos neutros, el perfil parabólico del campo autoconsistente (esto es, la densidad de monómeros) no parece tener ninguna inconsistencia física, en el caso de los cepillos polielectrolíticos la cuestión es

más complicada. Nótese que la ecuación (54) implica que, en el equilibrio, el campo eléctrico es nulo en la superficie de adhesión del cepillo ($X = 0$). En el caso de superficies con una densidad superficial de carga $\sigma \neq 0$ o en el caso de superficies permeables al transporte de iones libres, la condición de campo eléctrico nulo en la superficie resultaría contradictoria con las condiciones de frontera. Esto es señal de que las aproximaciones realizadas en nuestro modelo pueden resultar en algunas situaciones demasiado restrictivas. En la discusión subsecuente continuaremos considerando superficies impermeables con densidad de carga $\sigma = 0$.

Expresión para la densidad de monómeros y la distribución de extremos libres. Solución de la ecuación PB.

Vamos a resolver nuevamente la ecuación PB (4), pero ahora, a diferencia de como lo hicimos en el capítulo 3, consideraremos una densidad de monómeros, $n_p(X)$, no restringida. Haciendo uso de la ecuación (54) para el potencial electrostático dentro del cepillo, así como de la ecuación PB (4), obtenemos que

$$\frac{\alpha}{n_s} n_p(X) = \frac{4}{\kappa^2 X_0^2} - 2 \sinh \phi(X) = \frac{4}{\kappa^2 X_0^2} - 2 \sinh \left[\phi_0 + \left(\frac{X}{X_0} \right)^2 \right] \quad (62)$$

La ecuación (62) nos da la densidad de monómeros como función de la distancia a la superficie de adhesión del cepillo. La distribución de extremos libres, $g(X)$, puede ser obtenida vía la substitución de la densidad de monómeros (62) en la ecuación (59), obteniéndose que

$$g(X) = \kappa \left(\frac{\Lambda X}{X_0^2} \right) \times \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4} \kappa X_0 \left[e^{\phi(X)} \operatorname{erfi} \left(\frac{\sqrt{H^2 - X^2}}{X_0} \right) + e^{-\phi(X)} \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{H^2 - X^2}}{X_0} \right) \right] + \frac{\left(1 - \frac{X_0^2}{2} \sinh \phi_h \right)}{\sqrt{H^2 - X^2}} \right\} \quad (63)$$

En esta última ecuación, $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$ es la función de error y $\operatorname{erfi}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{t^2} dt$ es la función de error imaginaria.

Siguiendo exactamente el mismo procedimiento del subcapítulo anterior 4.1, podemos resolver la ecuación PB en la región fuera del cepillo y aplicar las condiciones de frontera (haciendo uso de la fórmula (54) para el potencial electrostático dentro del cepillo), obteniéndose que

$$\kappa \left(\frac{D}{2} - H \right) \cosh \frac{\phi_d}{2} = F(\phi_d; \phi_h, \phi_0, \phi_d) \quad (64)$$

$$\phi_h = \phi_0 + \left(\frac{H}{X_0} \right)^2 \quad (65)$$

$$\frac{2H}{\kappa X_0^2} = \Delta_0[\phi_d; \phi_h] \quad (66)$$

La ecuación (64) es idéntica a la ecuación (25) del subcapítulo anterior. La ecuación (65) es simplemente la evaluación de la fórmula (54) en el límite del cepillo ($X = H$). Finalmente, la ecuación (66) es el resultado de la continuidad del campo eléctrico en $X = H$ (recuérdese la definición de la función $\Delta_n[\phi_0; \phi(X)]$, ecuación (15)).

El grosor del cepillo H está determinado por la condición de normalización de la densidad de monómeros (ecuación (41)). Esta condición, junto con la ecuación (62), nos lleva a que

$$\frac{\alpha N}{n_s s} = \frac{4H}{\kappa^2 X_0^2} - e^{\phi_0} \int_0^H \exp \left[\left(\frac{X}{X_0} \right)^2 \right] dX + e^{-\phi_0} \int_0^H \exp \left[- \left(\frac{X}{X_0} \right)^2 \right] dX$$

que a su vez se transforma en

$$\frac{H}{(\kappa X_0)^2} = \frac{1}{\kappa^2 \Lambda^2} + X_0 \frac{\sqrt{\pi}}{8} \left[e^{\phi_0} \operatorname{erfi} \left(\frac{H}{X_0} \right) - e^{-\phi_0} \operatorname{erf} \left(\frac{H}{X_0} \right) \right] \quad (67)$$

Las ecuaciones (64)-(67) constituyen un sistema de ecuaciones algebraicas que determinan el valor de los cuatro parámetros ϕ_0 , ϕ_d , ϕ_h y H para una concentración de sal n_s y una distancia entre las superficies D dadas.

Expresiones analíticas para la energía elástica y para el gran potencial modificado en términos de los parámetros ϕ_0 , ϕ_d , ϕ_h y H .

La substitución de la expresión para la densidad de monómeros (62) en la fórmula para la energía elástica (61) nos permite escribir:

$$\begin{aligned} \frac{F_{elast}}{Ak_B T} &= \frac{n_s}{X_0^2} \int_0^H X^2 \left[\frac{4}{\kappa^2 X_0^2} - 2 \sinh \left[\phi_0 + \left(\frac{X}{X_0} \right)^2 \right] \right] dX \\ &= \frac{n_s}{X_0^2} \left\{ \frac{4H^3}{3\kappa^2 X_0^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} X_0^3 \left[e^{\phi_0} \operatorname{erfi} \left(\frac{H}{X_0} \right) - e^{-\phi_0} \operatorname{erf} \left(\frac{H}{X_0} \right) \right] - H X_0^2 \sinh \left[\phi_0 + \left(\frac{H}{X_0} \right)^2 \right] \right\} \end{aligned}$$

Aplicando la ecuaciones (65) y (66), así como la relación $(\Delta_0[\phi_d; \phi_h])^2 = 2(\cosh \phi_h - \cosh \phi_d)$, obtenemos que

$$\left(\frac{\kappa}{n_s}\right) \frac{F_{elast}}{Ak_B T} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} (\kappa X_0) \left[e^{\phi_0} \operatorname{erfi}\left(\frac{H}{X_0}\right) - e^{-\phi_0} \operatorname{erf}\left(\frac{H}{X_0}\right) \right] - \frac{(\kappa H)}{3} (2\cosh\phi_d + \cosh\phi_h) \quad (68)$$

Esta última ecuación nos expresa la energía elástica en términos de los parámetros ϕ_0 , ϕ_d , ϕ_h y H . Necesitamos ahora una expresión similar para el gran potencial modificado de Poisson-Boltzmann (2). Utilizando las distribuciones de Boltzmann para las concentraciones iónicas (3), así como la fórmula (54) para el potencial electrostático dentro del cepillo, podemos escribir el gran potencial modificado de Poisson-Boltzmann de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} -\frac{\Omega_{PB}}{2Ak_B T n_s} &= -2 \int_0^H \left[\phi_0 + \left(\frac{X}{X_0}\right)^2 \right] \sinh \left[\phi_0 + \left(\frac{X}{X_0}\right)^2 \right] dX + 2 \int_0^H \cosh \left[\phi_0 + \left(\frac{X}{X_0}\right)^2 \right] dX \\ &\quad - 2H + \frac{2}{(\kappa X_0)^2} \int_0^H \left[\phi_0 + \left(\frac{X}{X_0}\right)^2 \right] dX + \int_H^{D/2} \left[-\phi \sinh \phi + 4 \sinh^2 \frac{\phi}{2} \right] dX \end{aligned}$$

Llevando a cabo las integraciones correspondientes y desarrollando la última integral (que opera en la región exterior al cepillo) de una forma totalmente análoga a cómo se realizó en el capítulo anterior, obtenemos que

$$\begin{aligned} -\frac{\Omega_{PB}}{2Ak_B T n_s} &= 2D \sinh^2 \frac{\phi_d}{2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} X_0 \left[e^{\phi_0} \operatorname{erfi}\left(\frac{H}{X_0}\right) \left(\frac{3}{2} - \phi_0\right) + e^{-\phi_0} \operatorname{erf}\left(\frac{H}{X_0}\right) \left(\frac{3}{2} + \phi_0\right) \right] \\ &\quad + \frac{\phi_h}{\kappa} \Delta_0(\phi_d, \phi_h) - H \cosh \phi_h + \frac{2H}{(\kappa X_0)^2} \left(\phi_0 + \frac{H^2}{3X_0^2} \right) - 2H \cosh \phi_d + \frac{2}{\kappa} \int_{\phi_h}^{\phi_d} \Delta_0(\phi_d, \phi) d\phi \end{aligned}$$

Utilizando la condición de frontera del campo eléctrico (66), así como la ecuación (28), podemos reescribir finalmente el gran potencial modificado de PB en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} -\frac{\Omega_{PB}}{2Ak_B T n_s} &= 2D \sinh^2 \frac{\phi_d}{2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} X_0 \left[e^{\phi_0} \operatorname{erfi}\left(\frac{H}{X_0}\right) \left(\frac{3}{2} - \phi_0\right) + e^{-\phi_0} \operatorname{erf}\left(\frac{H}{X_0}\right) \left(\frac{3}{2} + \phi_0\right) \right] \\ &\quad + \frac{H}{3} (\cosh \phi_h - 10 \cosh \phi_d) + \frac{4H}{X_0^2} \left(\phi_0 - 2 \coth \frac{\phi_h}{2} \right) - 8\Xi(\phi_d, \phi_h) \cosh \frac{\phi_d}{2} \quad (69) \end{aligned}$$

La suma de este último término y la energía elástica (68) nos proporciona una expresión para el gran potencial modificado (por unidad de área) en términos de los parámetros ϕ_0 , ϕ_d , ϕ_h y H , que es precisamente lo que buscábamos.

Auto-energía de un cepillo inhomogéneo aislado.

Como señalamos en el subcapítulo anterior, resulta importante calcular también la autoenergía del sistema; esto es, la energía de los cepillos libres no comprimidos con una separación infinita entre ellos. Como antes, denotaremos dicha autoenergía como $\Omega(\infty)$.

Siguiendo el mismo procedimiento que el realizado para una distancia finita de separación, D , podemos resolver el problema para un cepillo aislado. Aquí mostraremos unicamente los resultados. Las condiciones de frontera quedan expresadas por las siguientes ecuaciones:

$$\phi_h = \phi_0 + \left(\frac{H}{X_0}\right)^2 \quad (70)$$

$$\frac{H}{\kappa X_0^2} = -\operatorname{senh}\frac{\phi_h}{2} \quad (71)$$

La minimización del gran potencial modificado con respecto al grosor del cepillo, H , implica que

$$\frac{H}{\kappa^2 X_0^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{8} X_0 \left[e^{\phi_0} \operatorname{erfi}\left(\frac{H}{X_0}\right) - e^{-\phi_0} \operatorname{erf}\left(\frac{H}{X_0}\right) \right] \quad (72)$$

Las ecuaciones (70)-(72) determinan los valores de los tres parámetros ϕ_0 , ϕ_h y H , dado el valor de la concentración de sal n_s . Finalmente, el gran potencial modificado total (por unidad de área) está dado por la siguiente fórmula:

$$\begin{aligned} -\frac{\Omega(\infty)}{2Ak_B T n_s} = & -\frac{16}{\kappa} \operatorname{senh}^2 \frac{\phi_h}{4} + \frac{2H}{3} (\cosh \phi_h - 4) + \frac{4H}{(\kappa X_0)^2} \phi_0 \\ & + \frac{\sqrt{\pi}}{2} X_0 \left[e^{\phi_0} \operatorname{erfi}\left(\frac{H}{X_0}\right) (1 - \phi_0) + e^{-\phi_0} \operatorname{erf}\left(\frac{H}{X_0}\right) (1 + \phi_0) \right] \end{aligned} \quad (73)$$

La energía de interacción entre ambas superficies, dada por $\Delta\Omega \equiv \Omega - \Omega(\infty)$, es la cantidad que puede ser comparada directamente con el experimento. En esta última expresión, Ω es el gran potencial modificado calculado mediante la suma de los términos (68) y (69) mientras que $\Omega(\infty)$ está dado por la ecuación (73). El valor calculado de $\Delta\Omega$ puede compararse directamente con mediciones de la fuerza entre dos superficies curvas cubiertas por cepillos vía la aproximación de Deryaguin, como se explicó en el capítulo 3 (ecuación 43).

La no-interpenetración entre los cepillos.

Sabiendo que el potencial electrostático dentro del cepillo tiene un perfil parabólico de la forma (54), es muy sencillo demostrar que no puede haber interpenetración entre los cepillos. Si existiera una separación entre las superficies D tal que $D/2 = H$, donde H es el grosor del cepillo (de manera que los cepillos iniciaran la interpenetración), entonces el perfil parabólico (54) se extendería a la totalidad del espacio entre las superficies. Puesto que el campo eléctrico en el plano medio debe ser nulo tenemos que $\frac{d\phi}{dX}(X = D/2) = 0$

lo que a su vez, utilizando la expresión (54), implica que $\frac{2(D/2)}{X_0^2} = 0$, lo que implicaría finalmente que $D = 0$. Concluimos por lo tanto que, dentro de esta teoría, es necesaria una completa compresión de los cepillos para que se realice la interpenetración. Para una compresión de esa magnitud, sin embargo, las expresiones para la energía elástica, ya sea la (38) o (42), dejan de ser válidas.

Capítulo 5.- Comparación de los Modelos de Cepillos con Datos Experimentales.

En el presente capítulo mostraremos la comparación con datos experimentales de los modelos teóricos de los cepillos polielectrolíticos que expusimos en el capítulo anterior, tanto el modelo de cepillo homogéneo como el que toma en cuenta la estructura inhomogénea del cepillo. Dichos modelos fueron desarrollados por mi en colaboración con Mario N. Tamashiro y Philip A. Pincus. Los datos experimentales, por su parte, fueron obtenidos por Philip A. Schorr y Marc Balastre [127], ambos estudiantes del grupo de Matthew Tirrell en la Universidad de California en Santa Barbara (UCSB). La comparación de teoría y experimento fue incluida en un artículo de investigación conjunto [26].

Descripción de los experimentos.

Iniciaremos haciendo una breve descripción de los experimentos desarrollados por Schorr, Balastre y Tirrell (SBT). La técnica de dicho grupo de investigación para obtener cepillos polielectrolíticos es la siguiente: copolímeros de bloque poli(4-tert-butilestireno)-poli(estireno-4-sulfonato) de sodio ([PtBS/NaPSS] son adsorbidos en una interfaz mica/agua hidrofobizada [114]. En la Figura 5.1 se muestra una figura esquemática de la estructura química del copolímero. La asimetría del copolímero, compuesto de un bloque corto hidrofóbico (PtBS) y un bloque largo cargado e hidrofílico (NaPSS), es la responsable de la formación del cepillo polielectrolítico en presencia de la interfaz. Evidentemente, es el bloque PtBS el que sirve de “ancla” para cada cadena, quedándose adherido a la superficie mientras la cadena larga de NaPSS se extiende libremente en la solución.

Las mediciones de fuerza son llevadas a cabo utilizando el AFS. Como es usual en estos experimentos, dos piezas de mica son adheridas en dos superficies cilíndricas cruzadas. Adicionalmente a esto, las superficies de mica son hidrofóbicamente modificadas mediante la deposición de una monocapa de octadeciltriethoxisilano (OTE), transferido mediante una técnica de Langmuir-Blodgett. Los detalles de la modificación de la superficie de mica han sido descritos en la literatura [128]. Las mediciones indicaron que la monocapa de OTE tenía un espesor de $20 \pm 5 \text{ \AA}$ [127]. Este resultado concuerda con otros resultados reportados en la literatura [128, 129]. En la Figura 5.2 se muestra una imagen de la monocapa de OTE utilizando el AFM, mostrando “islas” de OTE de un diámetro de alrededor de $10 \mu\text{m}$ y aproximadamente 10 \AA más altas que los espacios entre islas cubierto probablemente por materiales no-polymerizados [130]. A pesar de que la capa no es uniforme, las dos superficies

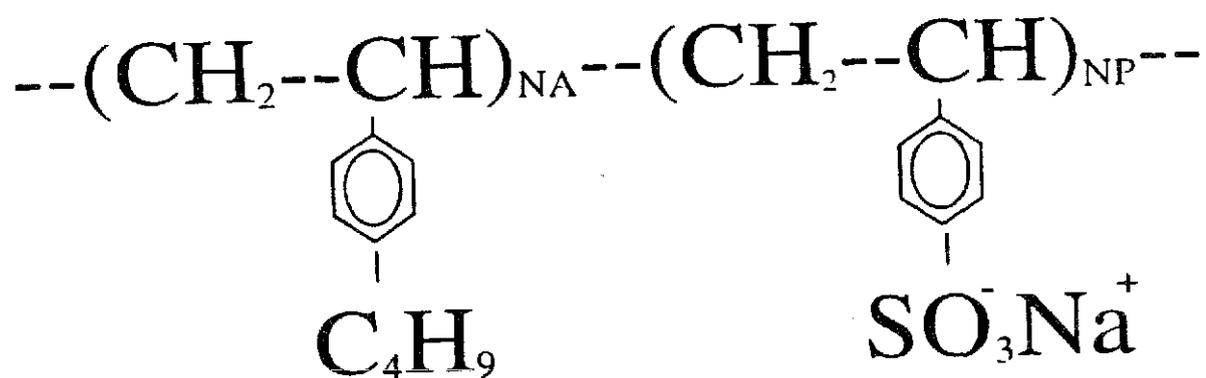


Figura 5.1.- Esquema de la estructura química del copolímero de dos bloques poli(4-terbutilestireno)- poli(estireno-4-sulfonato) de sodio [PtBS/NaPSS].

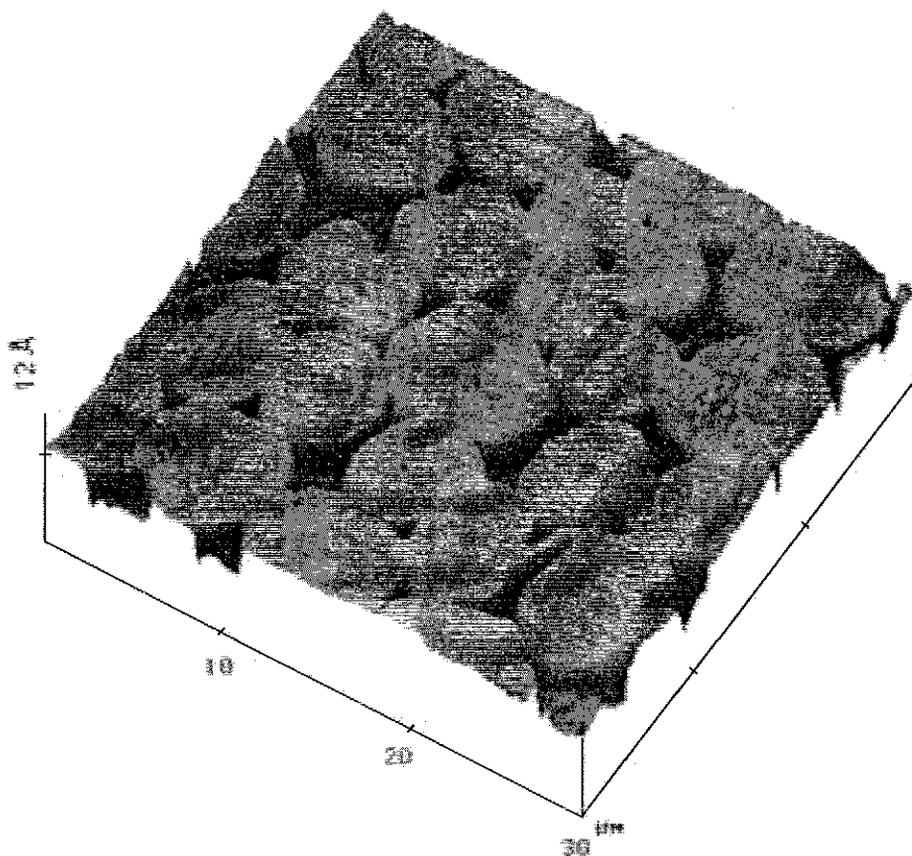


Figura 5.2.- Imagen de la deposición de octadeciltriethoxisilano (OTE) en una superficie de mica inmersa en solución electrolítica en agua. La imagen fue obtenida con el Microscopio de Fuerzas Atómicas (MFA). Figura cortesía de Marc Balastre.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de mica cubiertas con OTE se unen al entrar en contacto formando un contacto plano, indicando la formación de una superficie suave de OTE.

La caja del AFS es llenada con una solución de NaNO_3 hasta que la concentración alcanza 0.4 M . Esta alta concentración de sal fue utilizada para apantallar las interacciones electrostáticas durante la adsorción para maximizar la cantidad adsorbida de cadenas. El trabajo previo de Amiel et al [131] y Zheng [132] ha demostrado que una cantidad mínima de sal (alrededor de 0.1 M) es necesaria para iniciar la adsorción del copolímero. Se añade NaPSS/PtBS a la solución hasta obtener una concentración final de 80 ppm. Utilizando elipsometría [133, 134], SBT miden la cantidad adsorbida separadamente bajo las mismas condiciones de adsorción [13, 127], a partir de lo cuál estiman el valor de la densidad de cadenas adheridas a la superficie, $1/s$. El perfil fuerza-distancia (F/R contra D) es obtenido a esa concentración de sal, donde R es la curvatura media de las superficies cilíndricas. Posteriormente la concentración de sal de bulto es gradualmente diluida, midiendo los perfiles fuerza-distancia a diferentes concentraciones de sal. La concentración de sal en la solución de bulto es medida mediante una sonda de conductividad [13, 127]. Todos los experimentos de adsorción y las mediciones de fuerza son realizados a temperaturas de $T=30\pm 0.2^\circ\text{C}$.

Después de finalizar las mediciones del perfil de fuerza-distancia a la más baja concentración de sal analizada, SBT regresan a una concentración de sal de alrededor de 0.3 M NaNO_3 (el punto de partida) y realizan el experimento nuevamente, verificando que se obtienen las mismas curvas de fuerza que las originales. No se observó ninguna reversión de la adsorción de las cadenas en ninguno de los experimentos, lo que permite suponer que la densidad superficial de cadenas, $1/s$, es independiente de la concentración de sal en lo que respecta a las mediciones de SBT.

Hay que hacer notar también que para cada concentración de sal particular, las curvas de compresión se superponen sobre las curvas de separación en forma muy precisa, de manera que ningún efecto de histéresis es observado. Las fuerzas de interacción medidas son puramente repulsivas tanto para compresión como para separación.

Después de terminar todas las medidas de fuerza, la muestra es separada de la cámara y puesta a secar. Se hace circular nitrógeno filtrado a través del aparato para secar la capa de polímero adsorbida. Las superficies son puestas en contacto y el grosor resultante es medido y comparado con el grosor de las superficies de mica desnudas más el grosor de la monocapa de OTE. Utilizando la densidad promedio de bulto del copolímero y

multiplicando por el grosor de capa medido, se calcula una cantidad de polímero adsorbido y una densidad superficial de cadenas, $1/s$. La cantidad adsorbida medida por el AFS fue de $3 \pm 1.5 \text{ mg/m}^2$ (área por cadena $s = 4600 \text{ \AA}^2$) en concordancia relativa con el valor de 1.8 mg/m^2 ($s = 8000 \text{ \AA}^2$) medido usando elipsometría.

Comparación con los modelos teóricos.

Cuando, después de haber obtenido los cepillos adsorbidos en las superficies de mica, la celda experimental es vaciada y rellenada con una solución de sal de diferente concentración (sin polímero libre), se espera que se modifique la densidad superficial de cadenas *de equilibrio*. El valor asintótico de la densidad de cadenas, que se alcanza en principio a largo plazo, debe resultar del equilibrio electroquímico entre cadenas adsorbidas, micelas y cadenas libres en solución [3, 135]. Debido a la compleja naturaleza dinámica del fenómeno, la diferencia entre la densidad de cadenas adsorbidas de equilibrio y la *observada* es aún una cuestión abierta [136]. Sin embargo, Balastre et al [127] han argumentado que estos efectos pueden ser despreciados debido a la fuerte interacción de atracción del bloque PtBS y la monocapa de OTE. De hecho, incluso para el mismo sistema experimental pero utilizando la superficie de mica desnuda (sin cubierta de OTE) Amiel et al [131] demostraron, en un estudio de elipsometría, que la interacción con el bloque PtBS del copolímero es lo suficientemente grande para no observarse ninguna separación de las cadenas de la superficie (que revierta la adsorción) en un periodo de aproximadamente una hora a partir del momento de la dilución de la concentración de sal. Como ya remarcamos más arriba, otra indicación de que la densidad superficial de cargas, $1/s$, es independiente de la fuerza iónica es el hecho de que dos mediciones distintas sean realizadas (una justo después de la adsorción a alta fuerza iónica y la segunda después de un ciclo completo de dilución e incremento subsecuente de la concentración de sal), conduciendo ambas esencialmente al mismo perfil de fuerzas.

En el caso en que las superficies de mica son cubiertas por la monocapa de OTE, la interacción con el copolímero es mucho más fuerte que en el caso en que las superficies de mica están desnudas, permitiendo minimizar el número de cadenas del cepillo que se separan de la superficie de adsorción y conduciendo a un mejor acuerdo con las predicciones teóricas de los modelos presentados en el capítulo 4. De hecho, una comparación realizada por Balastre et al [127] entre perfiles de fuerza normales entre dos cepillos polielectrolíticos templados opuestos formados por la adsorción de copolímeros de bloque en mica desnuda y mica modificada con OTE revela que en el primer caso las cadenas adheridas están esparci-

das sobre la superficie, conduciendo al así llamado “régimen de champiñones” (ver capítulo 2). En este caso, debido a la ausencia de las interacciones hidrofóbicas mediadas por la capa de OTE, la hipótesis de una capa polielectrolítica densa y transversalmente homogénea no es justificable.

Antes de comparar nuestras predicciones teóricas con las mediciones experimentales de Balastre et al [127], debemos tener en mente las aproximaciones asumidas en los modelos teóricos. Algunas de ellas fueron enumeradas en la introducción del capítulo 4: se desprecian las fluctuaciones en la densidad monomérica $n_p(X)$ así como en las densidades iónicas $n_{\pm}(X)$; se asume que todas las cadenas tienen el mismo peso molecular; se desprecian las interacciones no-electrostáticas entre los monómeros; se considera que la densidad de cadenas libres y/o micelas en la solución es despreciable; la constante dieléctrica es considerada uniforme en todo el sistema; la solución de iones monovalentes en el sistema se considera diluida. Además de estas aproximaciones, que están implícitas en los modelos descritos en el capítulo 4 hay que añadir algunas más que necesitamos postular con el propósito de comparar los modelos con los datos experimentales:

(a) El elongamiento local de las cadenas y la dependencia de la longitud de persistencia en la concentración de sal [137] serán ignorados totalmente. Para el rango completo de fuerzas iónicas utilizaremos la longitud de persistencia *intrínseca* (es decir, la longitud de persistencia a del espinazo del polímero descargado).

(b) Debido a que el polímero utilizado (NaPSS) es un polielectrolito altamente cargado (85% de ionización) cuya densidad lineal de carga a lo largo de la cadena está por encima del umbral de Manning para la condensación de iones [92-95], utilizaremos para el grado de ionización α el valor crítico de Manning para *cilindros infinitos*,

$$\alpha = \frac{a_0}{l_B} = \frac{a}{l_B \nu} \quad (1)$$

(c) Asumiremos también que el área por cadena s está fija y no depende de la concentración de sal. Como fue discutido más arriba, esta aproximación parece ser razonable en el caso de los cepillos formados por la adsorción de PtBS/NaPSS en superficies de mica modificadas con OTE.

Al comparar los resultados experimentales con las predicciones teóricas, hay un sólo parámetro ajustable: el área por cadena adherida a la superficie, s . El valor de la densidad superficial de cargas, $1/s$, que da el mejor ajuste de teoría y experimento ($s = 10000 \overset{\circ}{\text{Å}}^2$)

está en razonable acuerdo, dentro del rango de incertidumbres experimentales, con las estimaciones obtenidas mediante la técnica de elipsometría [132], $1/s = 1.26 \pm 0.13 (10^{-4} \text{ \AA}^{-2})$ y mediante las mediciones con el AFS de la capa adsorbida seca [127], $1/s = 2.18 \pm 1.26 (10^{-4} \text{ \AA}^{-2})$. Los parámetros de entrada utilizados para los cálculos teóricos son los siguientes: la longitud de Bjerrum del agua a temperatura ambiente es $l_B = 7.14 \text{ \AA}$; el espaciamento lineal de las cargas a lo largo del contorno de la cadena de NaPSS es [138] $a_0 = 2.5 \text{ \AA}$ y la longitud de persistencia intrínseca del NaPSS es igual a [138] $a = 12 \text{ \AA}$, lo que nos conduce a que el número de monómeros por longitud de persistencia es $\nu = 4.8$ y el grado de ionización es $\alpha = 0.35014$ (valor resultado de la renormalización de la carga del polielectrólito debido a la condensación de contraiones de Manning). La longitud de apantallamiento de Debye para sal monovalente está dada por $\kappa^{-1}(\text{ \AA}) = 3.04201 / \sqrt{[n_s]}$, donde la concentración de sal n_s está dada en M (mol por litro) = $6.022 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$. El grado de polimerización de la parte hidrofílica del copolímero es $N = 438$. Utilizando estos valores, más el mejor ajuste para el área por cadena ($s = 10000 \text{ \AA}^2$), es posible calcular el valor de los parámetros Λ y X_0 , dados por las ecuaciones (11) y (12) del capítulo 4, parámetros que necesitamos para realizar los cálculos teóricos.

En la Figura 5.3 mostramos el grosor del cepillo aislado sin compresión H (es decir, el grosor del cepillo cuando la separación entre ambas superficies es infinita) como función de la concentración de sal. La curva continua es el grosor calculado teóricamente utilizando el modelo del cepillo longitudinalmente inhomogéneo de la segunda parte del capítulo 4. Los círculos son estimaciones experimentales del grosor del cepillo no-comprimido. SBT estiman esta propiedad física con la semiseparación $D/2$ a la cuál la fuerza normal entre los dos cepillos opuestos es el mínimo valor detectable con el aparato, $F/R = 10^{-2} \mu\text{N/m}$ (como se verá más abajo, los perfiles de fuerza-distancia muestran una distancia característica a la cuál la fuerza comienza a ser significativa). Esta estimación del grosor del cepillo es, sin embargo, sólo válida en el así llamado “regimen salado” a altas concentraciones de sal, donde las interacciones electrostáticas apantalladas pueden considerarse como de corto alcance. En el regimen de baja concentración de sal (“regimen osmótico”), por su parte, la estimación experimental debería ser siempre mayor que la predicción teórica del grosor del cepillo a separaciones infinitas. Esto es así porque, habiendo mucho menor apantallamiento, en este caso los cepillos comienzan a repelerse mucho antes de entrar en contacto físico directo. Las cruces marcadas en la Figura 5.3 representan las predicciones teóricas utilizando el mismo

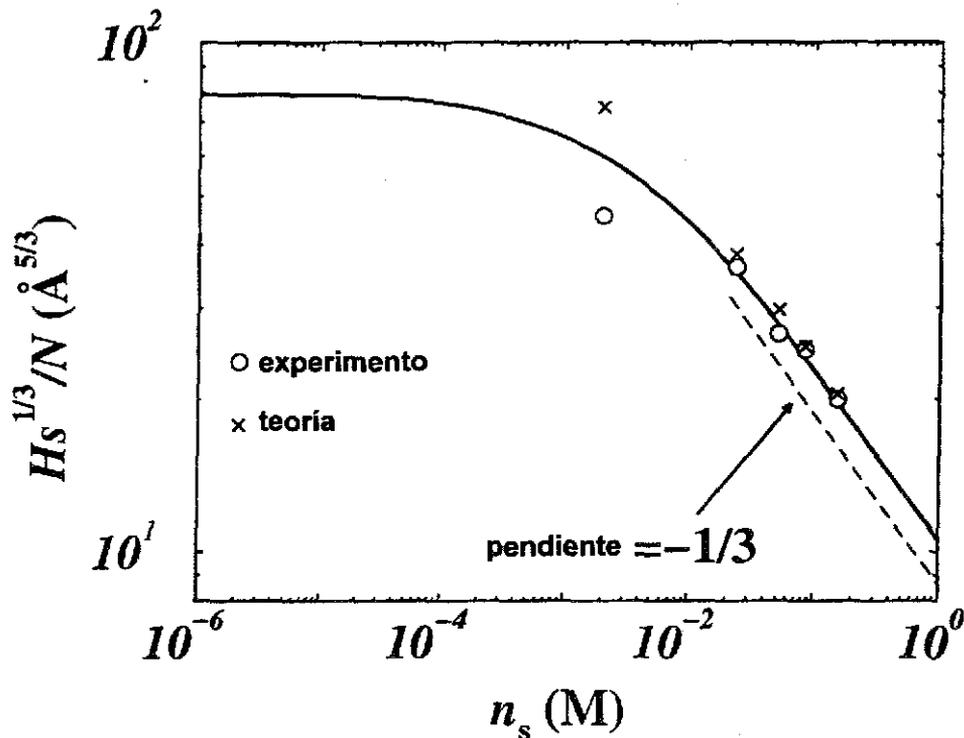


Figura 5.3.- La figura muestra el grosor del cepillo, H , para una separación infinita entre las superficies como función de la concentración de sal n_s , utilizando una distribución inhomogénea de monómeros dentro del cepillo. Para altas fuerzas iónicas, obtenemos el resultado de análisis de escalamiento para el régimen salado [7], $H \approx N(sn_s)^{-1/3}$, mientras que para bajas concentraciones de sal el grosor del cepillo alcanza una meseta correspondiente al régimen osmótico [7],

$H \approx Na\alpha^{1/2}\nu^{-1}$. La línea punteada denota una pendiente de $-1/3$. Los círculos son estimaciones experimentales para el grosor del cepillo no-comprimido (la semi-separación D a la cuál la fuerza normal entre los dos cepillos opuestos es $F R = 10^{-2} \mu\text{N/m}$), mientras que las cruces son las correspondientes predicciones teóricas utilizando el mismo criterio arbitrario. Para bajas concentraciones de sal los cepillos muestran un grosor menor que el predicho por la teoría. Figura tomada de la referencia 26.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

criterio que el utilizado por SBT para sus estimaciones experimentales (es decir, indican los valores teóricos de las semiseparaciones para las cuales $F/R = 10^{-2} \mu\text{N/m}$).

Se observa que a altas fuerzas iónicas obtenemos el comportamiento predicho por el análisis de escalamiento para cepillos en el "régimen salado" (ver capítulo 2), es decir, $H \sim N (sn_s)^{1/3}$. Este resultado es encontrado tanto con nuestros cálculos teóricos como con los datos experimentales de SBT. La línea punteada en la Figura 5.3 denota precisamente una pendiente de $-1/3$ para H como función de n_s en el régimen de altas concentraciones de sal (nótese que la gráfica está en escala logarítmica). Por su parte, a bajas concentraciones de sal el grosor del cepillo aislado alcanza una meseta que corresponde al comportamiento de escalamiento del "régimen osmótico", $H \sim Na\alpha^{1/2}/\nu$, donde el grosor del cepillo se vuelve independiente de la fuerza iónica (ver capítulo 2).

En la figura 5.4 mostramos los perfiles experimentales de fuerza normal entre dos cepillos polielectrolíticos adsorbidos en las superficies de mica modificados con OTE para diferentes concentraciones de sal. En la misma figura se comparan dichos perfiles experimentales (símbolos discretos en la figura) con las predicciones teóricas (líneas continuas en la figura). Las líneas delgadas son obtenidas asumiendo una densidad de monómeros uniforme dentro de los cepillos (esto es, utilizando el modelo de la primera parte del capítulo 4, basado en la aproximación de Alexander-De Gennes). Las líneas gruesas, por su parte, son obtenidas cuando la inhomogeneidad de los cepillos es tomada en cuenta (modelo de la segunda parte del capítulo 4). Como se remarcó arriba, la densidad de cadenas superficiales $1/s$ fue utilizada (en ambos casos) como un parámetro ajustable.

Es muy sorprendente y alentador que, a pesar de las muchas aproximaciones teóricas llevadas a cabo, se tiene un acuerdo cuantitativo muy razonable entre teoría y experimento en el régimen de altas concentraciones de sal. Por el contrario, para bajas fuerzas iónicas se observa una ligera sobreestimación teórica de la fuerza entre los cepillos. Una posible explicación de esta discrepancia a bajas concentraciones de sal es la aparición de efectos no incluidos en nuestra descripción de campo medio, por ejemplo, el colapso de cepillos polielectrolíticos inducido por condensación de contraiones [83, 139], las atracciones inducidas por fluctuaciones en la carga [84, 85, 140, 141] o las atracciones inducidas por correlación entre cargas [142-144]. Vale la pena recordar que en presencia de *sal multivalente* las mediciones experimentales de las fuerzas normales, para el mismo sistema de SBT, muestran incluso atracción entre dos cepillos polielectrolíticos templados adsorbidos en mica

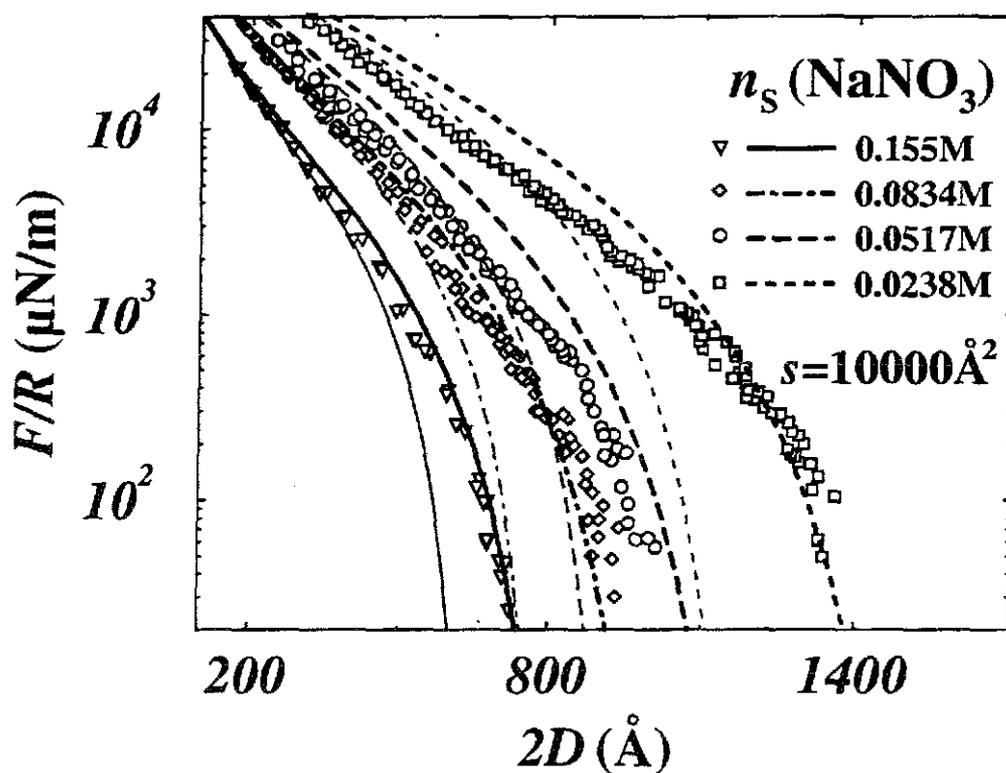


Figura 5.4.- Perfiles de fuerza normal entre dos cepillos polielectrolíticos templados opuestos adsorbidos en una superficie de mica, modificadas hidrofobicamente con OTE, para diferentes concentraciones de sal. Las líneas continuas son predicciones teóricas, mientras que los símbolos discretos son mediciones experimentales. Las líneas delgadas son obtenidas suponiendo que el cepillo es homogéneo, mientras que las líneas gruesas toman en cuenta el efecto de la inhomogeneidad de la densidad monomérica dentro del cepillo. La densidad de cadenas adheridas a la superficie, $1/s$, fue utilizada como un parámetro ajustable. Figura tomada de la referencia 26.

desnuda [13]. Esta característica no puede ser explicada dentro de la teoría de campo medio, la cuál predice siempre repulsión entre los dos cepillos similarmente cargados. Este último hecho se deriva del teorema del valor de contacto [19]; como la fuerza efectiva por unidad de área que tiende a separar las superficies planas es siempre positiva, el gran potencial modificado es una función monótona decreciente de la separación entre las superficies, lo que implica únicamente interacciones repulsivas. Otro efecto que posiblemente introduce un error en la comparación entre teoría y experimento es la deformación de las superficies de mica que se presenta cuando las fuerzas repulsivas son suficientemente intensas [36].

Curiosamente el régimen de altas compresiones parece ser mejor descrito por el modelo teórico de cepillos homogéneos que por el de cepillos inhomogéneos. Si bien esto podría ser justificado intuitivamente sugiriendo que los cepillos se reorganizan y uniformizan *ante una fuerte compresión, debemos notar que los resultados a partir del modelo del cepillo inhomogéneo fueron obtenidos mediante la minimización del gran potencial modificado con respecto a todas las posibles distribuciones de monómeros dentro del cepillo, incluyendo entre éstas la densidad uniforme característica del cepillo homogéneo.*

Resultados y Conclusiones.

A lo largo del presente trabajo de tesis, hemos presentado una serie de resultados concernientes con la teoría de los cepillos polielectrolíticos y otros sistemas relacionados. A continuación presentaremos un breve resumen de dichos resultados y un compendio de las principales conclusiones que pueden obtenerse de ellos.

1.- En colaboración con Mario N. Tamashiro y Philip Pincus, se desarrollaron algunos modelos de campo medio de la interacción entre dos superficies planas cubiertas de cepillos polielectrolíticos, inmersos ambos en una solución de electrólito monovalente. En todos los modelos mencionados se desprecia el efecto de las interacciones no-electrostáticas entre monómeros, así como el efecto de la polidispersidad de las cadenas que forman el cepillo.

El primero de los modelos, basado en la aproximación de Alexander-De Gennes [43, 44], representa a cada uno de los cepillos como una película elástica con una densidad uniforme de monómeros. El grosor de la película es determinado por un balance entre la fuerza electrostática que tiende a elongar la película y la fuerza elástica (es decir, la entropía de configuraciones de las cadenas) que tiende a comprimirla. La película es permeable a los iones monovalentes. Se postula una expresión para el gran potencial modificado del sistema, que incluye las energías elástica y electrostática, así como la interacción con un reservorio de sal que fija los potenciales electroquímicos de los iones monovalentes. Se prueba que la minimización del gran potencial modificado del sistema conduce a la bien conocida ecuación de Poisson-Boltzmann así como a una ecuación adicional que determina el grosor del cepillo. Haciendo uso de la aproximación de Deryaguin [19, 34, 35], se obtiene una expresión analítica para la fuerza entre dos superficies cilíndricas cruzadas cubiertas con cepillos polielectrolíticos. Dicha expresión queda en términos de cuatro parámetros, determinados a su vez por cuatro ecuaciones algebraicas que pueden ser resueltas utilizando el paquete de cómputo MATHEMATICA.

Posteriormente se extendió un modelo de Zhulina et al [24, 52, 65] para un cepillo polielectrolítico aislado en solución salina al caso de dos cepillos paralelos opuestos. El modelo de Zhulina et al relaja la restricción impuesta por la aproximación de Alexander-De Gennes, permitiendo de esta forma analizar el efecto de inhomogeneidad del cepillo. La piedra angular de dicho modelo es una expresión para la energía elástica que toma en cuenta tanto la polidispersidad de la elongación de los extremos libres como las diferentes

elongaciones locales de la cadena dependiendo de la distancia a la superficie de adhesión del cepillo. Un resultado importante del trabajo de Zhulina et al fue demostrar que el potencial electrostático tiene un perfil parabólico dentro del cepillo. Demostramos en el presente trabajo que el modelo de Zhulina et al es equivalente a un modelo más simple originalmente sugerido por Pincus [7], al menos para propósitos tales como estudiar ya sea la elongación de un cepillo aislado o la interacción entre dos cepillos bajo diferentes condiciones de concentración de sal. Haciendo uso nuevamente de la aproximación de Deryaguin, obtenemos una expresión analítica para la fuerza entre dos cepillos polielectrolíticos inhomogéneos (como antes, en términos de parámetros determinados por ecuaciones algebraicas resueltas con MATHEMATICA).

Cabe mencionar también entre nuestras conclusiones que los cálculos realizados con MATHEMATICA, en los que el grosor del cepillo calculado fue siempre menor a la semiseparación entre las superficies, justifican a posteriori la hipótesis que habíamos postulado en el sentido de que no hay interpenetración entre los cepillos interactuantes. En el caso del modelo de cepillos inhomogéneos, esto fue además demostrado teóricamente en forma rigurosa. Este efecto es debido a la repulsión electrostática entre los cepillos que comienza a tener lugar a distancias en que aún no se ha establecido contacto físico entre los cepillos, lo cuál provoca un encogimiento de ambos cepillos a medida que la separación entre ellos es disminuida.

2.- Se realizó una comparación de las predicciones teóricas para los perfiles de fuerza entre dos cepillos polielectrolíticos (homogéneos e inhomogéneos) con datos experimentales obtenidos por Schorr, Balastre y Tirrell (SBT), dentro del grupo de Mathew Tirrell en la UCSB [26, 127]. Dichos datos consisten en la medición, utilizando el AFS, del perfil de fuerzas entre dos cepillos formados por la adsorción del polielectrolito PtBS/NaPSS en superficies cilíndricas de mica modificadas con OTE (las mediciones se realizaron bajo diferentes condiciones de concentración de sal). Asimismo se realizaron comparaciones entre el grosor de un cepillo polielectrolítico aislado predicho teóricamente y las estimaciones experimentales de SBT. Cabe destacar que la comparación requirió hacer un conjunto de aproximaciones como la independencia de la densidad superficial de cadenas adheridas $1/s$ y la longitud de persistencia a con respecto a la fuerza iónica. También se consideró que, dados los parámetros del sistema, la condensación de contraiones predicha por Manning [92-95] debería hacerse presente.

El comportamiento cualitativo de ambos, teoría y experimento, coincide en muy buena medida con los resultados predichos por estudios de análisis de escalamiento [7,10-12]. En particular, se obtiene que el grosor de un cepillo polielectrolítico aislado escala con la concentración de sal con un exponente $-1/3$.

A pesar de las muchas simplificaciones teóricas, la comparación muestra un acuerdo muy razonable entre teoría y experimento en el régimen de alta concentración de sal, en el caso en que la inhomogeneidad de la densidad de monómeros es tenida en cuenta. Por otra parte, los resultados obtenidos con el modelo de cepillos homogéneos describe mejor el régimen de altas compresiones. Creemos que se necesitan cálculos más precisos, más allá de la aproximación de campo medio, para explicar el elongamiento de las cadenas polielectrolíticas más débil que el esperado en el régimen de bajas fuerzas iónicas.

La descripción de los modelos teóricos de cepillos polielectrolíticos así como la comparación de dichos modelos con los experimentos de SBT han sido publicadas en un artículo de investigación [26].

3.- Finalmente queremos destacar un trabajo no directamente relacionado con la teoría de cepillos polielectrolíticos pero sí con un sistema más simple que puede ser tratado con las mismas técnicas matemáticas. El planteamiento del problema involucrado fue una consecuencia imprevista de nuestros estudios de cepillos polielectrolíticos. Este trabajo consiste en un análisis teórico de la longitud de Debye en soluciones acuosas de polielectrolitos no-adsorbibles. Se llevó a cabo un estudio de campo medio, basado en la teoría de Poisson-Boltzmann, de un sistema consistente en dos superficies cargadas inmersas en una solución polielectrolítica y separadas una distancia tal que el polielectrolito es excluido del espacio entre las superficies. Este modelo teórico fue comparado con datos experimentales obtenidos por Tadmor et al [27, 96], consistentes en mediciones de las fuerzas normales entre superficies cargadas de mica en soluciones acuosas de ácido hyalurónico. La comparación entre teoría y experimento da un acuerdo excelente y muestra que la longitud efectiva de Debye está determinada unicamente por una concentración iónica efectiva dada por $\sqrt{n_+n_-}$, donde n_+ y n_- son las concentraciones de bulto de los iones positivo y negativo, respectivamente. Tanto nuestro análisis teórico como los experimentos de Tadmor et al fueron descritos en el capítulo 3 y fueron publicados en conjunto en un artículo de investigación [27].

Apéndice I.- Teoría sobre funcionales de la densidad.

En el presente apéndice demostraremos que las densidades de iones, o de cualquier especie química, dependiendo del sistema en cuestión que se está analizando, que corresponden al equilibrio termodinámico del sistema, pueden obtenerse mediante la minimización de la funcional gran potencial del sistema (o gran potencial modificado, según el caso). La discusión en este apéndice es esencialmente un resumen de la presentada en la referencia 71 y corresponde a una más amplia variedad de situaciones físicas que las analizadas en el presente trabajo de tesis.

Sea f_0 la densidad de probabilidad de equilibrio de los distintos microestados para un ensamble gran canónico de N_i partículas, correspondientes a la i -ésima especie iónica, a la temperatura T . Dicha densidad de probabilidad está dada por:

$$f_0 = \Xi^{-1} \exp(-\beta[H - \sum_i \mu_i N_i]) \quad (A1)$$

En la última expresión H es el hamiltoniano (correspondiente a N_i partículas de la i -ésima especie iónica), μ_i es el potencial químico, $\beta = (k_B T)^{-1}$ y Ξ es el gran potencial del sistema, dado por la siguiente expresión:

$$\Xi = \text{Tr}_{\text{cl}} \exp(-\beta[H - \sum_i \mu_i N_i])$$

El símbolo Tr_{cl} denota la traza "clásica" usual, es decir,

$$\text{Tr}_{\text{cl}} \equiv \prod_i \sum_{N_i=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_{N_i} \int d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_{N_i},$$

En la expresión anterior \vec{r}_1, \dots representa las variables de posición y \vec{p}_1, \dots representa las variables de momento. En la discusión de este apéndice consideraremos hamiltonianos de la forma siguiente:

$$H = T + U + V$$

En esta expresión T es la energía cinética de las partículas, $U \equiv U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_i}, \dots)$ es el potencial de interacción entre las partículas y $V = \sum_i \sum_{j=1}^{N_j} V_{\text{ext}}(\vec{r}_j)$ es un potencial externo arbitrario. En el caso particular de nuestro sistema estudiado en el capítulo 3, V sería el potencial producido por las dos superficies cargadas. En el caso del modelo del cepillo polielectrolítico homogéneo del capítulo 4, V sería el potencial producido por las películas elásticas cargadas de grosor H que representan a los cepillos.

Mermin [70] propuso considerar la siguiente funcional dependiente de la distribución de probabilidad de microestados del sistema f :

$$\Omega[f] = \text{Tr}_{\text{cl}} f \left(H - \sum_i \mu_i N_i + \frac{1}{\beta} \text{Ln} f \right) \quad (\text{A2})$$

Cuando $f = f_0$ (la distribución de probabilidad de equilibrio), tenemos que $\Omega[f]$ corresponde a $\Omega[f_0] = -\frac{1}{\beta} \text{Ln} \Xi \equiv \Omega$, el gran potencial del sistema. La funcional $\Omega[f]$ también satisface la desigualdad $\Omega[f] > \Omega[f_0]$ para $f \neq f_0$ para todas las distribuciones de probabilidad, f , tales que $\text{Tr}_{\text{cl}} f = 1$. La demostración de este hecho puede verse con detalle en la referencia 71.

La funcional de gran potencial $\Omega[f]$ puede reescribirse de la siguiente forma:

$$\Omega[f] = \text{Tr}_{\text{cl}} f \left(T + U + \frac{1}{\beta} \text{Ln} f \right) + \sum_i \int d^3 \vec{r} \rho_i(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) - \sum_i \mu_i \int d^3 \vec{r} \rho_i(\vec{r}) \quad (\text{A3})$$

En esta ecuación la densidad de la i -ésima especie química, $\rho_i(\vec{r})$, está definida como:

$$\rho_i(\vec{r}) = \text{Tr}_{\text{cl}} f \sum_{j=1}^{N_i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Es posible probar que la distribución de probabilidad de equilibrio, f_0 , es una funcional de las densidades de las especies químicas en el equilibrio, $\rho_i^0(\vec{r})$ [Referencia 71, Apéndice 1]. Esta prueba procede mostrando que, para un potencial de interacción dado U , $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ está unívocamente determinado por $\rho_i^0(\vec{r})$. El potencial externo resultante, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, por su parte, determina f_0 . Así, se sigue que f_0 es una funcional de las densidades $\rho_i^0(\vec{r})$.

Este último resultado nos sugiere que el gran potencial del sistema (A3) puede considerarse una funcional de las densidades de las diversas especies iónicas, $\rho_i(\vec{r})$. Puesto que remarcamos más arriba, se cumple la propiedad de que $\Omega[f] > \Omega[f_0]$ para $f \neq f_0$ (para todas las distribuciones de probabilidad, f , tales que $\text{Tr}_{\text{cl}} f = 1$), de aquí se sigue que debe de cumplirse asimismo que $\Omega[\rho_i] > \Omega[\rho_i^0]$, donde ρ_i y ρ_i^0 son las densidades iónicas correspondientes a f y f_0 respectivamente.

Podemos expresar este último importante resultado de la siguiente forma:

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho_i]}{\delta \rho_i(\vec{r})} \right|_{\rho_i^0} = 0; \quad \Omega[\rho_i^0] = \Omega; \quad (\text{A4})$$

Apéndice II.- Simbología.

D : separación entre las superficies cilíndricas del AFS.

$F(D)$: fuerza entre las superficies cilíndricas del AFS.

$E(D)$: energía de interacción (por unidad de área) entre las superficies cilíndricas del AFS.

R : radio de curvatura de los cilindros del AFS.

R_g : radio de giro u distancia extremo-extremo de un polímero en solución diluida.

a : longitud de persistencia de una cadena polimérica.

a_0 : longitud de contorno a lo largo de la cadena polimérica.

N : número de longitudes de persistencia a lo largo de una cadena polimérica.

s : área de la superficie de adhesión correspondiente a cada cadena polimérica adherida.

H : grosor de un cepillo polimérico u polielectrolítico.

α : grado de ionización de una cadena polimérica.

n_s : concentración de sal en el reservorio con el que el sistema se encuentra en contacto.

X : distancia respecto a una de las superficies planas que representan las superficies cilíndricas del AFS.

$$l_B = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} : \text{longitud de Bjerrum.}$$

e : carga electrónica elemental.

ϵ : constante dieléctrica del disolvente.

k_B : constante de Boltzmann.

T : temperatura absoluta.

ϵ_0 : permitividad del vacío.

$$\Lambda = \frac{s}{(2\pi l_B \alpha N)} : \text{longitud de Gouy-Chapman.}$$

$-\sigma$: densidad superficial de carga (en las superficies planas que representan las superficies cilíndricas del AFS).

$n_-(X)$: concentración de iones libres de carga negativa como función de la distancia a la superficie de adhesión.

$n_+(X)$: concentración de iones libres de carga positiva como función de la distancia a la superficie de adhesión.

n_- : concentración de iones libres de carga negativa en el reservorio de sal.

n_+ : concentración de iones libres de carga positiva en el reservorio de sal.

P_0 : presión de exceso (exceso con respecto a la presión parcial del disolvente) ejercida por los solutos en el reservorio.

μ_- : potencial electroquímico de los iones libres de carga negativa.

μ_+ : potencial electroquímico de los iones libres de carga positiva.

Ω/A : potencial termodinámico por unidad de área (es la transformación de Legendre completa de la energía; es decir, es el potencial termodinámico correspondiente a un sistema con temperatura, presión y potenciales electroquímicos fijados por el reservorio).

ζ : escala de longitud que representa las dimensiones de un ion monovalente.

$\delta(X)$: función delta de Dirac.

$\psi(X)$: potencial electrostático como función de la distancia a una de las superficies planas (que representan las superficies del AFS).

$\phi(X) = e\psi(X)/k_B T$: potencial electrostático adimensional.

$\Theta [n_+(X), n_-(X)]$: funcional definida en relación a la condición de neutralidad global de carga en el sistema.

$n_{ef} \equiv \sqrt{n_+ n_-}$: concentración efectiva de sal.

$\exp[\phi^*] \equiv \sqrt{n_+/n_-}$

$\kappa^{-1} \equiv \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{2n_s e^2}}$: longitud de apantallamiento de Debye.

κ_{ef}^{-1} : longitud efectiva de Debye.

$\Delta_n [\phi_0; \phi(X)] \equiv \sqrt{2 (\cosh \phi(X) - \cosh \phi_0) + \frac{4n}{\kappa^2 \Lambda H} (\phi(X) - \phi_0)}$

$\phi_d \equiv \phi(D/2)$: potencial electrostático adimensional en el plano medio entre las superficies.

$\phi_0 \equiv \phi(0)$: potencial electrostático adimensional en las superficies planas que representan las superficies del AFS.

$\phi_h \equiv \phi(H)$: potencial electrostático adimensional a una distancia igual al grosor del cepillo.

P : fuerza efectiva por unidad de área entre las superficies planas que representan las superficies del AFS.

Z : valencia del polielectrólito.

n_p : concentración de polímero libre en el reservorio.

$n_p(X)$: concentración de monómeros en el cepillo como función de la distancia a la superficie de adhesión de las cadenas.

$\nu = a/a_0$: número promedio de monómeros dentro de una longitud de persistencia.

F_{elast}/A : energía elástica del cepillo (entropía configuracional de las cadenas) por unidad de área.

$E(X, X')$: función de elongación local.

$g(X')$: densidad de extremos libres.

Bibliografía.

- 1.- Virginie Ponsinet, Denis Bendejacq, Mathieu Joanicot (comunicación privada).
- 2.- Y. Mir, P. Auroy, L. Auvray. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2863 (1995).
- 3.- N. Dan, M. Tirrell. *Macromolecules* **26**, 4310-4315 (1993).
- 4.- C. Amiel, M. Sikka, J.W. Schneider Jr., Y.H. Tsao, M. Tirrell, J.W. Mays. *Macromolecules* **28**, 3125 (1995).
- 5.- T.W. Kelley, P.A. Schorr, K.D. Johnson, M. Tirrell, C.D. Frisbie. *Macromolecules* **31**, 4297 (1998)
- 6.- T. Radeva (editor). *Physical Chemistry of polyelectrolytes* (M. Dekker, Nueva York, 2001).
- 7.- P. Pincus, *Macromolecules* **24**, 2912-2919 (1991).
- 8.- S. Kumar, X.H. Yin, B.D. Trapp, J.H. Hoh, M.E. Paulaitis. *Biophys. J.* **82** (5) 2360-2372 (2002).
- 9.- D. Lasic, F. Martin (editores). *Stealth Liposomes* (CRC Press, Boca Ratón, 1995).
- 10.- O.V. Borisov, T.M. Birshtein, E.B. Zhulina. *J. Phys. II.* **1**, 521 (1991).
- 11.- E.B. Zhulina, T.M. Birshtein, O.V. Borisov. *J. Phys. II.* **2**, 63 (1992).
- 12.- R. Israëls, F.A.M. Leermakers, G.J. Fleer, E.B. Zhulina. *Macromolecules* **27**, 3249-3261 (1994).
- 13.- P.A. Schorr. Tesis de doctorado, Universidad de Minnesota (Octubre 2000).
- 14.- T. Cosgrove, T.G. Heath, K. Ryan, T.L. Crowley. *Macromolecules* **20**, 2879-2882 (1987).
- 15.- P. Auroy, L. Auvray, L. Leger. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, SA317-SA321 (1990).
- 16.- P. Auroy, L. Auvray, L. Leger. *Macromolecules* **24**, 2523-2528 (1991).
- 17.- T. Cosgrove. *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions* **86**, 1323-1332 (1990).
- 18.- T. Cosgrove, J. Phipps, R. Richardson, M. Hair, D. Guzonas. *Colloids and Surfaces: A* **86**, 91-101 (1994).
- 19.- J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*, segunda edición (Academic, Londres, 1992).

- 20.- J.N. Israelachvili, D. Tabor. *Proceedings of the Research Society of London* **19**, A331 (1972).
- 21.- S.S. Patel, M. Tirrell. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 597 (1989).
- 22.- Y. Zhang, M. Tirrell, J.W. Mays. *Revue de l'institute francais du pétrole* **52** (2) (1997).
- 23.- Y. Tran, P. Auroy, L.T. Lee. *Macromolecules* **32**, 8952 (1999).
- 24.- E.B. Zhulina, O.V. Borisov. *J. Chem. Phys.* **107** (15) 5952-5967 (1997).
- 25.- T. Abraham, S. Giasson, J.E. Gohy, R. Jérôme. *Langmuir* **16**, 1286 (2000).
- 26.- M.N. Tamashiro, E. Hernández-Zapata, P.A. Schorr, M. Balastre, M. Tirrell, P. Pincus. *Journal of Chemical Physics* **115** (4) 1960-1969 (2001).
- 27.- R. Tadmor, E. Hernández-Zapata, N. Chen, P.A. Pincus, J.N. Israelachvili. *Macromolecules* **35** (6) 2380-2388 (2002).
- 28.- J.N. Israelachvili, S.J. Kott, L. Fetters. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* **27**, 489-502 (1989).
- 29.- D. Tabor, R.H.S. Winterton. *Proc. R. Soc. Lond. A* **312**, 135-150 (1969).
- 30.- J.N. Israelachvili, D. Tabor. *Prog. Surf. Membr. Sci.* **7**, 1-55 (1973).
- 31.- J.N. Israelachvili, G.E. Adams. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **74**, 975-1001 (1978).
- 32.- J.N. Israelachvili. *Account Chem. Res.* **20**, 415-421 (1987).
- 33.- J.N. Israelachvili, P. Meguiggan. *J. Mater. Res.* **5**, 2223-2231 (1990).
- 34.- B.V. Deryaguin. *Kolloid-Z.* **69**, 155 (1934).
- 35.- L.R. White. *J. Colloid Interface Sci.* **95**, 286 (1983).
- 36.- J.L. Parker, P. Attard. *J. Phys. Chem.* **96**, 10398-10405 (1992).
- 37.- G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber. *Physical Review Letters* **56**, 930-933 (1986).
- 38.- M. Cohen Stuart, T. Cosgrove, B. Vincent. *Adv. Colloid Interface Sci.* **24**, 143 (1986).
- 39.- T.C. Farrar, E.D. Becker. *Pulse and Fourier Transform NMR* (Academic Press, Nueva York, 1971).
- 40.- P.G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca y Londres, 1979).
- 41.- A.Y. Grosberg, A.R. Khokhlov. *Giant Molecules. Here, there and everywhere...* (Academic Press, San Diego, 1997).

- 42.- A.Y. Grosberg, A.R. Khokhlov. *Statistical Physics of Macromolecules* (AIP Press, Nueva York, 1994).
- 43.- S. Alexander. *Le Journal de Physique* **38**, 983-987 (1977).
- 44.- P.G. De Gennes. *Macromolecules* **13**, 1069-1075 (1980).
- 45.- H. Li, T.A. Witten. *Macromolecules* **27**, 449-457 (1994).
- 46.- Ye. Zhulina, V.A. Pryamitsyn, O.V. Borisov. *Polym. Sci. URSS*, **31**, 205 (1989).
- 47.- A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, S.S. Chern, Y. Lyatskaya, G. Pickett. *Progress in Surface Science* **55**, 181-269 (1985).
- 48.- S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates. *Europhysics Letters* **5**, 443 (1988).
- 49.- S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates. *Macromolecules* **22**, 853-861 (1989).
- 50.- A.N. Semenov. *Sov. Phys. JETP* **61**, 733 (1985).
- 51.- A.N. Semenov. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **88**, 1242 (1985).
- 52.- Ye. Zhulina, V.A. Pryamitsyn, O.V. Borisov. *Polym. Sci. URSS*, **31**, 205 (1989).
- 53.- S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates. *Europhysics Letters* **7**, 695-699 (1988).
- 54.- S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates. *Macromolecules* **22**, 853-861 (1989).
- 55.- S.T. Milner. *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions* **86**, 1349-1353 (1990).
- 56.- D.F.K. Shim, M.E. Cates. *Journal de physique (Francia)* **50**, 3535-3551 (1989).
- 57.- S.T. Milner, Z.G. Wang, T.A. Witten. *Macromolecules* **22**, 489-490 (1989).
- 58.- R. Levicky, K. Nagraj, M. Tirrell. *Macromolecules* **31**, 3731-3734 (1998).
- 59.- E.K. Lin, A.P. Gast. *Macromolecules* **29**, 390-397 (1996).
- 60.- E.B. Zhulina, O.V. Borisov. *Macromolecules* **29**, 2618-2626 (1996).
- 61.- O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein. *Macromolecules* **27**, 4795-4803 (1994).
- 62.- L. Leibler, E. Pezron, P.A. Pincus. *Polymer* **29**, 1105-1109 (1988).
- 63.- S.J. Miklavic, S.J. Marcelja. *J. Phys. Chem.* **92**, 6718 (1988).
- 64.- S. Misra, S. Varanasi, P.P. Varanasi. *Macromolecules* **22**, 5173 (1989).
- 65.- E.B. Zhulina, J. Klein Wolterink, O.V. Borisov. *Macromolecules* **33**, 4945-4953 (2000).

- 66.- O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein. *Macromolecules* **27**, 4795-4803 (1994).
- 67.- E.B. Zhulina, T.M. Birshtein, O.V. Borisov. *Macromolecules* **28**, 1491-1499 (1995).
- 68.- H. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Segunda edición (Wiley, Nueva York, 1985).
- 69.- L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Física estadística, Vol. 5 del Curso de Física Teórica* (Ed. Reverté, 1969).
- 70.- N.D. Mermin. *Phys. Rev.* **137**, A1441 (1965).
- 71.- R. Evans. *Advances in Physics* **28** (2), 143-200 (1979).
- 72.- José Guadalupe Segovia. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 2001.
- 73.- R.R. Netz, H. Orland. *Eur. Phys. J.E.* **1**, 203-214 (2000).
- 74.- S. Levine, C.W. Outhwaite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **74**, 1670 (1978).
- 75.- R. Penfold, S. Nordholm, B. Jönsson, C.E. Woodward. *J. Chem. Phys.* **92**, 1915 (1990).
- 76.- D. Henderson, L. Blum, W.R. Smith. *Chem. Phys. Lett.* **63**, 381 (1979).
- 77.- P. Nielaba, F. Forstmann. *Phys. Rev. A* **34**, 1505 (1986).
- 78.- B. D 'Aguanno, P. Nielaba, T. Alts, F. Forstmann. *J. Chem. Phys.* **85**, 3476 (1986).
- 79.- G.M. Torrie, J.P. Valleau. *J. Phys. Chem.* **86**, 3251 (1982).
- 80.- W. van Megen, I. Snook. *J. Chem. Phys.* **73**, 4656 (1980).
- 81.- B. Svensson, B. Jönsson. *Chem. Phys. Lett.* **108**, 580 (1984).
- 82.- B. Svensson, B. Jönsson, C.E. Woodward. *J. Phys.Chem.* **94**, 2105 (1990).
- 83.- F.J. Solís, M. Olvera de la Cruz. *J. Chem. Phys.* **112** (4) 2030-2035 (2000).
- 84.- P.A. Pincus, S.A. Safran. *Europhys. Lett.* **42** (1) 103-108 (1998).
- 85.- A.W.C. Lau, D. Levine, P.A. Pincus. *Physical Review Letters* **84** (18) 4116-4119 (2000).
- 86.- D. Andelman. *Handbook of Biological Physics*, editado por R. Lipowsky, E. Sackmann (Elsevier, 1995).
- 87.- G. Gouy. *J. Phys.* **9**, 457 (1910); *Ann. Phys.* **7**, 129 (1917).
- 88.- D.L. Chapman. *Philos. Mag.* **25**, 475 (1913).
- 89.- O. Stern. *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924).

- 90.- R.M. Fuoss, A. Katachalsky, S. Lifson. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **37**, 579 (1951).
- 91.- S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, P.A. Pincus, D. Hone. J. Chem. Phys. **80**, 5776 (1984).
- 92.- G.S. Manning. J. Chem. Phys. **51**, 924-933 (1969).
- 93.- G.S. Manning. Ber. Bunsen-Ges Phys. Chem. **100**, 909-922 (1996).
- 94.- G.S. Manning. Physica A **231**, 236-253 (1996).
- 95.- G.S. Manning. J. Ray, J. Biomol. Struct. Dyn. **16**, 461-476 (1998).
- 96.- R. Tadmor, N. Chen, J.N. Israelachvili. J. Biomed. Mater. Res. (en proceso de publicación) (2002).
- 97.- O. Mondainmoval, F. Lealcalderon, J. Phillip, J. Bibette. Phys. Rev. Lett. **75**, 3364-3367 (1995).
- 98.- R.M. Pashley, B.W. Ninham. J. Phys. Chem. **91**, 2902-2904 (1987).
- 99.- P. Richetti, P. Kekicheff. Phys. Rev. Lett. **68**, 1951-1954 (1992).
- 100.- I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland. Phys. Rev. Lett. **79**, 435-438 (1997).
- 101.- I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland. Electrochim. Acta **46**, 221-229 (2000).
- 102.- I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland. Europhys. Lett. **32**, 499-504 (1995).
- 103.- E. Fouissac, M. Milas, M. Rinaudo. Macromolecules **26**, 6945-6951 (1993).
- 104.- D.C. Armstrong, M.R. Johns. Appl. Environ. Microbiol. **63**, 2759-2764 (1997).
- 105.- D.W. van Krevelen. *Properties of Polymers*, tercera edición (Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000).
- 106.- J.N. Israelachvili. J. Colloid Interface Sci. **44**, 259-272 (1973).
- 107.- J.N. Israelachvili. J. Colloid Interface Sci. **110** (1) 263-271 (1985).
- 108.- K. Tsutsumi, T. Norisuye. Polymer J. **30**, 345-349 (1998).
- 109.- H.J. Taunton, C. Toprakcioglu, L.J. Fetters, J. Klein. Macromolecules **23**, 571-580 (1990).
- 110.- J. Janik, R. Tadmor, J. Klein. Langmuir **13**, 4466-4473 (1997).
- 111.- M. Ruths, S. Steinberg, J.N. Israelachvili. Langmuir **12**, 6637-6650 (1997).
- 112.- E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Dover, Nueva York, 1948).
- 113.- D.C. Grahame. Chem. Rev. **41**, 441-501 (1947).

- 114.- M. Dubois, T. Zemb, L. Belloni, A. Delville, P. Levitz, R. Setton. *J. Chem. Phys.* **96**, 2278-2286 (1992).
- 115.- F. Heatley, J.E. Scott. *Biochem. J.* **254**, 489-493 (1988).
- 116.- J.E. Scott, F. Heatley, W.E. Hull. *Biochem. J.* **220**, 197-205 (1984).
- 117.- J.E. Scott, Y. Chen. A. Brass. *Eur. J. Biochem.* **209**, 675-680 (1992).
- 118.- T.C. Laurent, A.G. Ogston. *Biochem. J.* **89**, 249-253 (1963).
- 119.- L.X. Wang, V.A. Bloomfield. *Macromolecules* **23**, 194-199 (1990).
- 120.- L.X. Wang, V.A. Bloomfield. *Macromolecules* **23**, 804-809 (1990).
- 121.- E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Dover, Nueva York, 1948).
- 122.- E.P. Honig, P.M. Mul. *J. Colloid Interface Sci.* **36**, 258-272 (1971).
- 123.- M.J. Blandamer, P.M. Cullis, L.G. Soldi, K.C. Rao, M.C.S. Subha. *J. Therm. Anal.* **46**, 1583-1588 (1996).
- 124.- I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik. *Table of Integrals, Series and Products*, quinta edición, editado por Alan Jeffrey (Academic, San Diego, 1994).
- 125.- P.F. Byrd, M.D. Friedman. *Handbook of Elliptic Integrals for Engineers and Scientists*, segunda edición (Springer-Verlag, Berlín, 1971).
- 126.- G.B. Arfken. *Mathematical methods for physicists*, tercera edición (Academic Press, Orlando, 1985).
- 127.- P.A. Schorr, M. Balastre, M. Tirrell. (En proceso de publicación).
- 128.- J. Wood, S. Ravi. *Langmuir* **10**, 2307-2310 (1994).
- 129.- J. Peanasky, H.M. Schneider, S. Granick. *Langmuir* **11**, 953-962 (1995).
- 130.- J. Schneider, D. Yoav, M. Tirrell, R. Sharma. *Thin solid films* 327-329 (1998).
- 131.- C. Amiel, M. Sikka, J.W. Schneider Jr., Y.H. Tsao, M. Tirrell, J.W. Mays. *Macromolecules* **28**, 3125 (1995).
- 132.- Y.Y. Zhang. Tesis de doctorado (Universidad de Minnesota, 1997).
- 133.- D.E. Aspnes. *Surface Science* **101**, 84 (1980)
- 134.- W.E.J. Neal. *Surface Technol.* **6**, 81 (1977).
- 135.- J. Wittmer, J.F. Joanny. *Macromolecules* **26**, 2691 (1993).
- 136.- Ryan G. Toomey (comunicación privada).
- 137.- M. Ullner, B. Jönsson, C. Peterson, O. Sommelius, B. Söderberg. *J. Chem. Phys.* **107**, 1279 (1997).
- 138.- L. Wang, H. Yu. *Macromolecules* **21**, 3498 (1988).

- 139.- H. Schiessel, P. Pincus, *Macromolecules* **31**, 7953 (1998); H. Schiessel. *ibid* **32**, 5673 (1999).
- 140.- O. Spalla, L. Belloni. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2515 (1995); *J. Chem. Phys.* **107**, 465 (1997).
- 141.- Y. Levin. *Physica A* **265**, 432 (1999).
- 142.- I. Rouzina, V.A. Bloomfield. *J. Phys. Chem.* **100**, 9977 (1996).
- 143.- J.J. Arenzon, J.F. Stilck, Y. Levin. *Eur. Phys. J.B.* **12**, 79 (1999).
- 144.- B.I. Shklovskii. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3268 (1999).
- 145.- M.J. Blandamer, P.M. Cullis, L.G. Soldi, K.C. Rao, M.C.S. Subha. *J. Therm. Anal.* **46**, 1583-1588 (1996).