



FACULTAD DE FÍSICA: DEPARTAMENTO DE ELECTRÓNICA Y  
ELECTROMAGNETISMO

TESIS DOCTORAL:

**Manipulación eléctrica de micropartículas  
y nanopartículas metálicas inmersas en  
soluciones electrolíticas**

Autor:

Juan Jesús Arcenegui Troya

---

Directores:

Dr. Antonio Ramos Reyes

Dr. Pablo García Sánchez



*A la memoria de mi hermano;  
José Antonio Arcenegui Troya*



## Agradecimientos

Me siento incapaz de expresar con palabras la gratitud que siento hacia mis padres, por su inmenso sacrificio para darme las oportunidades de las que ellos no disfrutaron. Gracias Isabel y gracias Juan.

Honestamente, doy las gracias a Antonio Ramos Reyes y Pablo García Sánchez, mis directores de tesis. Estoy completamente seguro de que sin su buen criterio a la hora de dirigirme, esta tesis no hubiese salido adelante. Ha sido un placer trabajar con ellos. Gracias por soportar mis torpezas con buen talante y por hacerme un poco menos ignorante. Los exculpo de los posibles errores que aparezcan en este texto y me responsabilizo plenamente de ellos.

Agradezco al profesor Hywel Morgan, de la Universidad de Southampton, la estrecha colaboración que ha mantenido con nuestro grupo. Gracias a esta colaboración tuve la posibilidad de realizar estancias en el *School of Electronics and Computer Science* de la Universidad de Southampton. Agradezco a todos los miembros de su grupo, en especial a Diego Morganti y Marta Lombardini, la buena acogida y su ayuda durante mi trabajo en su laboratorio.

Estoy en deuda con mucha gente del departamento de Electrónica y Electromagnetismo. Con las secretarías, Ana y María Jesús, por su ayuda con los siempre odiosos trámites burocráticos. Con Abdelmounim Khayari, por su buena disposición para ayudarme. Con los profesores Alberto Tomás Pérez Izquierdo, Antonio Castellanos Mata, Miguel Ángel Sánchez Quintanilla y Rafael Rodríguez Boix.

Doy las gracias a mis compañeros de penas y alegrías, los becarios (algunos ya son doctores): Armando, Carlos, Carmen, Fran, Josemi, Paco y Rafa. Su dedicación y su esfuerzo a la hora de apartarme de mis responsabilidades han sido encomiables. También me han ayudado siempre que lo he necesitado. Se rinde mejor en un ambiente en el que reinan el buen humor y el compañerismo.

Les estoy muy agradecido a mi hermana, Ana, y a mi cuñado, Cata, por estar siempre ahí, en las buenas y en las malas durante mis años como doctorando.

Doy las gracias a mi pareja, Guadalupe, que ha soportado con estoicismo la escritura del presente documento y me ha dado el ánimo que he

II

necesitado con no poca frecuencia.

Aunque por perrunas y obvias razones nunca llegará a leer esto, tampoco quiero olvidarme de Calcetines, que me acompañó en las largas noches de tediosa escritura.

Por último, gracias por existir, Julia.

# Prólogo

En el presente documento se muestran los resultados obtenidos a lo largo de cuatro años de trabajo en una línea de investigación destinada a entender los fenómenos físicos implicados en la manipulación de partículas metálicas usando campos eléctricos alternos, estando las partículas inmersas en una solución electrolítica. Veremos que las causas responsables del movimiento de una partícula metálica en suspensión son las fuerzas eléctricas aplicadas sobre las cargas inducidas en la interfase metal-electrolito. Esta tesis se centra en el estudio de la electrorotación (ROT) y la electroorientación (EO) de microesferas y de nanovarillas con forma cilíndrica. Las esferas usadas eran de titanio y las varillas de plata. La forma en la que se presentan los resultados en esta tesis sigue el orden cronológico en el que se realizaron los experimentos. Primero se analiza la electrorotación de las microesferas de titanio (capítulo 2) y luego se continúa con el estudio teórico y experimental de la electrorotación y la electroorientación de las nanovarillas de plata (capítulos 3 y 4). Se realizaron dos tipos de experimentos de electroorientación. El primer tipo consistió en imponer un campo eléctrico en una dirección fija que formaba un ángulo de  $90^\circ$  con la dirección del eje de la varilla y se midió el tiempo que tardaba la varilla en orientarse en la dirección del campo. Posteriormente se pensó que una forma más directa de medir la polarización de las varillas sería a través de las fluctuaciones brownianas de su orientación con respecto a la dirección del campo aplicado (capítulo 5). Un método, este último, que requiere voltajes más bajos que los empleados en los experimentos anteriores. En los experimentos con campos de baja frecuencia realizados con las nanovarillas se observó que cuando dos o más varillas estaban próximas entre sí, se producía una interacción entre ellas que, pensamos, podía estar relacionada con los flujos electroosmóticos generados en torno a ellas. Para aclarar esta cuestión se realizaron experimentos con una concentración alta de varillas, con el fin de estudiar su comportamiento colectivo (capítulo 6). Aparte de estos experimentos se llevaron a cabo otros que resultaron infructuosos, como la dielectroforesis con esferas de titanio, o en los que se obtuvieron resultados positivos aunque no definitivos, como aquellos en los que se usó óxido de polietileno (PEO) para tratar de eliminar el flujo electroosmótico en torno a las varillas. Se encontró que el uso de PEO permite realizar experimentos con valores altos para la conductividad sin que las nanovarillas se adhieran al sustrato (Apéndice A).



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes y motivación . . . . .	2
1.2. La capa doble eléctrica . . . . .	3
1.3. Velocidad electroosmótica inducida en la superficie . . .	14
1.4. Electrorotación y electroorientación de partículas metálicas	17
<b>2. Electrorotación de microesferas de titanio</b>	<b>25</b>
2.1. Análisis teórico del problema . . . . .	27
2.2. Detalles experimentales y resultados . . . . .	37
2.3. Comparación entre los resultados experimentales y la teoría	40
2.4. Conclusión . . . . .	45
<b>3. ROT y EO de nanovarillas: Fundamentos teóricos</b>	<b>47</b>
3.1. Par de fuerzas eléctrico sobre el dipolo inducido en una varilla . . . . .	48
3.2. Análisis asintótico para varillas delgadas . . . . .	59
3.3. Conclusión . . . . .	66
<b>4. ROT y EO de nanovarillas: Resultados experimentales</b>	<b>67</b>
4.1. Detalles experimentales . . . . .	68
4.2. Resultados Experimentales . . . . .	69
4.3. Comparación con las predicciones teóricas . . . . .	72
4.4. Análisis del efecto de la pared . . . . .	78
4.5. Conclusión . . . . .	82
<b>5. EO de nanovarillas bajo fluctuaciones térmicas</b>	<b>85</b>
5.1. Análisis teórico del problema . . . . .	87
5.2. Detalles experimentales . . . . .	89
5.3. Resultados experimentales . . . . .	90
5.4. Conclusión . . . . .	98

<b>6. Comportamiento colectivo de nanovarillas</b>	<b>101</b>
6.1. Detalles experimentales . . . . .	102
6.2. Resultados experimentales . . . . .	102
6.3. Discusión . . . . .	105
6.4. Conclusión . . . . .	108
<b>7. Conclusión General</b>	<b>111</b>
<b>Apéndices</b>	<b>117</b>
<b>A. Experimentos de nanovarillas con óxido de polietileno</b>	<b>117</b>
A.1. Detalles y resultados experimentales . . . . .	119
<b>B. Análisis de imágenes con MATLAB</b>	<b>123</b>
<b>C. Publicaciones durante los estudios de doctorado</b>	<b>143</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>147</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Este capítulo tiene como objetivo introducir al lector en el problema tratado durante nuestra investigación. En él se exponen brevemente los antecedentes sobre la manipulación de partículas usando campos eléctricos, y se explica cómo el creciente interés por el uso de micropartículas metálicas en diversas áreas científicas y tecnológicas motiva a llevar a cabo un estudio detallado. Como se verá en capítulos posteriores, la capa doble eléctrica tiene un papel protagonista en la polarización de partículas metálicas y consideramos oportuno introducirla aquí. La definiremos y explicaremos su origen. Estudiaremos la formación de la capa doble, lo que nos servirá para presentar conceptos tales como la longitud de Debye o el modelado eléctrico de la capa doble como un condensador. También estudiaremos el flujo de líquido que se genera en torno a las partículas metálicas como consecuencia de la acción del campo eléctrico aplicado sobre la carga que se induce en la capa doble. Finalmente mostramos que la electrorotación y electroorientación de partículas metálicas resultan del par de fuerzas eléctrico sobre el dipolo inducido más la contribución del flujo electrosmótico inducido sobre la superficie de ellas.

## 1.1. Antecedentes y motivación

La manipulación de partículas a escala micro y nanométrica es un campo de creciente interés, por sus aplicaciones tecnológicas y su uso en la investigación fundamental. En concreto, el uso de nanovarillas se ha extendido a multitud de campos, como la biomedicina (Cui *et al.* (2001)), la microelectrónica (Li *et al.* (2006)) o la óptica (Law *et al.* (2005)).

El uso de campos eléctricos para manipular partículas era conocido desde finales del siglo XIX, cuando Arno realizó experimentos en los que mostraba que partículas de pequeño tamaño podían hacerse girar situándolas en una región donde se aplicase un campo eléctrico rotatorio (Arno (1892)). Arno observó que dicha rotación era asíncrona, lo que significa que la frecuencia de giro de las partículas es distinta de la frecuencia de giro del campo eléctrico (por lo general, es mucho menor que la del campo).

Sin embargo, la manipulación eléctrica de partículas ha recibido un gran interés en los últimos años, debido al rápido progreso de la nanotecnología, paralelo al desarrollo de técnicas que permiten sintetizar partículas de tamaño micrométrico y nanométrico (Sun *et al.* (2002); Lim *et al.* (2008)). Se han diseñado dispositivos, basados en la dielectroforesis, que permiten separar células (Holmes *et al.* (2003); Fu *et al.* (1999)), o conocer sus propiedades eléctricas a través de la electrorotación (Georgieva *et al.* (1998)) y la electroorientación (Miller & Jones (1993)).

En esta tesis nos hemos centrado en la manipulación eléctrica de partículas metálicas. Anteriormente a nuestras publicaciones sobre la manipulación de partículas metálicas (véase el apéndice C), se habían hecho experimentos con nanovarillas metálicas (Fan *et al.* (2005); Boote & Evans (2005)), con nanopartículas de oro (Gierhart *et al.* (2007)) y con esferas tipo Janus (Zhang & Zhu (2010)) en los que se aplicaban campos eléctricos alternos. Sin embargo estos estudios estaban más enfocados en la búsqueda de aplicaciones para las micropartículas y las nanopartículas, que en comprender los fenómenos físicos implicados en la manipulación de partículas metálicas mediante campos eléctricos. En dichos trabajos las partículas metálicas en el electrolito se modelaban como un medio dieléctrico con pérdidas, caracterizado por una permitividad y una conductividad finitas. Así, se pretendía explicar el comportamiento de las partículas metálicas a través de la polarización de Maxwell-Wagner, lo que conducía a predicciones que no se correspondían con lo obtenido en los experimentos.

En la década de los 80, Shilov & Simonova (1981) publicaron un tra-

bajo teórico en el que concluían que para entender el movimiento de una partícula metálica o dieléctrica en un electrolito y sometida a un campo eléctrico no homogéneo en DC, además de tener en cuenta la fuerza sobre el dipolo inducido, es necesario considerar el movimiento del electrolito que el campo eléctrico induce en torno a la partícula. Algunos años más tarde se publicaron los resultados de unas observaciones experimentales que demostraban la existencia de flujos de fluido en torno a gotas de mercurio y partículas metálicas (Gamayunov *et al.* (1986)) inmersas en un electrolito y sometidas a la acción de un campo eléctrico. El origen de estos flujos fue adscrito a la capa doble eléctrica que se induce en la interfase metal-electrolito. Actualmente sabemos que ese movimiento de fluido es el resultado de la acción del campo eléctrico sobre las cargas que el propio campo induce en la capa doble. A este movimiento se le denomina flujo electroosmótico por carga inducida.

Más recientemente cabe destacar algunos estudios teóricos (Squires & Bazant (2006); Saintillan *et al.* (2006)) y experimentales (Rose *et al.* (2009)) sobre el movimiento de partículas debido al flujo electroosmótico inducido por campos DC o de muy baja frecuencia.

También, para campos eléctricos alternos se ha desarrollado una teoría que explica el movimiento de nanopartículas metálicas con forma esférica como el resultado de la acción del campo eléctrico sobre el dipolo inducido, más la acción que el flujo inducido ejerce sobre la partícula (Miloh (2009)).

Un objetivo fundamental de esta tesis ha sido realizar comparación directa entre la teoría y los experimentos con partículas metálicas inmersas en una solución electrolítica y sometidas a la acción de un campo eléctrico alterno.

## 1.2. La capa doble eléctrica

A una interfase sólido-líquido en la que aparecen cargas eléctricas se le conoce como capa doble eléctrica (Lyklema (1995)). En esta sección vamos a estudiar su formación. Presentaremos el modelo más simple para una capa doble en equilibrio y luego consideraremos lo que ocurre en la interfase de partículas metálicas sometidas a un campo eléctrico alterno, en el límite de capa doble delgada.

Consideremos una superficie metálica cargada e inmersa en un electrolito, por ejemplo, una solución de cloruro potásico (KCl) en agua. En el elec-

trolito hay portadores de carga (iones) que se moverán para neutralizar la carga de la superficie metálica. Supongamos, sin pérdida de generalidad, que la superficie está cargada positivamente. Los iones positivos del electrolito serán repelidos por la carga positiva del metal, mientras que los negativos se verán atraídos (véase la figura 1.1). Esto se traduce en la aparición de una distribución de cargas en el electrolito que apantalla el campo eléctrico creado por la carga del metal. A esta distribución de carga en la interfase metal-electrolito se le denomina capa doble.

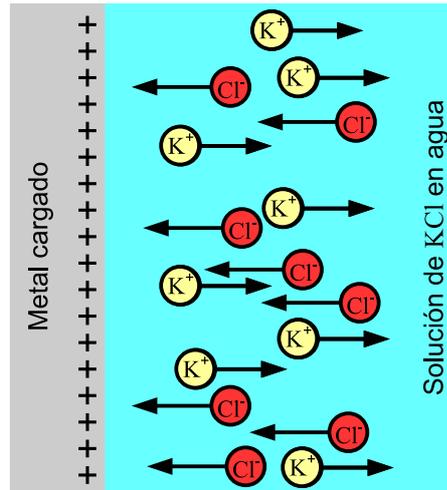


Figura 1.1: Cuando una superficie cargada se sumerge en un electrolito, las cargas móviles (o portadores) del electrolito se moverán para neutralizar la carga de dicha superficie. Si la superficie está cargada positivamente, los iones positivos serán repelidos por ella mientras que los negativos se verán atraídos. En la figura, las flechas indican el sentido de movimiento de los iones en el caso de una solución de KCl en agua.

Existe una competencia entre la energía electrostática, que mueve a los iones en un dirección definida, alejándolos o acercándolos a la superficie metálica, y la energía térmica, que tiende a difundirlos en todas las direcciones. Esta competencia determina la distribución de la carga en la capa doble. Conforme los iones del electrolito neutralizan la carga de la superficie metálica, la intensidad del campo eléctrico disminuye. Cuando el campo disminuye, la fuerza con la que los iones son atraídos o repelidos por la superficie cargada también se reduce y la agitación térmica va ganando peso en la competencia, lo que se traduce en una disminución de la concentración de iones negativos (contra-iones) y un aumento en el número de iones positivos (véase la figura 1.2). Cuando nos alejamos lo suficiente del metal, el campo eléctrico está totalmente apantallado y la densidad de carga es cero.

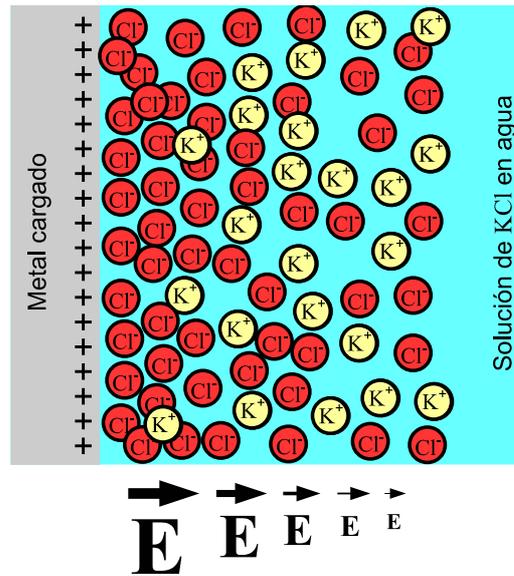


Figura 1.2: Los iones del electrolito apantallan al campo eléctrico creado por la carga positiva del metal. La densidad de carga negativa disminuye conforme nos alejamos del metal adentrándonos en el electrolito, mientras que la densidad de carga positiva aumenta. Lejos del metal ambas cargas se equilibran y la densidad de carga se anula.

### 1.2.1. Capa doble eléctrica en equilibrio

Vamos a hacer algunos cálculos sobre la situación planteada. Si queremos conocer el potencial eléctrico dentro del electrolito, debemos resolver la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (1.1)$$

donde  $\rho$  es la densidad de carga y  $\varepsilon$  la permitividad de medio, en este caso agua,  $\varepsilon = 7.1 \cdot 10^{-10}$  F/m, a temperatura ambiente (25°C). De acuerdo con lo comentado sobre la competencia entre las fluctuaciones térmicas y la fuerza electrostática, puede suponerse que las densidades de carga obedecen a una distribución de Boltzmann. De modo que podemos escribir las densidades de carga positiva y negativa como

$$\rho_+ = en_{0+} e^{-\frac{e\phi}{k_B T}} \quad (1.2)$$

$$\rho_- = -en_{0-} e^{\frac{e\phi}{k_B T}} \quad (1.3)$$

siendo  $n_{0+}$  y  $n_{0-}$ , respectivamente, el número de iones de potasio y cloro por unidad de volumen en un punto muy alejado de la interfase,  $e$  la

carga elemental,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Para un electrolito simétrico, como el KCl, se tiene que  $n_{0-} = n_{0+} = n_0$ , siendo  $n_0$  el número de iones de cada especie por unidad de volumen en el equilibrio, lejos del metal. Entonces, podemos escribir la ecuación de Poisson como:

$$\nabla^2 \phi = \frac{en_0}{\varepsilon} \left( e^{\frac{e\phi}{k_B T}} - e^{-\frac{e\phi}{k_B T}} \right) \quad (1.4)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Poisson-Boltzmann. Existen situaciones en las que esta ecuación puede simplificarse. Por ejemplo, la llamada aproximación de Debye-Hückel consiste en realizar un desarrollo en serie de las exponenciales y, suponiendo que la energía electrostática es menor que la energía térmica,  $\phi < k_B T/e$ , la ecuación 1.4 se convierte en

$$\nabla^2 \phi = \frac{2e^2 n_0}{\varepsilon k_B T} \phi \quad (1.5)$$

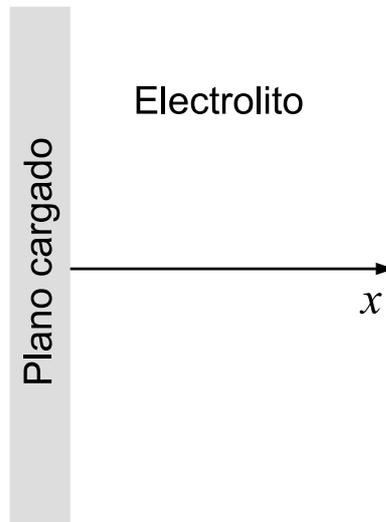


Figura 1.3: Para el caso de un plano cargado de extensión infinita, resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann es un problema unidimensional.

El caso que estamos tratando es un problema unidimensional (véase la figura 1.3), y su solución imponiendo que en la superficie ( $x = 0$ ) el potencial tiene un valor de  $\phi = \phi_0$ , y que muy lejos de dicha superficie ( $x \rightarrow \infty$ ) se anula,  $\phi = 0$ , es

$$\phi = \phi_0 e^{-\frac{x}{\lambda_D}} \quad (1.6)$$

donde  $\lambda_D$  es la longitud de Debye

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{2e^2 n_0}} \quad (1.7)$$

La solución para el potencial dada por la aproximación de Debye-Hückel indica que éste decae exponencialmente con la distancia al metal. En el caso que nos ocupa ahora, de una interfase plana, la solución analítica para la ecuación de Poisson-Boltzmann puede encontrarse sin usar esta aproximación. La ecuación a resolver es:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2en_0}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{e\phi}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

La solución para esta ecuación, imponiendo las mismas condiciones de contorno que se impusieron para encontrar la solución de la ecuación 1.5 es (Hunter (1993))

$$\tanh\left(\frac{e\phi}{4k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{e\phi_0}{4k_B T}\right) e^{-\frac{x}{\lambda_D}} \quad (1.9)$$

Puede comprobarse que cuando usamos la aproximación de Debye-Hückel, esta solución se convierte en 1.6.

En la figura 1.4 se muestran tanto el potencial eléctrico como la densidad de carga en función de la distancia en el caso particular de  $\phi_0 = 0.1$  V,  $T = 300$  K y  $n_0 = 2.05 \cdot 10^{23}$  m<sup>-3</sup>. Para  $x = \lambda_D$  el potencial ha caído en torno a un 70 %. En la parte inferior de la misma figura se muestra la densidad de carga.

La carga eléctrica por unidad de superficie,  $Q_S$ , que se almacena en la capa doble viene dada por

$$Q_S = \int_0^\infty \rho(x) dx = -\varepsilon \int_0^\infty \frac{d^2\phi}{dx^2} dx \quad (1.10)$$

Teniendo en cuenta que muy lejos de la superficie metálica,  $x \rightarrow \infty$ , el campo eléctrico se anula,  $d\phi/dx = 0$ , podemos escribir

$$Q_S = \varepsilon \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=0} \quad (1.11)$$

Resultando evidente que la carga acumulada en el electrolito es igual y de signo contrario a la carga superficial sobre el metal, que es  $\varepsilon E = -Q_S$ . Puede demostrarse que

$$\frac{d\phi}{dx} = -\sqrt{\frac{8n_0 k_B T}{\varepsilon}} \sinh\left(\frac{e\phi}{2k_B T}\right) \quad (1.12)$$

y por lo tanto

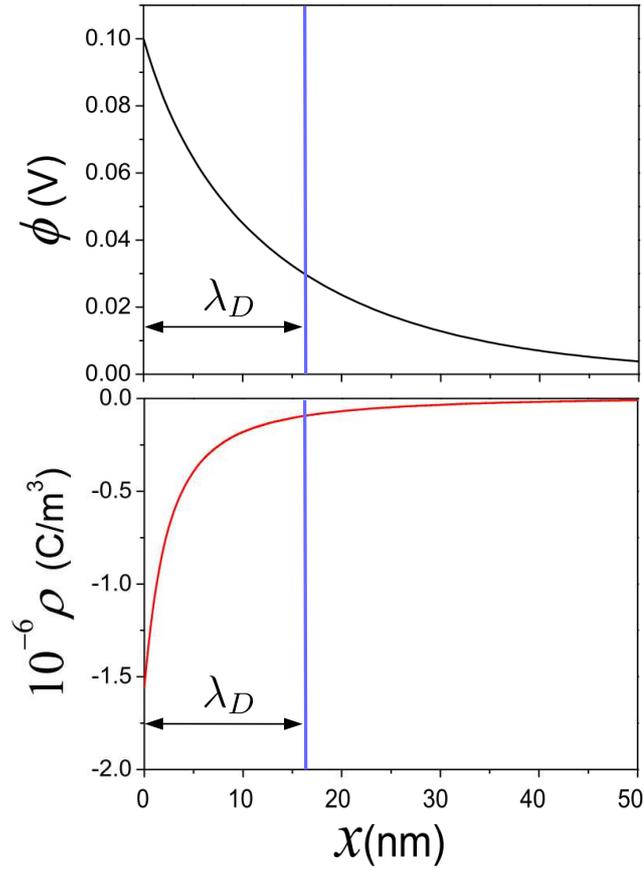


Figura 1.4: Potencial y densidad de carga en función de la distancia a la superficie cargada. El potencial en la superficie es  $\phi_0 = 0.1\text{V}$ . Para  $x = \lambda_D$  el potencial ha caído en torno a un 70 %.

$$Q_S = -\sqrt{8n_0\epsilon k_B T} \sinh\left(\frac{e\phi_0}{2k_B T}\right) \quad (1.13)$$

También podemos calcular la capacidad diferencial por unidad de superficie de la capa doble

$$C_{DL} = \left|\frac{dQ_S}{d\phi_0}\right| = \frac{\epsilon}{\lambda_D} \cosh\left(\frac{e\phi_0}{2k_B T}\right) \quad (1.14)$$

Si hacemos la aproximación de Debye-Hückel,  $\phi \leq k_B T/e$ , la capacidad se convierte en  $C_{DL} \approx \epsilon/\lambda_D$ . Para que se cumpla esta aproximación a 25°C debe ocurrir que  $\phi \leq 0.026\text{ V}$ . En los experimentos presentados en esta tesis, la caída de potencial a través de la capa doble es del orden de varias centésimas de voltio.

Veamos cómo podemos estimar el orden de magnitud del potencial en la superficie de las partículas metálicas usadas en los experimentos. Las partículas se someten a un campo eléctrico creado por electrodos separados una distancia de  $500 \mu\text{m}$ . El valor típico para el potencial aplicado a los electrodos es  $3.5 \text{ V}$  (valor eficaz). El campo eléctrico al que se someten las partículas se puede estimar como  $E = 3.5\text{V}/500\mu\text{m} = 7000 \text{ V/m}$ . Las partículas tienen una longitud aproximada de  $d = 6.5 \mu\text{m}$ , por lo que la diferencia de potencial entre los extremos de una partícula puede estimarse como  $E \cdot d \sim \Delta\phi = 0.046 \text{ V}$ . Supongamos que la partícula es una varilla metálica (véase la figura 1.5). El campo induce carga en la superficie de la varilla. Si la varilla está alineada con el campo, como se muestra en la figura, la mayor parte de la carga se acumulará en sus extremos. Por tanto, se formarán dos capas dobles, una en cada extremo de la varilla. Como en el interior de las partículas metálicas no varía el potencial, esa caída de potencial se produce en dos capas dobles, la caída de potencial en cada capa se puede estimar como  $\phi \approx 0.023 \text{ V}$ .

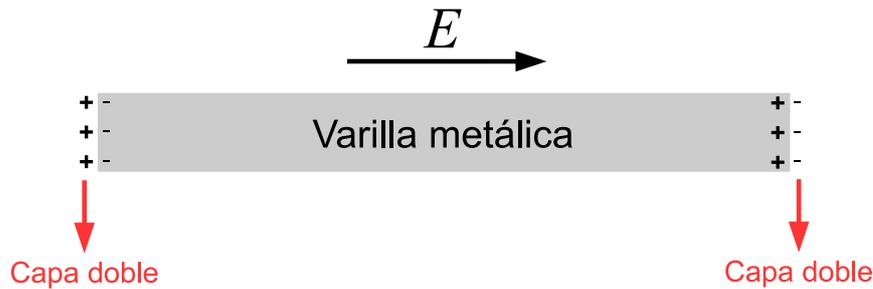


Figura 1.5: Si la varilla está alineada con el campo, la mayor parte de la carga se acumulará en sus extremos y se formarán dos capas dobles, una en cada extremo de la varilla.

Por lo tanto, en nuestros experimentos estamos en una situación en la que la energía electrostática es comparable a la energía térmica. Con el valor estimado para la caída de potencial en la capa doble podemos decir que la capacidad diferencial será aproximadamente  $C_{DL} = 1.1\epsilon/\lambda_D$ .

La capa doble es más compleja de lo que hemos considerado hasta el momento. Consta, al menos, de dos partes: la capa difusa, que es la que hemos descrito hasta ahora, y una capa compacta formada principalmente por los iones adsorbidos en la superficie del sólido, que se conoce como capa de Stern (Hunter (1993)). Un modelo más realista debería incluir la capa de Stern en los cálculos.

### 1.2.2. Polarización de la interfase metal-electrolito: partícula metálica en un campo alterno

Cuando una partícula metálica está inmersa en un electrolito y sujeta a la acción de un campo eléctrico alterno, la corriente eléctrica en el electrolito carga la capa doble que se forma en la interfase metal-electrolito. Por razones que se explican en la sección 1.4, es interesante para nosotros conocer el potencial debido a esta distribución de carga que se forma en torno a la partícula. Como veremos más adelante, si el espesor de la capa doble es pequeño en comparación con el tamaño de la partícula, el potencial en el electrolito viene dado por la ecuación de Laplace con una condición de contorno sobre la superficie de la partícula. Las condiciones de contorno que debe satisfacer el potencial son que muy lejos de la partícula el potencial eléctrico es el correspondiente al campo aplicado, y que en la interfase  $S$  de la partícula debe cumplirse que (véase la figura 1.6)

$$(\nabla\phi \cdot \mathbf{n})|_S = i\frac{\omega C_{DL}}{\sigma}(\phi|_S - \phi_0) \quad (1.15)$$

siendo  $\mathbf{n}$  el vector unitario normal a la superficie  $S$ ,  $C_{DL}$  la capacidad por unidad de superficie de la capa doble y  $\phi_0$  el potencial en el interior de la partícula metálica. La ecuación anterior puede interpretarse diciendo que la capa doble es un condensador y que la corriente eléctrica que llega del electrolito es la responsable de su carga. A continuación deduciremos esta condición para una dimensión, y en el caso particular de una interfase plana e infinita.

Consideremos el caso de dos electrodos infinitos y planos separados por una distancia  $L$  y entre los que se aplica una diferencia de potencial  $\Delta\phi = 2\phi_0 \cos(\omega t)$  para crear un campo eléctrico en la región entre los electrodos, que está ocupada por un electrolito simétrico de concentración  $n_0$  (véase la figura 1.7).

En este caso la diferencia de potencial entre los electrodos depende del tiempo y la concentración de iones en las proximidades de la capa doble que se forma en ellos también presentará dependencia temporal, dando lugar a una corriente eléctrica. Las ecuaciones a resolver para el caso de un electrolito simétrico son

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (1.16)$$

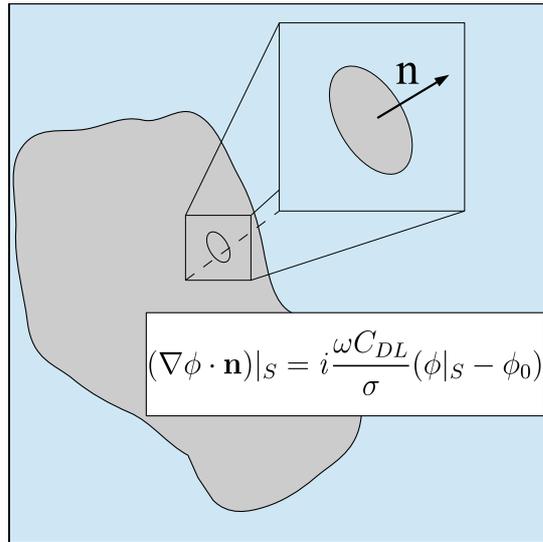


Figura 1.6: En la interfase de la partícula debe cumplirse la condición dada por la ecuación 1.15

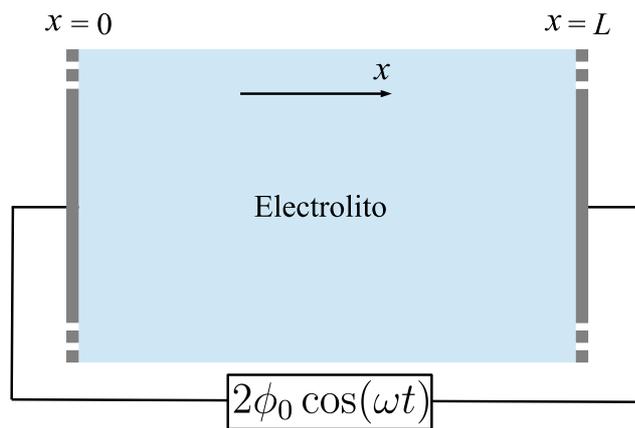


Figura 1.7: Dos electrodos infinitos y planos separados por una distancia  $L$  y entre los que se aplica una diferencia de potencial  $\Delta\phi = 2\phi_0 \cos(\omega t)$ .

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{\pm} = 0 \quad (1.17)$$

siendo  $\mathbf{J}_+$  y  $\mathbf{J}_-$  la densidad de flujo para los iones positivos y negativos respectivamente, dada por  $\mathbf{J}_{\pm} = \mp n_{\pm} \mu \nabla \phi - D \nabla n_{\pm} + n_{\pm} \mathbf{v}$ . El parámetro  $\mu$  es la movilidad de los iones y  $D$  su coeficiente de difusión. La movilidad y el coeficiente de difusión tienen el mismo valor para los iones positivos que para los negativos porque tratamos con un electrolito simétrico. El caso considerado se trata de un problema en una sola dimensión y por

lo tanto no se induce movimiento del fluido, es decir  $\mathbf{v} = 0$ . Definiendo  $n = (n_+ + n_-)/2$  y sabiendo que  $\rho = e(n_+ - n_-)$ , a partir de las ecuaciones anteriores se obtiene

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \nabla \cdot (2ne\mu \nabla \phi + D \nabla \rho) = 0 \quad (1.18)$$

Para potenciales pequeños  $n \approx n_0$  (González *et al.* (2000)) y usando la notación fasorial,  $\phi = \text{Re}[\tilde{\phi}e^{i\omega t}]$  y  $\rho = \text{Re}[\tilde{\rho}e^{i\omega t}]$ , podemos escribir

$$i\omega \tilde{\rho} - 2n_0e\mu \nabla^2 \tilde{\phi} - D \nabla^2 \tilde{\rho} = 0 \quad (1.19)$$

Si combinamos esta ecuación con la 1.16 y sabiendo que la conductividad es  $\sigma = 2n_0e\mu$ , obtenemos

$$\left( i\frac{\omega}{D} + \frac{\sigma}{\varepsilon D} \right) \tilde{\rho} - \nabla^2 \tilde{\rho} = 0 \quad (1.20)$$

En nuestro caso, al tratarse de un problema unidimensional en el que el potencial sólo depende de  $x$ , esta ecuación se convierte en

$$s^2 \tilde{\rho} - \frac{d^2 \tilde{\rho}}{dx^2} = 0 \quad (1.21)$$

siendo  $s = \sqrt{i\omega/D + \sigma/\varepsilon D}$ . Vamos a suponer que los electrodos están lo suficientemente separados para que sus cargas puedan ser apantalladas completamente por los iones del electrolito. En este caso existe una región electroneutra en la que las concentraciones iónicas alcanzan el valor de equilibrio,  $n_+ = n_- = n_0$ . Esta aproximación suele denominarse límite de capa doble eléctrica delgada. Analizamos las proximidades del electrodo colocado en  $x = 0$ . Bajo la aproximación de capa delgada,  $\rho = 0$  cuando  $x \gg \lambda_D$  (idealmente  $x \rightarrow \infty$ ) y la solución general para la ecuación 1.21 es

$$\tilde{\rho} = Ae^{-sx} \quad (1.22)$$

siendo  $A$  una constante de integración. Dentro de la capa doble la ecuación de Poisson se convierte en

$$\frac{d^2 \tilde{\phi}}{dx^2} = -\frac{Ae^{-sx}}{\varepsilon} \quad (1.23)$$

Suponemos que la superficie metálica es perfectamente polarizable para los potenciales aplicados, o sea, no hay corrientes de Faraday. En estas condiciones, la componente normal de la densidad de corriente eléctrica debe anularse en la superficie metálica,  $\sigma d\tilde{\phi}/dx + Dd\tilde{\rho}/dx = 0$  para  $x = 0$ , e imponiendo que  $\tilde{\phi} = \phi_0$  para  $x = 0$ , la solución general para el potencial es

$$\tilde{\phi}(x) = \frac{A}{s^2\varepsilon}[1 - e^{-sx}] + A\left[\frac{sD}{\sigma} - \frac{1}{s\varepsilon}\right]x + \phi_0 \quad (1.24)$$

y para el campo eléctrico

$$\tilde{E} = A\left[\frac{1}{\varepsilon s} - \frac{sD}{\sigma}\right] - \frac{A}{s\varepsilon}e^{-sx} \quad (1.25)$$

La solución dada por la ecuación 1.24 nos permite dividir el volumen del electrolito en dos regiones bien diferenciadas: una región cargada próxima al electrodo en la que el potencial varía rápidamente con la distancia (la capa difusa), y otra electroneutra en la que el potencial varía linealmente con la posición. Existen, entonces, dos escalas típicas para la variación del potencial eléctrico entre los electrodos (González *et al.* (2000)). Una escala viene definida a partir de la longitud de Debye, ya que  $|s|^{-1} \sim \lambda_D$ , que corresponde al interior de la capa difusa. La otra escala queda definida a partir de la distancia entre los electrodos. Para ver esto con mayor claridad, conviene reescribir las ecuaciones 1.24 y 1.25 como

$$\tilde{\phi} = \frac{A}{s^2\varepsilon}[1 - e^{-x'}] + AL\left[\frac{sD}{\sigma} - \frac{1}{s\varepsilon}\right]\chi + \phi_0 \quad (1.26)$$

y

$$\tilde{E} = A\left[\frac{1}{\varepsilon s} - \frac{sD}{\sigma}\right] - \frac{A}{s\varepsilon}e^{-x'} \quad (1.27)$$

siendo  $x' = sx$  y  $\chi = x/L$ . Consideremos la región que se encuentra fuera de la capa difusa pero todavía muy lejos del electrodo de la derecha, es decir, el comienzo de la región electroneutra. En dicha zona  $x' \gg 1$  pero  $\chi \ll 1$  (a efectos prácticos  $\chi = 0$ ) y las ecuaciones anteriores se convierten en:

$$\tilde{\phi}|_{x' \gg 1, \chi=0} = \frac{A}{s^2\varepsilon} + \phi_0 \quad (1.28)$$

y

$$\left.\frac{d\tilde{\phi}}{dx}\right|_{x' \gg 1, \chi=0} = A\left[\frac{sD}{\sigma} - \frac{1}{\varepsilon s}\right] \quad (1.29)$$

Despejando la constante  $A$  de ambas ecuaciones e igualando podemos escribir

$$\left.\frac{d\tilde{\phi}}{dx}\right|_{x' \gg 1, \chi=0} = i\frac{\omega\varepsilon s}{\sigma}(\tilde{\phi}|_{x' \gg 1, \chi=0} - \phi_0) \quad (1.30)$$

Para frecuencias suficientemente bajas  $\omega \ll \sigma/\varepsilon$ , la capa doble está en cuasi-equilibrio y la ecuación anterior se convierte en

$$\left. \frac{d\tilde{\phi}}{dx} \right|_{x' \gg 1, \chi=0} = i \frac{\omega \varepsilon}{\sigma \lambda_D} (\tilde{\phi}|_{x' \gg 1, \chi=0} - \phi_0) = i \frac{\omega C_{DL}}{\sigma} (\tilde{\phi}|_{x' \gg 1, \chi=0} - \phi_0) \quad (1.31)$$

ya que la longitud de Debye es  $\lambda_D = \sqrt{\varepsilon D/\sigma}$  y la capacidad por unidad de superficie de la capa doble, bajo la aproximación de Debye-Hückel, es  $C_{DL} = \varepsilon/\lambda_D$ . Vemos que en esta aproximación de cuasi-equilibrio aparecen propiedades de la capa doble estática, tales como la longitud de Debye o la capacidad  $C_{DL}$ . La ecuación 1.31 nos indica la condición que debe satisfacer el potencial eléctrico en el electrolito cuando estamos muy cerca de la superficie de los electrodos y en condiciones de cuasi-equilibrio. Esta condición sólo tiene sentido en la aproximación de capa doble delgada. Para problemas bidimensionales y tridimensionales, esta condición de contorno puede generalizarse escribiendo la ecuación 1.15. Esto es así porque desde el punto de vista local, cuando estamos muy próximos a la superficie, la interfase metal-electrolito puede aproximarse por un plano en el que podemos aplicar dicha ecuación.

### 1.3. Velocidad electroosmótica inducida sobre una superficie conductora y perfectamente polarizable

Como se analizó en la sección anterior, la acumulación de iones en la interfase conductor-electrolito da lugar a una capa doble eléctrica. La acción del campo eléctrico sobre las cargas que el propio campo induce en la capa doble genera un flujo de fluido que es conocido como electroosmosis por carga inducida (ICEO) (Bazant & Squires (2004)). Cuando la capa doble es delgada las fuerzas eléctricas están concentradas en una región pequeña y, por lo tanto, el campo de velocidades en el seno del líquido se puede calcular a partir de las ecuaciones de Navier-Stokes con un término de fuerzas de volumen nulo. Sin embargo, como las fuerzas eléctricas generan un movimiento del fluido en la interfase conductor-electrolito, las ecuaciones de Navier-Stokes se resuelven en el seno del líquido con una condición de contorno de velocidad de deslizamiento sobre dicha interfase. En esta sección se va a encontrar la expresión general para obtener esta velocidad de deslizamiento, conocida habitualmente como velocidad electromófica (Ramos *et al.* (1999); González *et al.* (2000)).

Consideremos, como en la sección anterior, una interfase metal-electrolito sometida a un potencial alterno. Si la frecuencia del potencial alterno es más pequeña que la frecuencia de la relajación de la carga ( $\omega \ll \sigma/\varepsilon$ ), el electrolito se encontrará en situación de cuasiequilibrio y los iones seguirán la distribución de Boltzmann de equilibrio. Rubinstein & Zaltzman (2001) analizan matemáticamente las condiciones para estar en el estado de cuasi-equilibrio. Para condiciones de cuasi-equilibrio la densidad de carga en la capa doble es:

$$\rho = e \sum_i n_i z_i e^{-\frac{z_i e}{k_B T}(\phi - \Phi)} \quad (1.32)$$

donde  $\Phi$  es el potencial eléctrico fuera de la capa doble,  $n_i$  la densidad de iones de la especie  $i$  y  $z_i$  su valencia. La acción del campo eléctrico sobre esta carga inducida genera un campo de velocidades que es solución de las ecuaciones de Stokes con un término de fuerzas de origen eléctrico. Las ecuaciones son las de Stokes porque la capa doble es muy delgada con lo que el número de Reynolds es muy pequeño. Tomando un sistema de coordenadas donde  $x$  es la coordenada tangente a la interfase e  $y$  la coordenada perpendicular, las ecuaciones de Stokes en la capa difusa resultan:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (1.33)$$

$$\eta \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial p}{\partial x} + \rho E_x = 0 \quad (1.34)$$

$$\eta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial p}{\partial y} + \rho E_y = 0 \quad (1.35)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del líquido,  $u$  y  $v$  son, respectivamente, las componentes de la velocidad tangencial y normal a la interfase, y  $p$  es la presión hidrostática. Sobre el metal la velocidad es cero y, junto con la condición de capa doble delgada, se tiene que la velocidad normal es despreciable en toda la capa y que las derivadas en la dirección normal son más importantes que en la dirección tangencial (como es común en la capa límite de fluidos viscosos). Las ecuaciones quedan (González *et al.* (2000)):

$$\eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{\partial p}{\partial x} + \rho E_x = 0 \quad (1.36)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial y} + \rho E_y = 0 \quad (1.37)$$

La ecuación 1.37 se puede integrar para escribir la presión total como el valor de la presión hidrostática lejos de la capa doble ( $p = p_0$  para  $y \rightarrow \infty$ ) más la contribución del campo eléctrico:

$$p = p_0 + \int_{\infty}^y \rho E_y dy = p_0 - \int_{\infty}^y \rho d\phi \quad (1.38)$$

donde se ha usado que para capa doble delgada  $E_y = -\partial\phi/\partial y \approx -d\phi/dy$ . La integral puede evaluarse teniendo en cuenta que la densidad de carga está dada por la ecuación 1.32:

$$p = p_0 - \int_{\infty}^y e \sum_i n_i z_i e^{-\frac{z_i e}{k_B T}(\phi - \Phi)} d\phi = p_0 + k_B T \sum_i n_i \left( e^{-\frac{z_i e}{k_B T}(\phi - \Phi)} - 1 \right) \quad (1.39)$$

De aquí podemos calcular el término  $\partial p/\partial x$  que aparece en la ecuación 1.36:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = - \sum_i e n_i z_i e^{-\frac{z_i e}{k_B T}(\phi - \Phi)} \frac{\partial(\phi - \Phi)}{\partial x} = -\rho \frac{\partial(\phi - \Phi)}{\partial x} \quad (1.40)$$

Y sustituyendo en la ecuación 1.36:

$$\eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \rho E_x^{ext} = 0 \quad (1.41)$$

donde se ha definido la componente tangencial del campo eléctrico exterior a la capa doble como  $E_x^{ext} = -\partial\Phi/\partial x$ . La ecuación 1.41 es idéntica a la que se obtiene en el caso de la electroosmosis sobre una superficie dieléctrica con una densidad de carga dada (Hunter (1993)). Tanto en ese caso como en el actual, la velocidad electrosmótica se obtiene teniendo en cuenta que  $\rho = -\varepsilon \partial^2 \phi / \partial y^2$  e integrando dos veces la ecuación 1.41. Integrando una vez:

$$\eta \int_y^{\infty} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} dy = E_x^{ext} \int_y^{\infty} \varepsilon \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} dy \quad (1.42)$$

resulta en:

$$\eta \frac{\partial u}{\partial y} = \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial y} E_x^{ext} \quad (1.43)$$

donde se ha usado que el esfuerzo viscoso y el campo eléctrico son cero lejos de la interfase ( $\eta \partial u / \partial y = 0$  y  $\partial \phi / \partial y = 0$  cuando  $y \rightarrow \infty$ ). Integrando otra vez:

$$\eta \int_0^\infty \frac{\partial u}{\partial y} dy = E_x^{ext} \int_0^\infty \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial y} dy \quad (1.44)$$

ahora se impone que la velocidad sea cero sobre la interfase ( $u = 0$  en  $y = 0$ ) y la buscada velocidad electroosmótica lejos de la superficie ( $u = u_{eo}$  para  $y \rightarrow \infty$ ). Para el potencial se impone que el potencial en  $y = 0$  sea el del conductor ( $V$ ), y el potencial lejos de la interfase es el del líquido ( $\Phi$  para  $y \rightarrow \infty$ ).

$$u_{eo} = \frac{\varepsilon}{\eta} (\Phi - V) E_x^{ext} \quad (1.45)$$

Identificando el salto de potencial en la capa doble ( $\Phi - V$ ) con el potencial zeta  $\zeta$ , la expresión (1.46) se corresponde con la conocida ecuación de Helmholtz-Smoluchowski para la velocidad electroosmótica (Hunter (1993)). Teniendo en cuenta que el potencial en el metal  $V$  es homogéneo y, por tanto, su derivada es cero, la ecuación 1.46 puede escribirse como:

$$u_{eo} = -\frac{\varepsilon}{2\eta} \frac{\partial (\Phi - V)^2}{\partial x} \quad (1.46)$$

En el caso que se apliquen potenciales alternos de frecuencia  $\omega$ , el campo de velocidades que se obtiene bajo la aproximación lineal tiene una parte continua y otra oscilatoria en el tiempo de frecuencia angular  $2\omega$ . Estamos interesados en el promedio temporal de la velocidad electroosmótica (parte continua). Usando fasores, este promedio temporal de la velocidad electroosmótica puede escribirse como:

$$\langle u_{eo} \rangle = -\frac{\varepsilon}{4\eta} \frac{\partial}{\partial x} [(\tilde{\Phi} - \tilde{V})(\tilde{\Phi} - \tilde{V})^*] \quad (1.47)$$

donde  $\tilde{\Phi}$  y  $\tilde{V}$  están dados, respectivamente, por  $\Phi = \text{Re}[\tilde{\Phi}e^{i\omega t}]$  y  $V = \text{Re}[\tilde{V}e^{i\omega t}]$ .

## 1.4. Electrorrotación y electroorientación de partículas metálicas

En los experimentos que se llevaron a cabo durante esta tesis, las partículas metálicas se hallaban inmersas en una solución electrolítica de cloruro potásico (KCl) en agua. Aunque para cada experimento presentado en esta tesis se realiza un estudio teórico detallado, aquí tratamos algunas ideas básicas generales aplicables a todos los casos. Pese a que existen otras técnicas basadas en el uso de campos eléctricos para manipular partículas metálicas, nos centramos en la electrorrotación y la electroorientación. Al aplicar un campo eléctrico para hacer rotar a una partícula

metálica inmersa en un electrolito se encuentra que al movimiento de rotación de la partícula contribuyen dos efectos bien diferenciados: un par de fuerzas eléctrico que actúa directamente sobre la partícula (incluida su capa doble) y un par de fuerzas hidrodinámico debido al flujo electrosmótico generado alrededor de la partícula. Esto es, aparte del par eléctrico, el campo eléctrico actúa sobre las cargas del líquido poniendo a éste en movimiento y este a su vez mueve a la partícula mediante la fricción viscosa. Como se analizó en la sección anterior, para capa doble delgada el campo de velocidades inducido por las fuerzas eléctricas es solución de la ecuación de Stokes con condición de contorno de velocidad de deslizamiento sobre la superficie de la partícula. En esta situación es conveniente descomponer el campo de velocidades total como suma del campo originado por la velocidad de deslizamiento más el campo de velocidades que se genera por la rotación de la partícula. De esta manera, el equilibrio de par de fuerzas sobre el sistema puede ser escrito como:

$$\vec{\mathbf{M}} \cdot \boldsymbol{\Omega} = \mathbf{p} \times \mathbf{E} + \int_{\mathbf{S}} (\mathbf{r} \times \vec{\mathbf{T}}_{\mathbf{H}}) \cdot d\mathbf{S} \quad (1.48)$$

siendo  $S$  una superficie que engloba a la partícula con su capa doble. En el primer miembro se tiene el par de fuerzas viscoso (proporcional a la velocidad angular) que tiende a frenar la partícula. El primer término de la derecha es el par eléctrico que, para una partícula en el seno de un campo eléctrico homogéneo, puede expresarse en función del dipolo en el sistema. Este dipolo es el que ve un observador exterior a la partícula y, por tanto, incluye tanto las cargas en el metal como las cargas en la capa difusa. El segundo término de la derecha es el par hidrodinámico que actúa sobre la partícula cuando existe una velocidad de deslizamiento (velocidad electrosmótica en nuestro caso). Puede verse como el par de fuerzas que hay que aplicar a la partícula para que no gire si existe sobre su superficie un campo de velocidades tangenciales dado. La ecuación 1.48 es válida para una partícula pequeña, en la que se pueda despreciar la inercia, y con la suficiente simetría para que no exista interacción entre traslación y rotación (como sí se tiene en el caso de partículas quirales).

La electrorotación es la rotación de partículas cuando están sujetas a la acción de un campo eléctrico rotatorio, y la electroorientación es la orientación de las partículas cuando están sujetas a la acción de un campo eléctrico de una determinada dirección. En ambos casos se produce rotación de la partícula: en electrorotación se alcanza un estado estacionario de velocidad angular constante en el tiempo, mientras que la electroorientación es un fenómeno transitorio y la partícula rota hasta que se alinea con el campo. Sin embargo, aunque la electroorientación sea un fenómeno transitorio, la velocidad angular instantánea se obtiene

por la ecuación 1.48, ya que despreciamos la inercia tanto de la partícula como del fluido.

### 1.4.1. Rotación debida al dipolo inducido en la partícula

Cuando sobre una partícula metálica que se encuentra inmersa en un electrolito actúa un campo eléctrico, dicha partícula se polariza y se induce un dipolo en la misma. En esta situación, el potencial eléctrico será la suma del potencial del campo eléctrico impuesto y el potencial creado por la distribución de carga inducida (dipolo). Este dipolo es el que ve un observador exterior a la partícula y, por tanto, incluye tanto las cargas en el metal como las cargas en la capa difusa. Un campo eléctrico uniforme  $\mathbf{E}$  que actúa sobre un dipolo puntual  $\mathbf{p}$  ejerce un par de fuerzas sobre dicho dipolo que viene dado por  $\mathbf{T}_e = \mathbf{p} \times \mathbf{E}$ . En el caso de un campo eléctrico alterno, que en forma fasorial puede escribirse como  $\mathbf{E} = \text{Re} [\tilde{\mathbf{E}}_0 e^{i\omega t}]$ , actuando sobre un dipolo  $\mathbf{p} = \text{Re} [\tilde{\mathbf{p}}_0 e^{i\omega t}]$ , debe considerarse el promedio temporal del par eléctrico. El promedio temporal del producto de dos funciones armónicas de la misma frecuencia se calcula como (Jones (1995)):

$$\mathbf{T}_e = \frac{1}{2} \text{Re} [\tilde{\mathbf{p}}_0 \times \tilde{\mathbf{E}}_0^*] \quad (1.49)$$

donde \* significa complejo conjugado. Este par hará que las partículas roten o se orienten, según el tipo de campo al que estén sujetas. Para conocer el par de fuerzas que un campo eléctrico ejerce sobre una partícula, debemos conocer el dipolo que dicho campo induce en la partícula y aplicar 1.49. Este cálculo es válido cuando la escala espacial de variación del campo eléctrico es mucho mayor que el tamaño de la partícula porque de no ser así habría que tener en cuenta multipolos de orden superior. El problema de encontrar el momento dipolar inducido en una partícula metálica, inmersa en un electrolito, cuando se polariza mediante la aplicación de un campo eléctrico alterno se tratará en detalle en cada capítulo, específicamente para cada situación. Para conocer el dipolo inducido en la partícula metálica es necesario conocer el mecanismo de polarización. Este mecanismo, como se mostrará en los siguientes capítulos, es la acumulación de carga eléctrica en la interfase metal-electrolito, que da lugar a la formación de la capa doble. En las situaciones que se presentan en esta tesis, el procedimiento que se ha llevado a cabo para calcular el dipolo consta de los siguientes pasos (véase la figura 1.8):

1. Para encontrar el potencial creado por la partícula metálica debemos resolver la ecuación de Laplace,  $\nabla^2 \phi = 0$ , en la región exterior a la

partícula. El potencial debe satisfacer la condición dada por la ecuación 1.15 en la superficie de la partícula y debe coincidir con el potencial debido al campo eléctrico aplicado cuando nos alejamos mucho de la partícula.

2. Una vez que hemos hallado el potencial encontramos el término dipolar. Para ello, tenemos en cuenta que el potencial puede escribirse como

$$\phi = \phi_{ext} + \phi' = \phi_{ext} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A_l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta) \quad (1.50)$$

siendo  $\phi_{ext}$  el potencial debido al campo eléctrico aplicado y  $\phi'$  el potencial que crea la partícula metálica. Podemos encontrar el término dipolar del desarrollo multipolar proyectando la solución sobre el polinomio de Legendre de orden 1

$$A_1 = \frac{3}{4\pi} \int_S \phi' P_1(\cos \theta) dS \quad (1.51)$$

donde la integral se realiza sobre una superficie esférica que engloba a la partícula. El momento dipolar efectivo será  $p = 4\pi\epsilon A_1$ , siendo  $\epsilon$  la permitividad del electrolito.

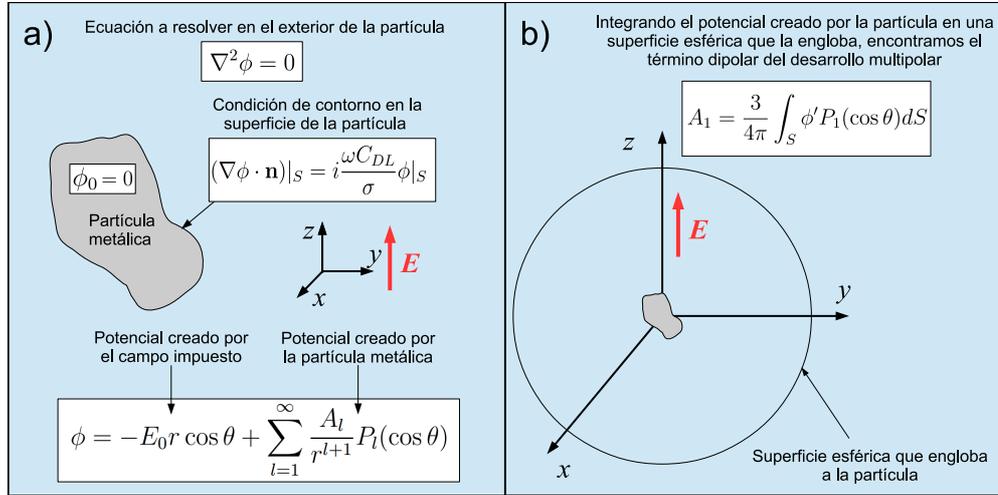


Figura 1.8: a) Para calcular el momento dipolar inducido en la partícula metálica debe resolverse la ecuación de Laplace en el electrolito. Esta solución debe cumplir la condición 1.15 en la superficie de la partícula. b) Cuando tenemos la solución para el potencial, podemos obtener el término dipolar del desarrollo proyectando el potencial creado por la partícula sobre el polinomio de Legendre de orden 1 (véase la sección 3.1).

Si vemos la capa doble como un condensador de capacidad  $C_{DL}$ , podemos visualizar el sistema partícula-electrolito modelándolo mediante un circuito RC (Morgan & Green (2003)), donde  $R$  se corresponde con la resistencia en el electrolito. Con este modelo se obtiene un tiempo característico para el proceso de carga de la capa doble que viene dado por  $\tau = RC_{DL} \sim aC_{DL}/\sigma$ , siendo  $a$  una distancia que caracteriza el tamaño de la partícula, por ejemplo el radio en el caso de una esfera. A partir del tiempo de carga podemos definir una frecuencia característica,  $\omega_{RC} = \sigma/aC_{DL}$ . Si imponemos un campo eléctrico alterno, de frecuencia angular  $\omega$ , cuyo período  $T = 2\pi/\omega$  sea muy inferior al tiempo de carga  $\tau$  ( $\omega \gg \omega_{RC}$ ), al condensador no le dará tiempo de cargarse y no se formará capa doble en torno a la partícula. La partícula se comporta como un conductor perfecto y las líneas de campo eléctrico intersectan perpendicularmente la superficie de la partícula (véase la figura 1.9 b)). En este caso, el dipolo que se observa es el de un conductor perfecto en un medio dieléctrico. Cuando el período es muy grande en comparación con  $\tau$  ( $\omega \ll \omega_{RC}$ ), la capa doble tiene tiempo suficiente para cargarse. La componente de la densidad de corriente normal a la superficie de la partícula es cero y las líneas de campo rodean a la partícula (véase la figura 1.9 a)). Podemos observar que en la ecuación 1.30, cuando  $\omega \rightarrow 0$ , la condición de contorno en la superficie de la partícula se convierte en  $(\nabla\Phi \cdot \mathbf{n})|_S = 0$ . En este caso, el dipolo que se observa es el de un dieléctrico perfecto.

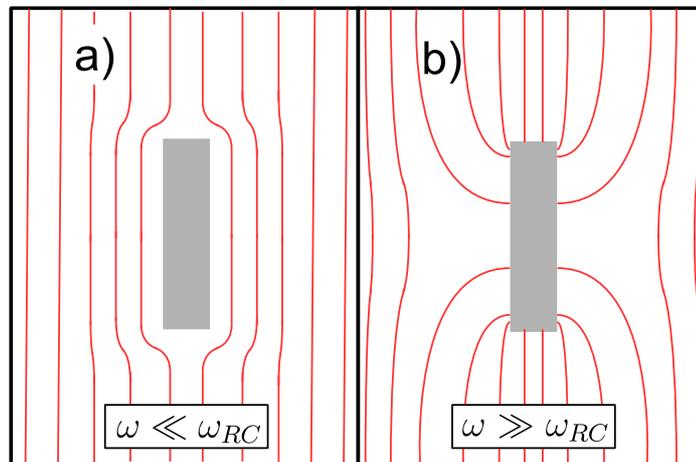


Figura 1.9: a) Cuando  $\omega \ll \omega_{RC}$  la capa doble está cargada y las líneas de campo rodean a la partícula. b) Cuando  $\omega \gg \omega_{RC}$  la capa doble no se carga y las líneas de campo intersectan perpendicularmente la superficie de la partícula.

### 1.4.2. Rotación debida al flujo electroosmótico: ICEO

Como se describió en la sección 1.3, los flujos ICEO aparecen para valores bajos de la frecuencia del campo aplicado, la componente del campo eléctrico tangente a la superficie de la partícula ejerce una fuerza sobre la carga de la capa doble que se traduce en un flujo de fluido tangencial a la superficie de la partícula (Ramos (2011)). A este fenómeno se le conoce como flujo electroosmótico por carga inducida o por sus siglas en inglés ICEO (*Induced Charge Electro-Osmosis*). La figura 1.10 es una representación de las fuerzas que actúan sobre la carga de la capa doble que se forma sobre una esfera. Se representa cómo la componente tangencial del campo actúa sobre las cargas en la interfase metal-electrolito, dando lugar a un movimiento de fluido en las proximidades de la esfera. La velocidad del fluido en la superficie de un metal viene dada por la ecuación 1.46 (González *et al.* (2000)).

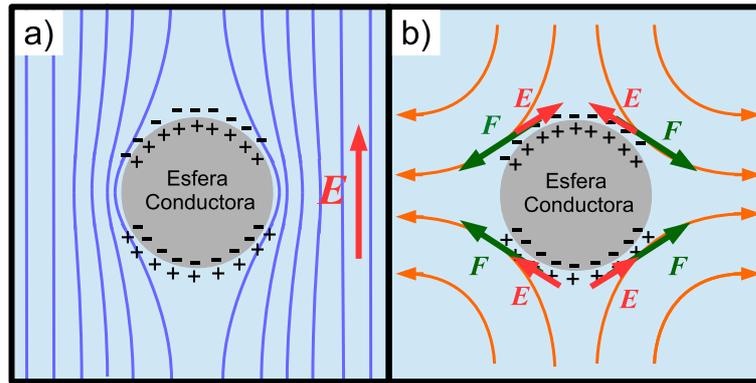


Figura 1.10: a) Esquemáticamente se representan, en color azul, las líneas de campo en torno a la esfera y la carga en la capa doble alrededor de la esfera. b) El campo eléctrico (en rojo) tiene una componente tangencial a la superficie de la esfera. La componente tangencial ejerce una fuerza (en verde) sobre la carga de la capa doble que se traduce en un movimiento de fluido (en naranja) en las proximidades de la esfera.

$$\mathbf{v}_s = -(\varepsilon/2\eta)\text{Re}[\phi_s \nabla_s \phi_s^*] \quad (1.52)$$

siendo  $\phi_s$  y  $\nabla_s$  respectivamente, el potencial justo fuera de la capa doble de la superficie metálica y el operador gradiente superficial, y  $\eta$  la viscosidad del líquido. En los siguientes capítulos veremos cómo la ICEO puede inducir rotación de la partícula metálica. Por tanto, al estudiar la electroorientación y la electrorotación debemos tener en cuenta la influencia

de la ICEO. Por ejemplo, en los experimentos con varillas de plata cuyos resultados se presentan en el capítulo 4, la ICEO es la responsable de la orientación a frecuencias bajas. Para ver la influencia de la ICEO debemos obtener la velocidad electroosmótica sobre la partícula para luego calcular la rotación debida a los esfuerzos hidrodinámicos, esto es, encontrar el segundo sumando que aparece en la ecuación 1.48. Existe carga inducida apreciable en la capa doble si el período de la señal es mayor o del orden del tiempo de carga ( $\tau = 1/\omega_{RC}$ ) y, por tanto, los efectos de la ICEO serán significativos para  $\omega \leq \omega_{RC}$ .



## Capítulo 2

# Electrorrotación de microesferas de titanio: Teoría y experimentos

En este capítulo presentaremos los resultados de los experimentos de electrorrotación que se hicieron usando microesferas metálicas de titanio. Los resultados de estos experimentos han sido publicados (Arcenegui *et al.* (2013a)). Previamente a estos experimentos, ya se habían realizado medidas, tanto de electrorrotación como de dielectroforesis (DEP), con esferas de látex recubiertas de oro rugoso (Ren *et al.* (2011); García-Sánchez *et al.* (2012)) pero nunca con esferas completamente metálicas. Veremos cómo los resultados experimentales pueden explicarse a partir de la polarización de la interfase metal-líquido. Esto nos permitirá estudiar el mecanismo de polarización de las partículas a partir de los espectros de electrorrotación. Veremos que el espectro de rotación de las esferas está directamente relacionado con la parte imaginaria de la polarizabilidad. La parte real de la polarizabilidad está, a su vez, directamente relacionada con la dielectroforesis. Ambas se relacionan entre sí a través de las relaciones de Kramers-Kronig (Jackson (1999)). Se intentaron hacer experimentos de DEP pero las partículas eran demasiado pesadas (la densidad del titanio es aproximadamente 4.5 veces mayor que la densidad del agua) y la fuerza de fricción con la pared muy grande comparada con la debida a la dielectroforesis. Todo esto hacía que el desplazamiento de las mismas fuese errático. Este hecho es consistente con las predicciones teóricas relativas a la fricción viscosa cerca de una pared. Según la teoría, cuando una esfera rota en contacto con una pared y de forma que el eje de giro es perpendicular a la pared, el par de fuerzas viscoso que actúa sobre la esfera es finito. Sin embargo, la fricción viscosa cuando la esfera se traslada paralelamente a la pared diverge logarítmicamente conforme nos acercamos a la misma (Goldman *et al.* (1967)). Experimentos

tos de DEP sí se llevaron a cabo con las partículas de látex recubiertas de oro (Ren *et al.* (2011)). Pensamos que la fricción con la pared no era tan grande debido a que la altura de equilibrio sobre ésta era mayor, ya sea debido a que su densidad es aproximadamente igual a la del agua o a la rugosidad en su superficie. Los espectros de electrorrotación que obtuvimos con las esferas de Ti son similares a los que se obtuvieron con las partículas de látex con recubrimiento metálico (Ren *et al.* (2011); García-Sánchez *et al.* (2012)). Estudiaremos la posible influencia del flujo electroosmótico en el espectro de rotación, un fenómeno presente a bajas frecuencias, y concluiremos que dicha influencia es nula para el caso de esferas metálicas. No ocurre así con partículas dieléctricas cargadas (Grosse & Shilov (1996)), ni, como veremos más adelante, con partículas metálicas no esféricas.

## 2.1. Análisis teórico del problema

Consideremos una esfera conductora de radio  $a$  inmersa en un electrolito y sujeta a un campo eléctrico alterno, que en forma fasorial puede escribirse como  $\tilde{\mathbf{E}} = \tilde{\mathbf{E}}_0 e^{i\omega t}$ . En la esfera se induce un dipolo que puede ser escrito como:

$$\mathbf{p}(t) = 4\pi\epsilon a^3 \text{Re}[K(\omega)\tilde{\mathbf{E}}] = 4\pi\epsilon a^3 \text{Re}[K(\omega)\tilde{\mathbf{E}}_0 e^{i\omega t}] \quad (2.1)$$

donde  $K(\omega)$  es el llamado factor de Clausius-Mossotti (CM) en la literatura sobre dielectroforesis. Un campo eléctrico rotando en el plano  $XY$  con amplitud  $E_0$  puede escribirse como  $\tilde{\mathbf{E}}_0 = E_0(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y)$  y el fasor dipolo inducido será  $\tilde{\mathbf{p}}_0 = 4\pi\epsilon a^3 K(\omega)E_0(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y)$ . Nosotros queremos saber cuál es el promedio temporal del par de fuerzas eléctrico que actúa sobre el dipolo. Éste viene dado por (véase el capítulo 1, sección 1.4).

$$\mathbf{T}_e = \frac{1}{2} \text{Re} [\tilde{\mathbf{p}}_0 \times \tilde{\mathbf{E}}_0^*] \quad (2.2)$$

En el caso de un campo rotante:

$$\mathbf{T}_e = -4\pi\epsilon a^3 E_0^2 \text{Im}[K] \mathbf{e}_z \quad (2.3)$$

Cuando una esfera rota en el seno de un fluido, sobre la esfera actúa la fricción viscosa y se ejerce un par de fuerzas viscoso sobre la misma que, a bajo número de Reynolds, viene dado por:

$$\mathbf{T}_v = -8\pi\eta a^3 \Omega \mathbf{e}_z \quad (2.4)$$

siendo  $\Omega$  la velocidad angular de la esfera. En el equilibrio dinámico, el par viscoso que ejerce el líquido sobre la esfera se iguala al par eléctrico, es decir:

$$\mathbf{T}_v + \mathbf{T}_e = 0 \quad (2.5)$$

y por lo tanto la velocidad angular será:

$$\Omega = -\frac{\epsilon E_0^2 \text{Im}[K]}{2\eta} \quad (2.6)$$

Vemos que teniendo el factor CM podemos conocer la velocidad angular. Para una esfera conductora inmersa en un electrolito y sujeta a un campo eléctrico alterno y uniforme de frecuencia  $\omega$ ,  $K(\omega)$  puede calcularse como se explica a continuación.

### 2.1.1. El problema eléctrico

El problema consiste en encontrar la relación entre el dipolo inducido en la esfera y el campo aplicado. En el capítulo 1 explicamos que cuando en una superficie metálica, que se halla inmersa en un electrolito, aparece carga libre, dicha carga atrae iones del electrolito, de signo opuesto, que tienden a apantallarla y se forma la capa doble en la interfase metal-electrolito. Lejos de la interfase, fuera de la capa doble, no hay carga libre y se satisface la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2.7)$$

El potencial fuera de la esfera se puede escribir como suma del potencial creado por el campo eléctrico uniforme y el creado por el dipolo inducido:

$$\phi = -E_0 r \cos \theta + \frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon r^2} \quad (2.8)$$

donde  $r$  es la distancia medida desde el centro de la partícula y  $\theta$  es el ángulo entre campo aplicado y el vector de posición (véase la figura 2.1).

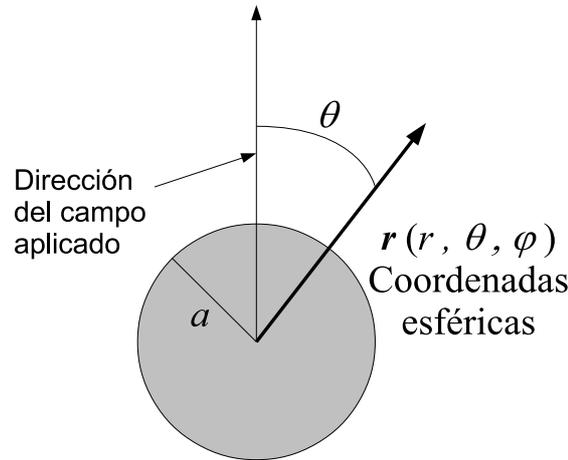


Figura 2.1: Para resolver el problema usaremos como referencia la dirección del campo aplicado y mediremos el ángulo  $\theta$  a partir de esta dirección. La distancia  $r$  se mide desde el centro de la esfera

La condición de contorno en la interfase ( $r = a$ ) determina el valor del dipolo  $p$ . El campo eléctrico aplicado induce una caída de potencial en la capa doble que, bajo la aproximación de capa doble delgada, satisface la condición de contorno (véase el capítulo 1, ecuación 1.15):

$$\frac{\sigma}{i\omega C_{DL}} \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r=a} = \phi|_{r=a} - V = \phi|_{r=a} \quad (2.9)$$

donde  $C_{DL}$  es la capacidad por unidad de superficie de la capa doble y  $V = 0$  es el potencial en el interior de la partícula metálica. Esta ecuación muestra que la corriente llegando a la interfase carga la capa doble. El potencial  $V = 0$  implica que la carga total en la esfera es nula (condición de conductor aislado). La aproximación de Debye-Huckel nos da un valor para la capacidad de la capa doble  $C_{DL} = \varepsilon/\lambda_D$  (véase el capítulo 1), donde  $\lambda_D$  es la longitud de Debye. Sin embargo, como veremos más adelante, los resultados experimentales se ajustan mejor si modelamos la impedancia de la capa doble mediante un “Constant-Phase-Element” (CPE) que si usamos el modelo de Debye-Huckel. Por ello, conviene escribir la condición de contorno de forma más general usando una impedancia  $Z_{DL}$ :

$$\sigma Z_{DL} \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r=a} = \phi|_{r=a} \quad (2.10)$$

Combinando las ecuaciones 2.8 y 2.10 podemos obtener el factor CM:

$$K = \frac{p}{4\pi\varepsilon a^3 E_0} = \frac{1 - Z_{DL}\sigma/a}{1 + 2Z_{DL}\sigma/a} \quad (2.11)$$

En el caso de una interfase titanio-electrolito, se forma una capa de pasivación protectora en la interfase. Esta capa tiene un espesor de unos pocos nanómetros y consiste mayormente en dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) (Pan *et al.* (1996)). Por tanto, en lugar de como un condensador ideal de impedancia  $Z_{DL} = 1/i\omega C_{DL}$ , la impedancia de la interfase debe modelarse por un CPE de la forma  $Z_{DL} = 1/[(i\omega)^\alpha T]$  (Green *et al.* (2002); Kerner & Pajkossy (2000)). Donde  $T$  tiene unidades de  $\Omega^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^\alpha$ . Cuando  $\alpha = 1$ , la impedancia es puramente capacitiva. Se cree que la rugosidad de la superficie y las inhomogeneidades a escala atómica son las razones por las que experimentalmente se encuentra que  $\alpha < 1$  en ausencia de reacciones de Faraday (Kerner & Pajkossy (2000)). Cuando modelamos la impedancia de la interfase por un CPE, la parte imaginaria del factor CM es:

$$\text{Im}[K(\omega)] = \frac{3}{2} \left( \frac{(\omega/\omega_0)^\alpha \sin(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\omega/\omega_0)^\alpha \cos(\pi\alpha/2) + (\omega/\omega_0)^{2\alpha}} \right) \quad (2.12)$$

La velocidad angular de las partículas, según la ecuación 2.6, es:

$$\Omega = -\frac{3\varepsilon E_0^2}{4\eta} \frac{(\omega/\omega_0)^\alpha \sin(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\omega/\omega_0)^\alpha \cos(\pi\alpha/2) + (\omega/\omega_0)^{2\alpha}} \quad (2.13)$$

donde:

$$\omega_0 = \left( \frac{2\sigma}{Ta} \right)^{1/\alpha} \quad (2.14)$$

El signo menos de  $\Omega$  indica que las esferas rotan en sentido contrario al que lo hace el campo. Como veremos, esto está de acuerdo con lo observado experimentalmente. La velocidad angular como función de la frecuencia tiene forma de campana con un máximo para  $\omega = \omega_0$ . En la figura 2.2 representamos la parte imaginaria del factor CM en función de la frecuencia adimensional  $\tilde{\omega} = \omega/\omega_0$  para diferentes valores del exponente  $\alpha$ . Podemos ver que la anchura de la campana aumenta conforme  $\alpha$  disminuye.

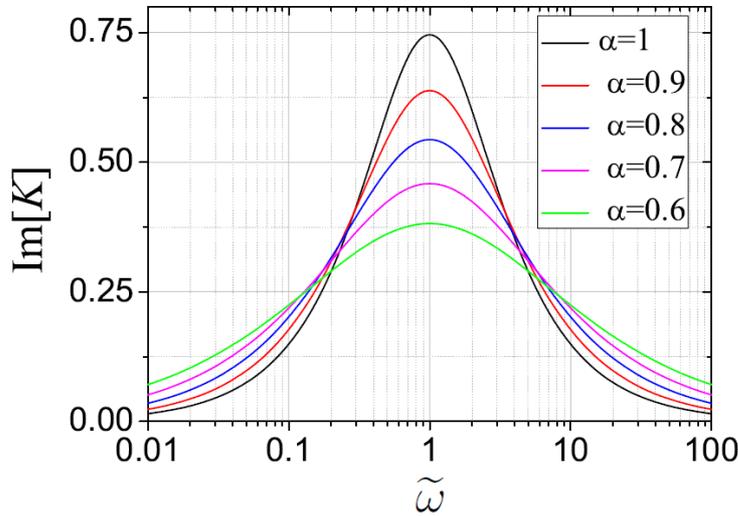


Figura 2.2:  $\text{Im}[K(\tilde{\omega})]$  frente a la frecuencia adimensional para distintos valores de  $\alpha$ .

Cuando la capa doble se comporta como un condensador ideal ( $\alpha = 1$ ) la frecuencia a la que se encuentra el máximo para la velocidad angular es  $\omega_0 = 2\sigma/C_{DL}a$  y la velocidad angular máxima es  $|\Omega|_{max} = 3\varepsilon E_0^2/8\eta$ . La figura 2.3 muestra el máximo de la parte imaginaria del factor CM como función del parámetro  $\alpha$ .

### 2.1.2. Influencia del flujo electrosmótico inducido

La descripción que hemos hecho hasta este punto no es completa porque a frecuencias bajas (del orden de  $\omega_0$  o más bajas) el fenómeno de la ICEO (“Induced Charge Electro-Osmosis”) está presente y se generan flujos en torno a la esfera (véase el capítulo 1, sección 1.4). Este fenómeno puede

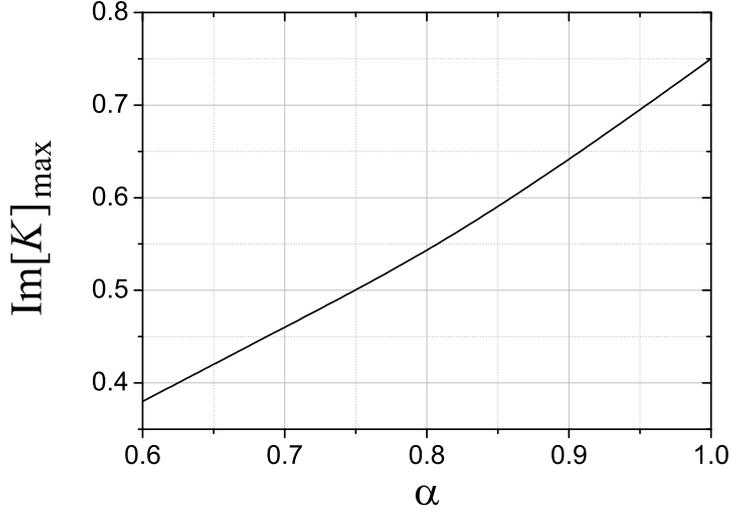


Figura 2.3: Máximo de  $\text{Im}[K]$  como función del parámetro  $\alpha$ .

tener influencia sobre la dinámica de las partículas (Bazant & Squires (2004); Shilov & Simonova (1981); Saintillan *et al.* (2006); Rose *et al.* (2007); Miloh (2008)). Como se muestra a continuación, en el caso en que la partícula es esférica y bajo la aproximación de capa doble delgada, este fenómeno no afecta a su electrorotación. La velocidad angular de una esfera debida a la velocidad de deslizamiento del fluido  $\mathbf{v}_s$  en su superficie viene dada por (Fair & Anderson (1989)):

$$\boldsymbol{\Omega} = -\frac{3}{8\pi a^3} \int_S \mathbf{n} \times \mathbf{v}_s dS \quad (2.15)$$

siendo  $\mathbf{n}$  el vector unitario normal a la superficie  $S$ . La teoría de la ICEO muestra que la velocidad de deslizamiento del fluido en la superficie viene dada por (ecuación 1.52):

$$\mathbf{v}_s = -(\varepsilon/4\eta)\nabla_s|\phi|^2 \quad (2.16)$$

siendo  $\nabla_s$  el gradiente tangencial a la superficie. De forma general podemos escribir  $\mathbf{v}_s = \nabla_s f$  y para una esfera  $\mathbf{n} \times \nabla_s f = \mathbf{e}_r \times \nabla f$ . Cualquier componente cartesiana de  $\boldsymbol{\Omega}$  se puede escribir como:

$$\int_S \mathbf{e}_i \cdot (\mathbf{e}_r \times \nabla f) dS = \int_S \mathbf{e}_r \cdot \nabla \times (f \mathbf{e}_i) dS = \int_S (\nabla \times (f \mathbf{e}_i)) \cdot d\mathbf{S} = 0 \quad (2.17)$$

donde el último término es cero porque el flujo de un rotacional a través de una superficie cerrada es cero (consecuencia del teorema de Stokes).

Por tanto, la ICEO no influye en la electrorrotación de una esfera metálica cuando usamos la aproximación de capa doble delgada, en contraste con lo que sucede en el caso de partículas dieléctricas cargadas (Grosse & Shilov (1996)) o lo que sucede con partículas metálicas no esféricas, como se verá en capítulos posteriores.

### 2.1.3. Influencia de la pared y de la forma de los electrodos

Lo que hemos visto hasta aquí es aplicable a una esfera suspendida en el seno de un fluido, pero en nuestros experimentos las microesferas de Ti descansan sobre un sustrato de vidrio. Tanto el par de fuerzas viscoso como el par de fuerzas eléctrico cambian debido al contacto de las esferas con una pared. A bajo número de Reynolds, el par viscoso para una esfera que se encuentra en contacto con una pared y rota, con velocidad  $\Omega$ , en torno a un eje perpendicular a la misma viene dado por  $T_v = -8\pi\eta a^3\Omega\zeta(3)\mathbf{e}_z$  (G.B.Jeffery (1915); Liu & Prosperetti (2010)), donde  $\zeta$  es la función zeta de Riemann, y  $\zeta(3) = 1.20206\dots$

Para encontrar el par eléctrico, tengamos en cuenta que en este problema la esfera está sometida a un campo que rota paralelo a la pared sobre la que descansa la esfera y su potencial muy lejos de la esfera puede escribirse, usando coordenadas cilíndricas, como

$$\phi(\rho \rightarrow \infty) = \text{Re}[-E_0\rho e^{i(\omega t - \varphi)}] \quad (2.18)$$

siendo  $E_0$  la amplitud del campo eléctrico. El potencial en el seno del electrolito, esto es, alejado de la capa difusa de la interfase metal-electrolito, satisface la ecuación de Laplace ( $\nabla^2\phi = 0$ ). El potencial tiene simetría en  $(\omega t - \varphi)$

$$\Phi(\rho \rightarrow \infty, z) = -E_0\rho \quad (2.19)$$

Por tanto, el potencial tiene la forma  $\phi(\rho, z, \varphi) = \text{Re}[\Phi(\rho, z)e^{i(\omega t - \varphi)}]$ . El fásor  $\Phi(\rho, z)$  satisface la ecuación:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \Phi}{\partial \rho} \right) - \frac{\Phi}{\rho^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0 \quad (2.20)$$

Escalamos las distancias con el radio de la partícula  $a$  y los voltajes con  $E_0 a$ . Resolvemos el problema en un dominio  $2D$ , en coordenadas cilíndricas  $(\rho, z)$ . Las condiciones de contorno que imponemos son (véase la figura 2.4) : a)  $\partial\Phi/\partial n = \Phi 2i^\alpha \tilde{\omega}^\alpha$  en la superficie de la esfera, donde  $\tilde{\omega} = \omega/\omega_0$  y  $\omega_0 = (2\sigma/Ta)^{1/\alpha}$ ; b)  $\partial\Phi/\partial n = 0$  en las paredes inferior,

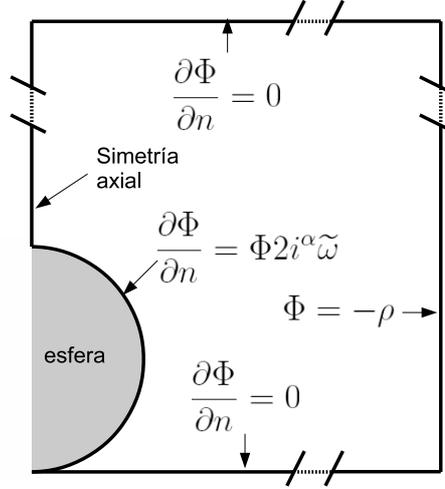


Figura 2.4: Condiciones de contorno para calcular el par de fuerzas eléctrico sobre la esfera cuando está en contacto con una pared.

superior y en el eje de simetría; c)  $\Phi = -\rho$  para la pared de la derecha, ya que ésta se considera que está suficientemente alejada ( $\rho \rightarrow \infty$ ).

Una vez tenemos el potencial, el promedio temporal del par eléctrico lo encontramos a partir del promedio temporal del tensor de tensiones de Maxwell:

$$\langle \mathbf{T}_e \rangle = \frac{\varepsilon}{2} \text{Re} \left[ \int_S (\mathbf{r} \times \mathbf{E})(\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{n}) dS \right] \quad (2.21)$$

Aquí  $\mathbf{r}$  es el vector de posición,  $\mathbf{n}$  es el vector unitario normal a la superficie,  $\mathbf{E}^*$  es el complejo conjugado de  $\mathbf{E}$  y  $S$  es la superficie de la esfera. Si usamos la condición de contorno en la superficie  $\partial\phi/\partial n = \phi 2i^\alpha \tilde{\omega}^\alpha$  y tenemos en cuenta que  $\partial\phi/\partial\varphi = -i\phi$  podemos escribir la componente  $z$  del par eléctrico como:

$$\langle T_e \rangle = -\varepsilon \tilde{\omega}^\alpha \text{Re} \left[ \int_S i^{\alpha+1} \Phi^* \Phi dS \right] \quad (2.22)$$

El potencial eléctrico y el par eléctrico se calculan numéricamente mediante el software comercial “COMSOL”, que emplea elementos finitos para discretizar ecuaciones diferenciales. El resultado del cálculo para  $\alpha = 1$  es que el par sobre la esfera en contacto con la pared es un 6.5% menor que cuando la esfera se hallaba flotando en el líquido. Cuando se usa el modelo de un CPE con  $\alpha=0.85$ , que es un valor típico encontrado a partir de los experimentos, se encuentra que el par se reduce un 5.9%. La figura 2.5 muestra el par adimensional, en unidades de  $\varepsilon \alpha^3 E_0^2$ , como

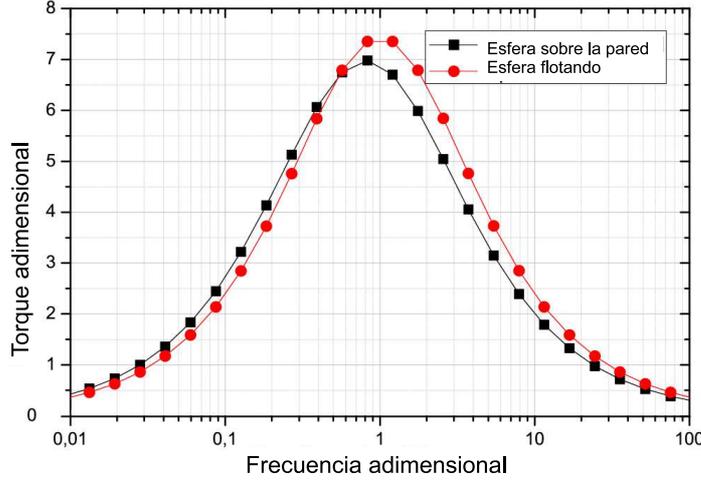


Figura 2.5: Efecto de la pared sobre el par eléctrico. Se muestra el par eléctrico adimensional en función de la frecuencia adimensional para  $\alpha = 0.85$  en dos casos: estando la esfera en contacto con la pared y estando la esfera flotando en el seno del fluido.

función de la frecuencia adimensional  $\tilde{\omega}$  para  $\alpha = 0.85$  y en dos casos: una esfera en contacto con la pared y la misma esfera flotando en el líquido. Cuando tenemos el potencial eléctrico, podemos calcular el flujo electroosmótico alrededor de la esfera cuando se encuentra en contacto con la pared y verificar que no hay efecto sobre el par de fuerzas de rotación. Como ya se ha dicho  $\mathbf{v}_s = -(\varepsilon/4\eta)\nabla_s|\phi|^2$  y como en nuestro caso  $|\phi|^2 = |\Phi|^2$ , que es independiente de  $\varphi$ , la velocidad electroosmótica no tiene componente en la dirección  $\varphi$ . Por lo tanto, la velocidad electroosmótica no contribuye a la rotación de la esfera. La figura 2.6 muestra las líneas de corriente y el campo de velocidades  $\mathbf{v}$  alrededor de la partícula. El campo de velocidades se obtiene resolviendo las ecuaciones de Stokes con COMSOL

$$\eta\nabla^2\mathbf{v} - \nabla p = 0 \quad (2.23)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.24)$$

imponiendo que la velocidad en la superficie de la esfera sea la velocidad de deslizamiento electroosmótica y que en la pared sea cero, y condiciones de simetría en el eje. En la ecuación 2.23,  $p$  es la presión en el fluido. El flujo obtenido puede compararse con el flujo alrededor de una esfera en el seno de un líquido (García-Sánchez *et al.* (2012)). Dado que las líneas de corriente se modifican debido a la presencia de la pared, aparece una

fuerza vertical de origen hidrodinámico que puede afectar al equilibrio vertical de la esfera (Kilic & Bazant (2011)).

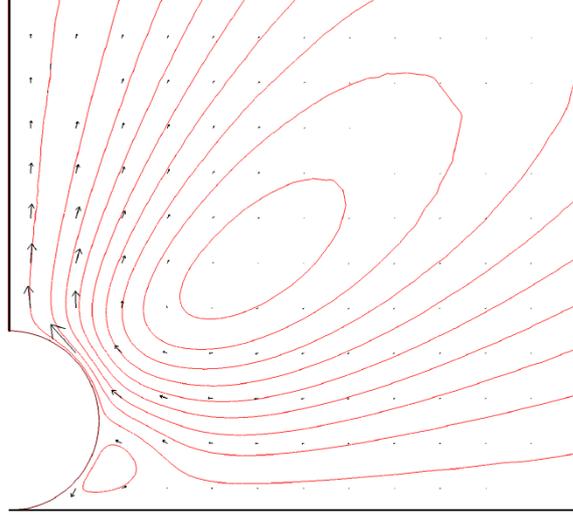


Figura 2.6: Líneas de corriente y campo de velocidades del fluido alrededor de la esfera cuando  $\alpha = 1$  y  $\tilde{\omega} = 1$ . El flujo resultante es axisimétrico y no contribuye a la rotación.

También hay que tener en cuenta que en nuestro experimento las partículas no se encontraban exactamente en el centro de los electrodos. El campo rotatorio aplicado se genera con cuatro electrodos como se muestra en la figura 2.7, y entre electrodos opuestos existe una separación de 0.5 mm o de 1 mm, según el experimento. Cuando nos alejamos del centro de la estructura, la polarización del campo deja de ser circular y comienza a ser elíptica, así que lejos del centro el par eléctrico debe ser calculado, aplicando 2.2, como:

$$T_e = -4\pi\epsilon a^3 \text{Im}[K(\omega)] (\text{Re}[E_x] \text{Im}[E_y] - \text{Re}[E_y] \text{Im}[E_x]) \quad (2.25)$$

Con el fin de ver la variación del par eléctrico en la región de observación, se resolvió el problema eléctrico con COMSOL. Para resolver este problema, se aplicó un potencial a los electrodos con una diferencia de fase de  $90^\circ$  entre dos electrodos consecutivos, creciente si nos estamos moviendo en sentido antihorario (véase la figura 2.7 a)). Con esta configuración logramos un campo que rota en sentido horario. La figura 2.7 b) muestra el resultado de calcular la cantidad  $-T_e/4\pi\epsilon a^3$  a lo largo de la línea roja que se muestra en la figura 2.7 a) y conforme nos alejamos del centro hasta una distancia de 300  $\mu\text{m}$ . Se encontró que el par eléctrico es

mínimo en el centro y máximo hacia el borde de la región de observación, las partículas que estaban más alejadas del centro se hallaban a  $300 \mu\text{m}$  de éste. El campo de observación se limita a la zona circular señalada en la figura. Dentro de esa zona,  $-T_e/4\pi\epsilon a^3$  varía hasta un 20% (véase la figura 2.7 b)).

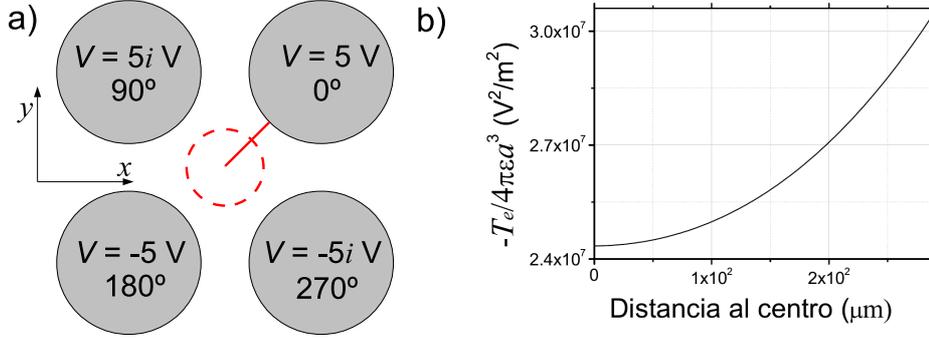


Figura 2.7: a) Para calcular el par eléctrico normalizado,  $-T_e/4\pi\epsilon a^3$ , a lo largo de la línea recta en color rojo, se resolvió el problema eléctrico con COMSOL, se aplicó un potencial a los electrodos con una diferencia de fase de  $90^\circ$  entre dos electrodos consecutivos, creciente si nos estamos moviendo en sentido antihorario. Así generamos un campo que rota en sentido horario. b) El resultado del cálculo de  $-T_e/4\pi\epsilon a^3$  a lo largo de la línea roja y conforme nos alejamos del centro hasta una distancia de  $300 \mu\text{m}$ . Dicha cantidad puede variar hasta un 20%.

#### 2.1.4. Conclusiones del análisis teórico

La variación en el par viscoso debida a la presencia de la pared es de un 20% (G.B.Jeffery (1915); Liu & Prosperetti (2010)), que es mucho mayor que la variación en el par eléctrico debida a la pared (que es de un 5.9%) y, por tanto, ésta última la despreciaremos por simplicidad. Para comparar la teoría con los resultados experimentales usaremos la expresión:

$$\Omega = -\frac{\epsilon}{2\eta\zeta(3)} \text{Im}[K(\omega)] (\text{Re}[E_x]\text{Im}[E_y] - \text{Re}[E_y]\text{Im}[E_x]) \quad (2.26)$$

promediada en la región de observación.

$\langle \text{Re}[E_x]\text{Im}[E_y] - \text{Re}[E_y]\text{Im}[E_x] \rangle = (2.5 \pm 0.5) \times 10^7 \text{V}^2/\text{m}^2$ , siendo el error la variación del par de fuerzas en el disco de radio 300 micras correspondiente a la región de observación.

## 2.2. Detalles experimentales y resultados

### 2.2.1. Detalles experimentales

Para los experimentos de electrorotación se usaron esferas metálicas (véase la figura 2.8 a)). Estas esferas son de titanio y fueron suministradas por la empresa “Goodfellow”. Las esferas no tenían todas el mismo tamaño sino que su diámetro varía en un rango que va de  $3 \mu\text{m}$  a  $45 \mu\text{m}$ . Para generar el campo rotatorio, se utiliza una estructura plana de cuatro electrodos (véase la figura 2.8 b)). La velocidad de rotación se midió en una región circular de 300 micras de radio cuyo centro coincide con el centro de la estructura de electrodos (véase la figura 2.7 a)).

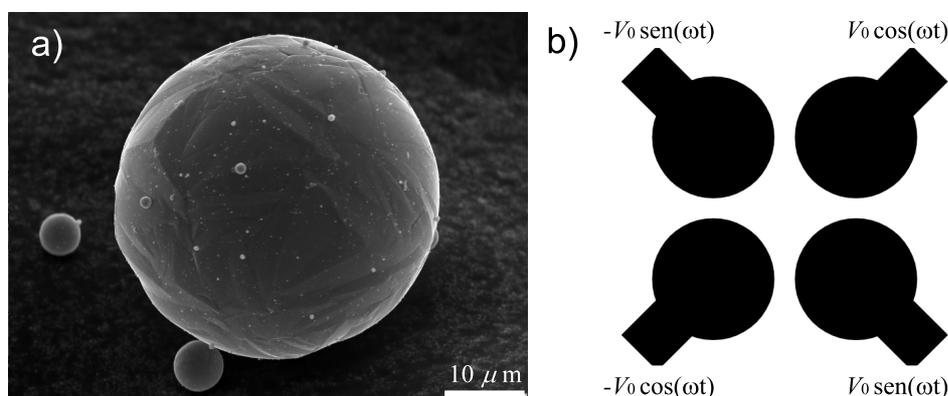


Figura 2.8: a) Imagen SEM de las esferas de titanio usadas en nuestros experimentos. b) Estructura de los electrodos usados en los experimentos de electrorotación de esferas

Los electrodos se hicieron mediante fotolitografía y consisten en una capa de platino de  $300 \text{ nm}$  de espesor sobre un sustrato de vidrio. En los experimentos se usaron dos estructuras distintas, una con un gap de  $0.5 \text{ mm}$  entre electrodos opuestos y otra con un gap de  $1 \text{ mm}$  entre electrodos opuestos. La figura 2.9 muestra una fotografía de una de las estructuras usada en los experimentos, en este caso el gap es de  $0.5 \text{ mm}$ .

Las medidas se realizaron con las esferas estando inmersas en una solución de cloruro potásico (KCl). Como las esferas son mucho más densas que el agua (la densidad del titanio está en torno a  $4.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ), se depositan rápidamente en el fondo y se apoyan sobre el sustrato en el que se encuentran los electrodos. La rotación de las esferas se observó con un microscopio invertido y se grabó en vídeo para su posterior análisis. Para poder observar la rotación de las esferas, las partículas se decoraron con nanoesferas fluorescentes de látex (véase la figura 2.10). Las esferas de látex tenían un diámetro de  $0.5 \mu\text{m}$ . La medida de la velocidad de

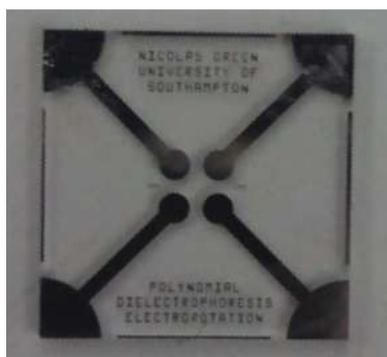


Figura 2.9: Fotografía de una de las estructuras de electrodos usada en los experimentos.

rotación se hizo analizando la secuencia de imágenes de vídeo con el programa *ImageJ*.

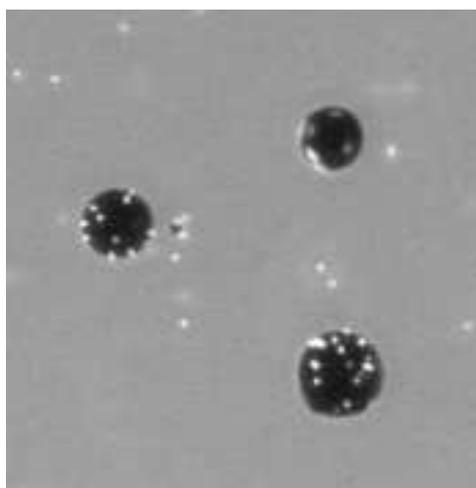


Figura 2.10: Debido a la simetría esférica de las partículas, su rotación sólo podía medirse si se decoraba su superficie. Para decorarlas usamos partículas de látex de  $0.5 \mu\text{m}$  de diámetro

### 2.2.2. Resultados experimentales

**Dependencia con la frecuencia** Los experimentos de electrorrotación se hicieron usando una solución de KCl en agua desionizada con tres valores de conductividad distintos:  $0.9 \text{ mS/m}$ ,  $3.6 \text{ mS/m}$  y  $15.9 \text{ mS/m}$ . La frecuencia de la señal aplicada a los electrodos  $f = \omega/2\pi$  iba desde los  $10 \text{ Hz}$  hasta los  $100 \text{ kHz}$ . Para estudiar la dependencia con la frecuencia,

se mantuvo el voltaje fijo en 10V pico-pico y se usó la estructura de electrodos con un gap de 1mm. Los espectros de rotación de las partículas de Ti se muestran en la figura 2.11 para tres conductividades diferentes y para distintos tamaños de partícula. Se encontró que el sentido de rotación de las esferas era contrario al de rotación del campo eléctrico impuesto, rotación “counterfield”.

**Dependencia con la conductividad** Si nos fijamos en las esferas cuyo radio es  $12.4 \mu\text{m}$ , podemos ver la dependencia con la conductividad, ya que para ese valor del radio tenemos datos para todas las conductividades usadas. La figura 2.12 muestra el espectro de rotación para esta esfera usando tres valores distintos de conductividad:  $0.9 \text{ mS/m}$ ,  $3.6 \text{ mS/m}$  y  $15.9 \text{ mS/m}$ . Vemos que la frecuencia  $f_{max}$  a la que la velocidad de rotación se hace máxima aumenta con la conductividad.

**Dependencia con el voltaje** Las medidas se hicieron usando los electrodos de  $0.5 \text{ mm}$  de gap variando el voltaje de la señal aplicada entre  $4$  y  $10 \text{ V}$  pico-pico. La velocidad de rotación como función del voltaje se muestra en la figura 2.13 en escalas logarítmicas. Se presentan tres series de datos obtenidos a partir de la medida de tres esferas con diferentes radios y distintas conductividades: a)  $\sigma = 0.9 \text{ mS/m}$ ,  $a = 2.21 \mu\text{m}$ ,  $f = 15 \text{ kHz}$ ; b)  $\sigma = 3.6 \text{ mS/m}$ ,  $a = 2.52 \mu\text{m}$ ,  $f = 15 \text{ kHz}$ ; c)  $\sigma = 15.9 \text{ mS/m}$ ,  $a = 2.84 \mu\text{m}$ ,  $f = 20 \text{ kHz}$ . Como puede observarse, la velocidad de rotación es proporcional al voltaje al cuadrado.

**Dependencia con el radio** A partir de los datos representados en la figura 2.11 podemos estudiar la dependencia de la frecuencia  $f_{max} = \omega_{max}/2\pi$  que debemos aplicar para que la rotación sea máxima en función del radio de la partícula. La figura 2.14 representa la frecuencia a la que ocurre el máximo como función del radio de la partícula en una escala log-log para tres conductividades distintas. Puede verse que dicha frecuencia disminuye conforme aumenta el radio. Para obtener los valores de  $\omega_{max}$ , los espectros se han ajustado a curvas de la forma:

$$\Omega = A \frac{(\omega/\omega_{max})^\alpha \text{sen}(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\omega/\omega_{max})^\alpha \text{cos}(\pi\alpha/2) + (\omega/\omega_{max})^{2\alpha}} \quad (2.27)$$

siendo  $A$ ,  $\alpha$  y  $\omega_{max}$  los parámetros del ajuste.

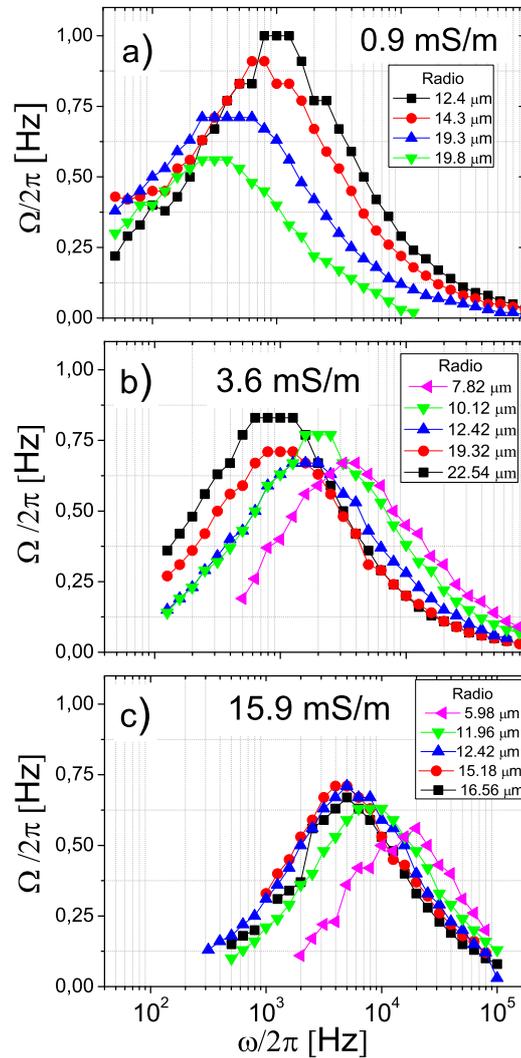


Figura 2.11: Espectros de rotación de las esferas de Ti de diferentes radios para tres concentraciones de KCl distintas: a) 0.9 mS/m, b) 3.6 mS/m, c) 15.9 mS/m. Los experimentos para obtener estos datos se hicieron con los electrodos de 1 mm de gap diagonal y aplicando un voltaje de 10 V pico-pico

### 2.3. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas

**Dependencia con la frecuencia** Como vemos en los espectros que hemos obtenido experimentalmente (véase la figura 2.11), la velocidad

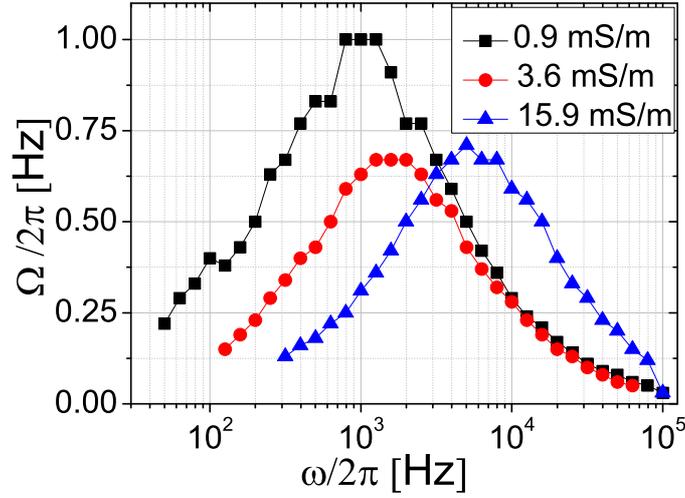


Figura 2.12: Espectros de rotación para una esfera de Ti con un radio de  $12.4 \mu\text{m}$  para tres concentraciones de KCl distintas:  $0.9 \text{ mS/m}$ ,  $3.6 \text{ mS/m}$  y  $15.9 \text{ mS/m}$ . Los experimentos para obtener estos datos se hicieron con los electrodos de  $1 \text{ mm}$  de gap diagonal y aplicando un voltaje de  $10 \text{ V}$  pico-pico

angular como función de la frecuencia tiene forma de campana tal y como predice la teoría. Cada una de las curvas que aparece en esa gráfica puede ser ajustada a una función de la forma dada en la ecuación 2.13, esto es, con una impedancia tipo CPE con  $\alpha < 1$ . Un ejemplo se muestra en la figura 2.15 para el caso de una esfera con  $a = 7.8 \mu\text{m}$  y  $\sigma = 3.6 \mu\text{m}$ . Para este caso particular, obtenemos  $\alpha = 0.9$ .

Haciendo los ajustes a todas las partículas, los valores promedio que obtenemos para el parámetro  $\alpha$  son:  $\alpha = 0.81 \pm 0.04$  para  $\sigma = 0.9 \text{ mS/m}$ ,  $\alpha = 0.86 \pm 0.02$  para  $\sigma = 3.6 \text{ mS/m}$  y  $\alpha = 0.93 \pm 0.04$  para  $\sigma = 15.9 \text{ mS/m}$ . Estos exponentes del modelo CPE son similares a los obtenidos para la impedancia superficial de electrodos de Ti en contacto con electrolito (Green *et al.* (2002)), donde los exponentes estaban en torno a  $\alpha = 0.8$ .

Se observa también que la velocidad máxima de rotación es independiente del tamaño de la partícula, como predice la teoría. La figura 2.16 muestra la velocidad máxima de rotación en función del radio de la partícula. Los datos representados provienen de experimentos hechos usando los electrodos de  $1 \text{ mm}$  y los de  $0.5 \text{ mm}$  de gap diagonal y han sido normalizados con  $\Omega_{teo} = 3\varepsilon E_0^2 / 8\eta\zeta(3)$ , que es la velocidad máxima cuando modelamos la capa doble como una impedancia con el exponente CPE  $\alpha = 1$ . El promedio de las velocidades adimensionales máximas (obtenidas ex-

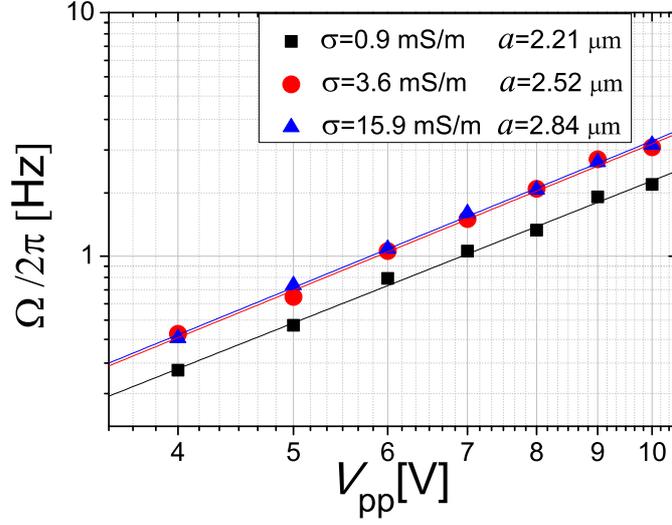


Figura 2.13: Velocidad angular en función del voltaje aplicado, representación en escala log-log, para tres partículas distintas: a)  $\sigma = 0.9$  mS/m,  $a = 2.21 \mu\text{m}$ ,  $f = 15\text{kHz}$ ; b)  $\sigma = 3.6$  mS/m,  $a = 2.52 \mu\text{m}$ ,  $f = 15\text{kHz}$ ; c)  $\sigma = 15.9$  mS/m,  $a = 2.84 \mu\text{m}$ ,  $f = 20\text{kHz}$ . Estos datos se obtuvieron usando la estructura con un gap de 0.5 mm. La velocidad angular es proporcional a  $V^2$

perimentalmente) son:  $\langle \Omega_{max}/\Omega_{teo} \rangle = 0.81 \pm 0.19$  para  $\sigma = 0.9$  mS/m,  $\langle \Omega_{max}/\Omega_{teo} \rangle = 0.84 \pm 0.08$  para  $\sigma = 3.6$  mS/m y  $\langle \Omega_{max}/\Omega_{teo} \rangle = 0.76 \pm 0.07$  para  $\sigma = 15.9$  mS/m. La figura muestra que los valores están todos cercanos a 1 como correspondería a una capacidad ideal, lo que muestra que el modelo de una capacidad superficial es ya bastante bueno.

El modelo CPE con  $\alpha < 1$  supone una mejora que además está de acuerdo con medidas independientes de la impedancia superficial. La dispersión en los valores de las velocidades de rotación puede atribuirse a la variación de hasta un 20% en el par eléctrico en la región en la que se mide como se describió en la sección 2.1.

**Dependencia con la conductividad** A partir de los resultados mostrados en la figura 2.12 podemos saber la frecuencia a la que ocurre el máximo como función de la conductividad. Si suponemos que la capacidad de la capa doble es  $C_{DL} = \epsilon/\lambda_D$  podemos calcular esta frecuencia para obtener  $f_{max} = \omega_{max}/2\pi = 2\sigma\lambda_D/2\pi\epsilon a$ , lo que para una partícula de  $12.4 \mu\text{m}$  de radio nos da  $f_{max} = 1300, 2600$  y  $5400$  Hz para  $\sigma = 0.9, 3.6$  y  $15.9$  mS/m respectivamente. Si comparamos estos valores con los obtenidos experimentalmente;  $f_{max} = 950 \pm 20, 1570 \pm 20$  y  $5300 \pm 100$  Hz

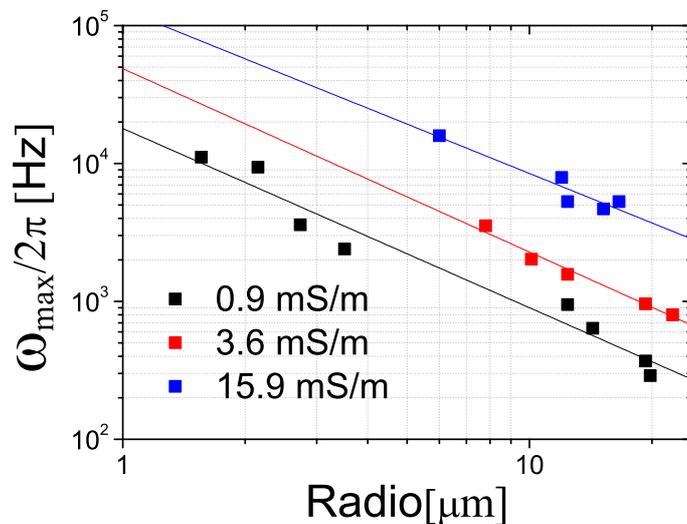


Figura 2.14: Frecuencia del campo aplicado a la que se encuentra el máximo en la velocidad de rotación para tres valores de la conductividad. La representación se hace en escala log-log, los valores para esta representación se obtuvieron haciendo uso de los electrodos con 0.5 mm y con los de 1mm

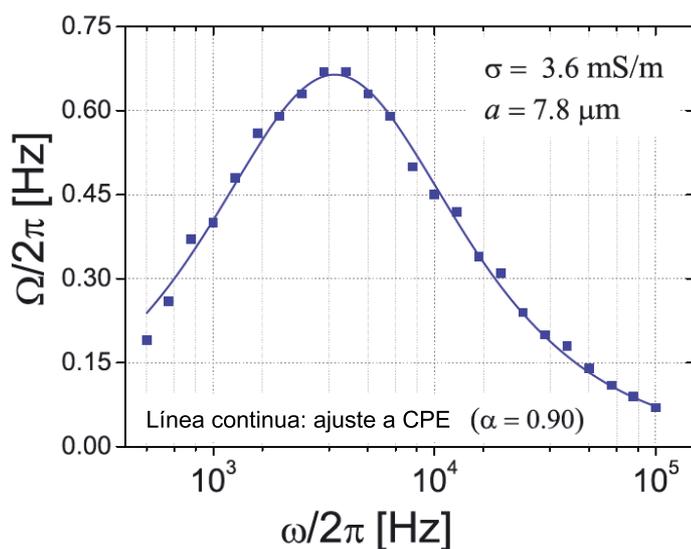


Figura 2.15: Espectro de rotación de una esfera de titanio con un radio de  $7.8 \mu\text{m}$  obtenido usando una conductividad de  $\sigma = 3.6$  mS/m. En la figura se representa la curva de mejor ajuste a una CPE. En este caso se obtiene  $\alpha = 0.90$ .

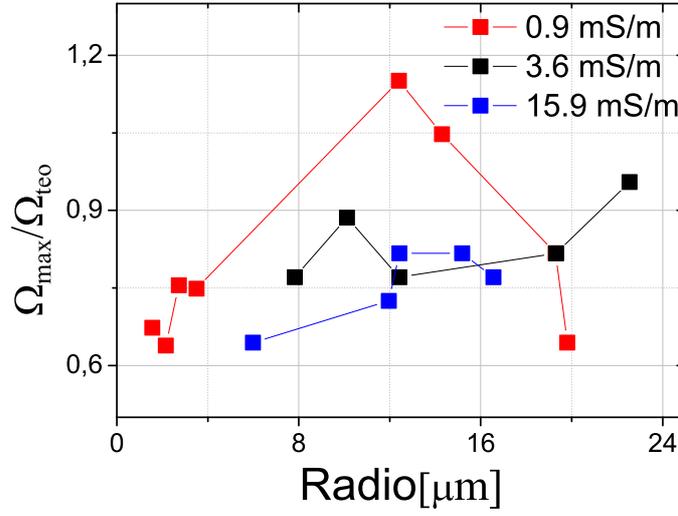


Figura 2.16: Velocidad máxima de rotación en función del radio de la partícula. Las velocidades máximas se han normalizados con  $\Omega_{teo} = 3\varepsilon E_0^2/8\eta\zeta(3)$ , que es la velocidad máxima cuando modelamos la capa doble como un condensador con el exponente CPE  $\alpha = 1$ .

para  $\sigma = 0.9, 3.6$  y  $15.9$  mS/m, respectivamente, vemos que modelar la capa doble por un condensador ideal no está tan alejado de la realidad y que así podemos obtener bien el orden de magnitud. Para una interfase modelada por un CPE, la frecuencia del máximo como función del radio viene dada por  $\omega_{max} = (2\sigma/Ta)^{1/\alpha}$ . Para esta partícula, los exponentes del CPE obtenidos a partir del mejor ajuste fueron:  $\alpha = 0.84 \pm 0.01$  para  $\sigma = 0.9$  mS/m,  $\alpha = 0.88 \pm 0.01$  para  $\sigma = 3.6$  mS/m y  $\alpha = 0.90 \pm 0.01$  para  $\sigma = 15.9$  mS/m.

**Dependencia con el voltaje** Las curvas de mejor ajuste a los datos representados en 2.13 muestran que la velocidad de rotación es proporcional al voltaje al cuadrado, como predice la teoría. Las curvas de mejor ajuste fueron:  $\Omega_a/2\pi = 0.0234 V_{pp}^{1.94}$ ,  $\Omega_b/2\pi = 0.0289 V_{pp}^2$ ,  $\Omega_c/2\pi = 0.0297 V_{pp}^2$  para los casos a), b) y c) respectivamente. Estos datos se obtuvieron usando la estructura con un gap de  $0.5$  mm. Para esta estructura de electrodos se calculó con COMSOL la velocidad de rotación máxima en función del voltaje aplicado (para  $\alpha = 0.85$ ) y se encontró que era  $\Omega_{max}/2\pi = 0.0315 V_{pp}^2$ . Los valores experimentales son cercanos a los valores predichos teóricamente.

**Dependencia con el radio** El modelo de capacidad ideal ( $\alpha = 1$ ) predice que  $\omega_{max}$  es inversamente proporcional al radio de la esfera. Sin embargo, para un CPE  $\omega_{max} = (2\sigma/Ta)^{1/\alpha}$ . Las curvas representadas en la figura 2.14 se ajustaron a funciones de la forma  $\omega_{max} = Ca^p$  y se obtuvieron los exponentes:  $p = -1.3, -1.3$  y  $-1.2$  para  $\sigma = 0.9, 3.5$  y  $15.9$  mS/m, respectivamente. Esto nos da un valor en torno a  $\alpha = 0.77$  para las tres conductividades, que está por debajo de los valores obtenidos a partir de los ajustes hechos con los espectros completos. Si tenemos en cuenta la dispersión de los datos mostrados en la figura 2.14, éstos podrían ajustarse con un valor de  $\alpha=0.83$ , más cercano a los obtenidos a partir de los espectros. En resumen, los datos se pueden ajustar con valores de  $\alpha$  entre 0.8 y 0.9 dada la dispersión de los datos.

## 2.4. Conclusión

En este capítulo hemos presentado los datos procedentes de los experimentos de electrorotación de microesferas de titanio en una solución de KCl en agua desionizada. Se han usado tres valores diferentes de la conductividad de la solución y la frecuencia del campo aplicado abarcaba desde los 10 Hz hasta los 100 kHz. Se encuentra que el sentido de rotación de las esferas es contrario al sentido en el que rota el campo eléctrico aplicado, rotación “counterfield”. Los espectros de rotación tienen forma de campana con un único máximo para una determinada frecuencia del campo aplicado. Esta frecuencia está relacionada con la conductividad de la solución y del radio de la partícula. Se ha presentado un modelo teórico que explica los resultados experimentales y que supone que la electrorotación es el resultado de la acción del campo eléctrico sobre el dipolo inducido en la esfera. Este dipolo aparece como consecuencia de la polarización de la interfase metal-electrolito (en el proceso de carga de la capa doble). Cuando se ajustan los espectros de rotación usando un modelo de CPE para la interfase ( $Z_{DL} = 1/[(i\omega)^\alpha T]$ ) obtenemos que  $\alpha < 1$ , lo que puede deberse a las irregularidades en la superficie de las esferas usadas en los experimentos. La frecuencia a la que los espectros alcanzan su máximo crece conforme incrementamos la conductividad y/o disminuye el radio de la esfera, siguiendo la tendencia que predice la teoría cuando modelamos la interfase a través de un CPE. También se estudió la dependencia de la electrorotación con el voltaje aplicado y se comprobó que sigue la tendencia predicha por la teoría ( $\Omega \propto V_{pp}^2$ ). Se ha estudiado la influencia de la pared en la velocidad de rotación máxima de las partículas; la cercanía de la pared afecta mayormente al par viscoso (aumentándolo en un 20 %) pero el par eléctrico varía poco en comparación (disminuyendo un 5.9 %). La variación del campo eléctrico dentro de

la región de observación (20 %) es suficiente para explicar la dispersión de los datos obtenidos experimentalmente de la velocidad máxima que alcanzan las esferas. Se ha demostrado que el flujo electroosmótico no tiene ninguna influencia en la electrorotación para el caso de una esfera.

## Capítulo 3

# Electrorotación y electroorientación de nanovarillas metálicas: Fundamentos teóricos

En este capítulo analizaremos los aspectos teóricos de la electrorotación y la electroorientación de varillas metálicas inmersas en un electrolito. Primero nos centraremos en el estudio del dipolo inducido en las varillas cuando aplicamos un campo externo. Haremos un análisis general del par de fuerzas que dicho campo ejerce sobre el dipolo inducido, calcularemos numéricamente dicho dipolo (la polarizabilidad de la partícula) y daremos una expresión para la polarizabilidad usando la aproximación de varilla infinitamente delgada, útil cuando la longitud de la varilla es mucho mayor que el diámetro de la misma. Por último estudiaremos el flujo electroosmótico que genera la acción del campo sobre la carga inducida en la interfase varilla-electrolito y analizaremos su influencia en la electrorotación y la electroorientación.

### 3.1. Par de fuerzas eléctrico sobre el dipolo inducido en una varilla

Consideremos un cilindro metálico de radio  $b$  y longitud  $2a$  inmerso en un electrolito y sujeto a un campo eléctrico alterno que en forma fasorial puede escribirse como  $\mathbf{E} = \text{Re}[\mathbf{E}e^{i\omega t}]$ . En el cilindro se induce un dipolo que puede ser escrito como:

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_{\parallel}(t) + \mathbf{p}_{\perp}(t) = \text{Re}[(\alpha_{\parallel}\mathbf{E}_{\parallel} + \alpha_{\perp}\mathbf{E}_{\perp})e^{i\omega t}] \quad (3.1)$$

siendo  $\alpha_{\parallel}$  y  $\alpha_{\perp}$  la polarizabilidad en la dirección del eje del cilindro y en la dirección perpendicular al eje, respectivamente.  $\mathbf{E}_{\parallel}$  y  $\mathbf{E}_{\perp}$  son las componentes del campo aplicado en esas dos direcciones (véase la figura 3.1), de modo que  $\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E}_{\parallel} + \mathbf{E}_{\perp}$ .

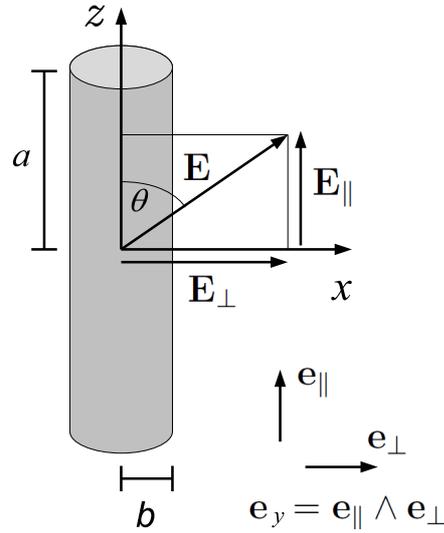


Figura 3.1: Cilindro en un campo eléctrico.

Si escribimos  $\alpha_{\parallel}$  y  $\alpha_{\perp}$  como  $\alpha_{\parallel} = 4\pi\epsilon a^3 A(\omega)$  y  $\alpha_{\perp} = 4\pi\epsilon a^3 B(\omega)$ , donde  $\epsilon$  es la permitividad del electrolito, y  $A(\omega)$  y  $B(\omega)$  son dos parámetros adimensionales que dependen de la frecuencia del campo aplicado ( $\omega = 2\pi f$ ), podemos escribir el dipolo inducido como:

$$\mathbf{p}(t) = 4\pi\epsilon a^3 \text{Re}[(A(\omega)\mathbf{E}_{\parallel} + B(\omega)\mathbf{E}_{\perp})e^{i\omega t}] \quad (3.2)$$

Veremos que en nuestros experimentos, en los que tenemos cilindros esbeltos (cuya relación de aspectos es  $\beta = b/a = 0.04$ ), la polarizabilidad a

lo largo del eje principal del cilindro domina sobre la polarizabilidad en la dirección perpendicular ( $|\alpha_{\parallel}| \gg |\alpha_{\perp}|$ ).

### 3.1.1. Electrorrotación debida al dipolo inducido

En los experimentos de electrorrotación se aplica un campo que rota en el plano definido por los vectores unitarios  $\mathbf{e}_{\parallel}$  y  $\mathbf{e}_{\perp}$  (vectores unitarios en la dirección del eje del cilindro y en la perpendicular a dicho eje, véase la figura 3.1). En el sistema de referencia fijado al cilindro podemos escribir este campo como  $\mathbf{E}(t) = \text{Re}[E_0(\mathbf{e}_{\parallel} - i\mathbf{e}_{\perp})e^{i(\omega-\Omega)t}]$ . Siendo  $E_0$  la amplitud del campo y  $\Omega$  la velocidad angular del cilindro. En nuestros experimentos se cumple que el campo rota mucho más rápidamente que la varilla,  $\omega \gg \Omega$ , y el campo aplicado queda como

$$\mathbf{E}(t) = \text{Re}[E_0(\mathbf{e}_{\parallel} - i\mathbf{e}_{\perp})e^{i\omega t}] \quad (3.3)$$

mientras que el dipolo inducido vendrá dado por

$$\mathbf{p}(t) = 4\pi\epsilon a^3 \text{Re}[E_0(A(\omega)\mathbf{e}_{\parallel} - iB(\omega)\mathbf{e}_{\perp})e^{i\omega t}] \quad (3.4)$$

Queremos saber cuál es el promedio temporal del par de fuerzas que actúa sobre el dipolo, dicho promedio se calcula como (Jones (1995))

$$\mathbf{T}_e = \frac{1}{2} \text{Re}[\tilde{\mathbf{p}} \times \tilde{\mathbf{E}}^*] = -2\pi\epsilon a^3 E_0^2 \text{Im}[A + B]\mathbf{e}_y \quad (3.5)$$

siendo  $\tilde{\mathbf{E}}^*$  el complejo conjugado del fasor campo eléctrico y  $\tilde{\mathbf{p}}$  el fasor dipolo inducido. Cuando un cilindro rota en el seno de un fluido (con velocidad angular  $\Omega$ ) de tal forma que la dirección del giro es perpendicular a su eje, sobre el cilindro actúa la fricción viscosa y se ejerce un par de fuerzas sobre el mismo que, a bajo número de Reynolds, se escribe como

$$\mathbf{T}_v = -\gamma\Omega\mathbf{e}_y \quad (3.6)$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente de fricción viscosa, que viene dado por (Tirado *et al.* (1984))

$$\gamma = \frac{8\pi\eta a^3}{3(\ln(1/\beta) + \delta_{\perp})} \quad (3.7)$$

siendo  $\delta_{\perp} = -0.662 + 0.917\beta - 0.05\beta^2$ ,  $\eta$  la viscosidad del líquido y  $\beta = b/a = 0.04$  la relación de aspecto de nuestras varillas. En el equilibrio dinámico, la suma total de los pares de fuerza debe ser cero

$$\mathbf{T}_v + \mathbf{T}_e = 0 \quad (3.8)$$

y la velocidad angular viene dada por

$$\Omega = -\frac{3\varepsilon E_0^2}{4\eta} \left( \ln \frac{1}{\beta} + \delta_{\perp} \right) \text{Im}[A + B] \quad (3.9)$$

La polarizabilidad adimensional a lo largo del eje de simetría,  $A(\omega)$ , la obtenemos numéricamente resolviendo el problema eléctrico con el programa comercial “COMSOL”. El problema consiste en aplicar un campo eléctrico en la dirección definida por el eje del cilindro y encontrar la relación entre el dipolo inducido y el campo aplicado. Las condiciones son las mismas que impusimos para resolver el problema para una esfera (véase el capítulo 2). Lejos de la interfase metal-electrolito, fuera de la capa doble, no hay carga libre y se satisface la ecuación de Laplace

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (3.10)$$

La figura 3.2 muestra las condiciones de contorno que impusimos para resolver el problema en COMSOL. Por razones de simetría, sólo es necesario resolver el problema para la mitad del cilindro y por ser axisimétrico puede resolverse como un problema de dos dimensiones.

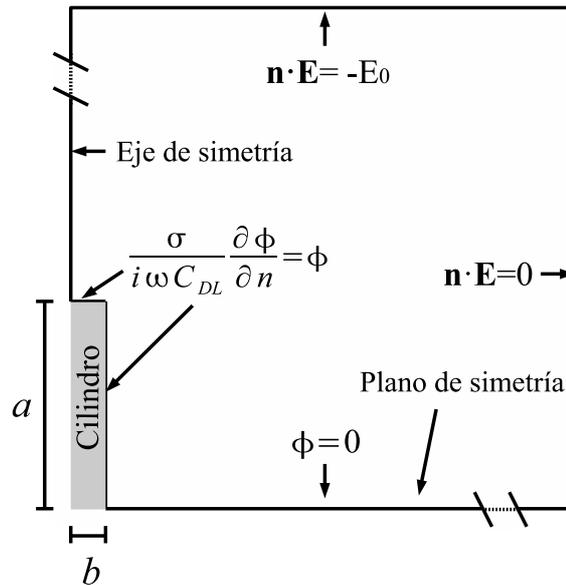


Figura 3.2: Condiciones de contorno que se imponen para resolver el problema del dipolo inducido en el cilindro cuando aplicamos un campo dirigido a lo largo de su eje.

Lejos del cilindro las condiciones de contorno son las que corresponden a un campo homogéneo paralelo al eje de simetría (eje  $z$ ) cuya amplitud

es  $E_0 = 1$  V/m. En el plano de simetría el potencial debe ser cero. En la interfase, si asumimos como válido el modelo de capa doble delgada (véase el capítulo 1), debe satisfacerse la condición

$$\frac{\sigma}{i\omega C_{DL}}(\nabla\phi \cdot \mathbf{n})\Big|_S = \phi|_S - V = \phi|_S \quad (3.11)$$

siendo  $\sigma$  la conductividad del electrolito,  $C_{DL}$  la capacidad de la capa doble,  $\mathbf{n}$  el vector unitario normal a la superficie  $S$  del cilindro y  $V$  el potencial en el interior del cilindro, que lo tomamos como cero sin pérdida de generalidad. La solución general para el potencial se puede escribir como suma del potencial creado por el campo eléctrico aplicado y la perturbación debida al dipolo inducido. Usando coordenadas esféricas  $(r, \theta, \varphi)$  y eliminando la dependencia con la coordenada  $\varphi$  debido a la simetría del problema (véase la figura 3.3), podemos escribir la solución como

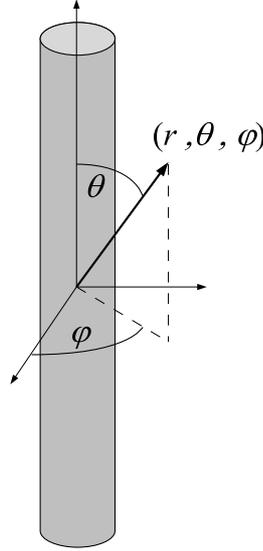


Figura 3.3: Para resolver el problema usaremos coordenadas esféricas, situando el origen de nuestro sistema en el centro geométrico del cilindro y tomando el eje  $z$  a lo largo del eje del cilindro.

$$\phi = -E_0 r \cos \theta + \phi' = -E_0 r \cos \theta + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A_l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta) \quad (3.12)$$

siendo  $P_l(\cos \theta)$  el polinomio de Legendre de orden  $l$ . Una vez hemos calculado el potencial con COMSOL, podemos obtener la polarizabilidad

adimensional proyectando la perturbación ( $\phi'$ ) sobre el polinomio de Legendre de orden 1,  $P_1(\cos \theta) = \cos \theta$ , y teniendo en cuenta las relaciones de ortogonalidad para los polinomios de Legendre

$$\int_0^\pi d\theta P_n(\cos \theta) P_m(\cos \theta) \sin \theta = \frac{2}{2n+1} \delta_{nm} \quad (3.13)$$

llegamos a:

$$A = A_1 = \frac{3}{4\pi} \int_S \phi' P_1(\cos \theta) dS \quad (3.14)$$

donde  $S$  es una superficie esférica que engloba al cilindro. La figura 3.4 muestra la parte imaginaria de  $A$  en función de la frecuencia adimensional  $\tilde{\omega} = \omega a C_{DL} / \sigma$  calculada para  $\beta = b/a = 0.04$  (que es el valor que usaremos para comparar con nuestros resultados experimentales). La parte imaginaria de  $A$  alcanza su máximo para  $\tilde{\omega}_{max} = 10.97$  ( $\text{Im}[A] = 0.075$ ).

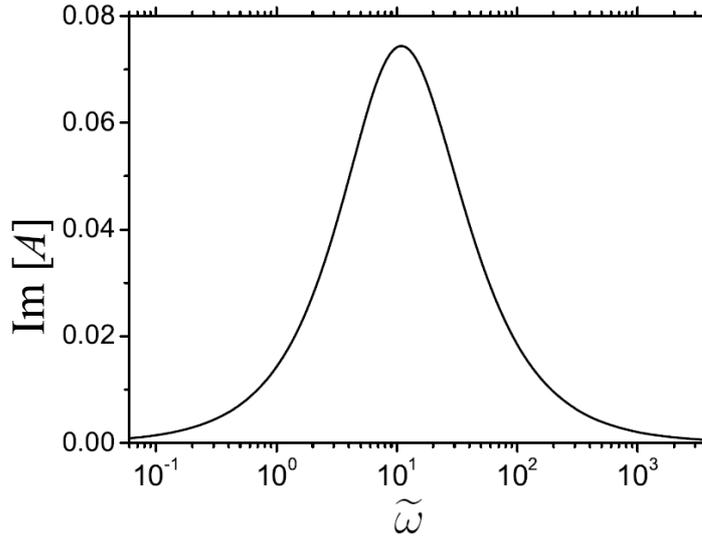


Figura 3.4: Polarizabilidad adimensional a lo largo del eje como función de la frecuencia adimensional  $\tilde{\omega}$  del campo aplicado para  $\beta = b/a = 0.04$ . Esta función alcanza un valor máximo de  $\text{Im}[A] = 0.075$  para  $\tilde{\omega}_{max} = 10.97$ .

Ahora vamos a calcular  $B$ , la polarizabilidad adimensional en la dirección perpendicular al eje del cilindro. Para un cilindro esbelto, el momento dipolar inducido en la dirección perpendicular al eje del cilindro se puede estimar a partir del dipolo por unidad de longitud que se induce en un cilindro de longitud infinita, si despreciamos los efectos de los bordes del cilindro. Consideremos una sección transversal del cilindro infinito en el plano  $XY$ . Si asumimos que el campo se aplica en la dirección del eje  $y$

como se muestra en la figura 3.5 y usamos coordenadas polares  $(\rho, \varphi)$ , el potencial fuera del cilindro, que es solución de la ecuación de Laplace, se puede escribir como

$$\phi = -E_x \rho \cos \varphi + \frac{p_{x,l}}{2\pi\epsilon\rho} \cos \varphi \quad (3.15)$$

siendo  $p_{x,l}$  el momento dipolar por unidad de longitud.

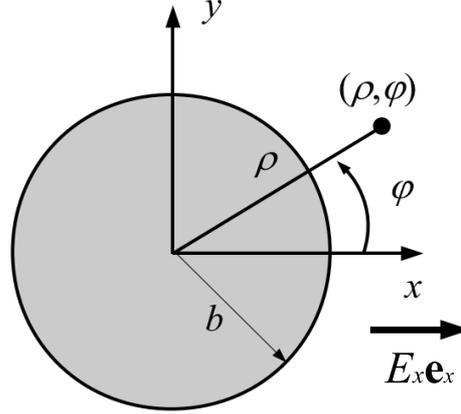


Figura 3.5: Sección transversal de un cilindro de longitud infinita.

Si imponemos la condición

$$\left. \frac{\sigma}{i\omega C_{DL}} \frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right|_{\rho=b} = \phi|_{\rho=b} \quad (3.16)$$

obtenemos el valor de  $p_{x,l}$

$$p_{x,l} = 2\epsilon\pi b^2 E_x \frac{i(\frac{\omega C_{DL} b}{\sigma}) - 1}{i(\frac{\omega C_{DL} b}{\sigma}) + 1} \quad (3.17)$$

Ahora, si despreciamos los efectos de borde, podemos obtener el momento dipolar de un cilindro de longitud  $2a$  multiplicando la expresión anterior por  $2a$ ,  $p_x = 2ap_{x,l}$ . De acuerdo con la definición de  $B$ , obtenemos

$$B = \left( \frac{b^2}{a^2} \right) \frac{i(\frac{\omega C_{DL} b}{\sigma}) - 1}{i(\frac{\omega C_{DL} b}{\sigma}) + 1} \quad (3.18)$$

El valor máximo de la parte imaginaria de  $B$  es  $\text{Im}[B]_{max} = b^2/a^2$ , y en el caso de nuestras partículas  $\text{Im}[B]_{max} = 0.0016$ . A partir de los cálculos que hicimos con COMSOL sabemos que  $\text{Im}[A]_{max} = 0.075$ , de modo que

$$\frac{\text{Im}[B]_{max}}{\text{Im}[A]_{max}} = 0.021 \quad (3.19)$$

y podemos despreciar  $B$  en la ecuación 3.9 para escribir

$$\Omega = -\frac{3\varepsilon E_0^2}{4\eta} \left( \ln \frac{1}{\beta} + \delta_{\perp} \right) \text{Im}[A] \quad (3.20)$$

La ecuación 3.20 es la que se obtiene cuando tenemos un campo rotatorio puro como el dado en la ecuación 3.3. En el caso general de un campo no uniforme la expresión es más compleja. Ésta es la situación que se da en nuestros experimentos, en los que el campo se genera mediante una estructura de electrodos como la que se muestra en la figura 3.6 y el campo generado es un campo rotatorio.

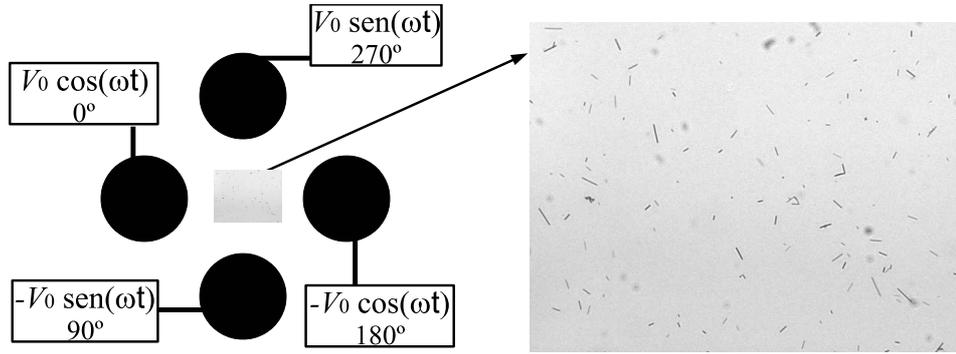


Figura 3.6: Para generar el campo eléctrico usamos una estructura cuadrupolar. El campo deja de ser un campo rotatorio puro cuando nos alejamos del centro de la estructura.

Con esta estructura el campo eléctrico sólo se puede considerar puramente rotatorio, como buena aproximación, en el centro de la estructura (Hughes *et al.* (1999)). Las nanovarillas cuya velocidad de rotación medimos se hallaban repartidas por una región cuyo centro coincide con el centro de la estructura de electrodos y cuyas dimensiones eran de  $300 \mu\text{m} \times 230 \mu\text{m}$  (figura 3.6). Debido a que realizamos medidas sobre nanovarillas que no están estrictamente en el centro de la estructura de electrodos, debemos hacer un promedio del par de fuerzas eléctrico en toda la región de observación. A continuación se describe la situación general. El campo siempre podrá escribirse como  $\mathbf{E} = \text{Re}[\tilde{\mathbf{E}}e^{i\omega t}]$ . Podemos usar dos sistemas de referencia para descomponer el campo, un sistema de referencia fijado en la varilla en la que el campo se escribe  $\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E}_{\parallel} + \mathbf{E}_{\perp}$  y un sistema exterior a la varilla y en el que el campo se escribe como  $\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E}_x + \mathbf{E}_z$ . Supongamos que los ejes de ambos sistemas forman un ángulo  $\theta$  entre sí, como se muestra en la figura 3.7.

En esta situación la relación entre las componentes del fasor campo eléctrico en ambos sistemas viene dada por:

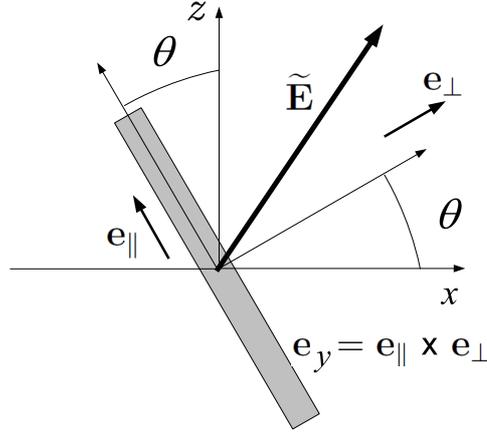


Figura 3.7: Cambio de sistema de coordenadas

$$E_{\perp} = E_x \cos \theta + E_z \sin \theta \quad (3.21)$$

$$E_{\parallel} = -E_x \sin \theta + E_z \cos \theta \quad (3.22)$$

y el par eléctrico viene dado por:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_e = & \frac{1}{2}(\text{Re}[\alpha_{\parallel}])(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)(\text{Re}E_x \text{Re}E_z + \text{Im}E_x \text{Im}E_z) \\ & + \text{Re}[\alpha_{\parallel}] \sin \theta \cos \theta (\text{Re}E_z^2 - \text{Re}E_x^2 + \text{Im}E_z^2 - \text{Im}E_x^2) \\ & + \text{Im}[\alpha_{\parallel}](\text{Re}E_z \text{Im}E_x - \text{Re}E_x \text{Im}E_z) \mathbf{e}_y \end{aligned} \quad (3.23)$$

los dos primeros términos de la suma corresponden a un par de fuerzas que tiende a orientar a la partícula, son términos de electroorientación. Llamaremos  $T_{EO}$  a la suma de ambos términos. El tercero es el término de electrorotación  $T_{ROT}$ , de modo que  $T_e = T_{EO} + T_{ROT}$ . Existen dos regiones, una región en la que domina el par de electroorientación y otra en la que domina el par de electrorotación (Figura 3.8). En la región en la que domina el par de electroorientación, la varilla no rota y tiende a orientarse. El límite que separa ambas regiones depende de la frecuencia del campo aplicado, ya que tanto  $T_{EO}$  como  $T_{ROT}$  dependen de la frecuencia a través de la polarizabilidad. En la figura 3.8 vemos que cuando pasamos de la frecuencia para la que la parte imaginaria de la polarizabilidad alcanza su máximo,  $\tilde{\omega}=10.97$  (Figura 3.8.a)), a una frecuencia mayor  $\tilde{\omega}=112.33$  (Figura 3.8.b)) la región en la que  $T_{EO} > T_{ROT}$  aumenta. Dado que en la región de observación el campo eléctrico no es un campo rotatorio puro como el que viene dado por 3.3, deberemos hacer un promedio de  $T_{ROT}$  en dicha región (véase la figura 3.6) para poder comparar con la teoría. Debemos sustituir la expresión dada en (3.20) por:

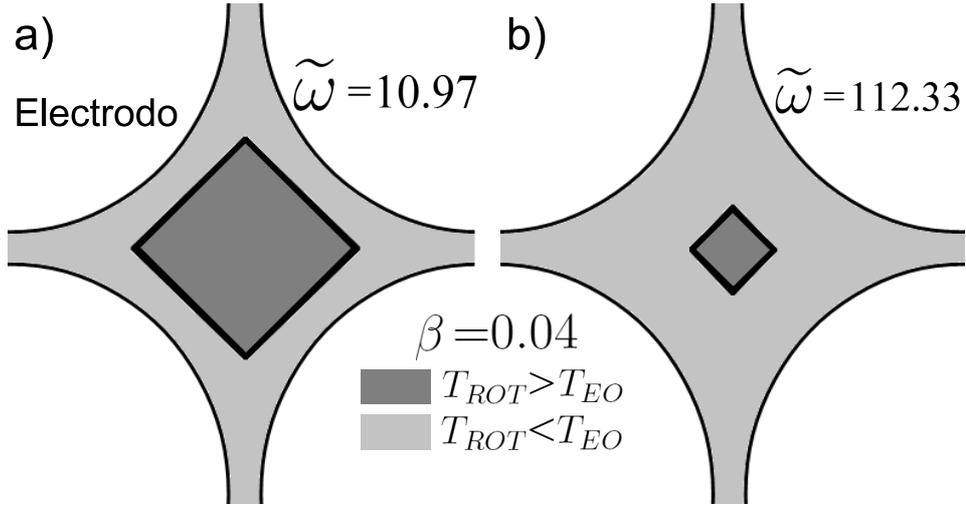


Figura 3.8: Existen dos regiones, una región donde domina el término de electroorientación (en gris claro) y otra en la que domina el término de electrorotación (en gris oscuro). En la figura a) la frecuencia adimensional del campo aplicado es  $\tilde{\omega}=10.97$ . En la figura b)  $\tilde{\omega}=112.33$ . Los cálculos se hicieron para un cilindro con  $\beta=0.04$ .

$$\langle \Omega \rangle = -\frac{3\varepsilon}{4\eta} \left( \ln \frac{1}{\beta} + \delta_{\perp} \right) \text{Im}[A] \langle (\text{Re}E_z \text{Im}E_x - \text{Re}E_x \text{Im}E_z) \rangle \quad (3.24)$$

siendo  $\langle (\text{Re}E_z \text{Im}E_x - \text{Re}E_x \text{Im}E_z) \rangle$  el promedio de  $T_{ROT}$  en la región de observación, donde medimos la velocidad de rotación de nuestras varillas. La expresión 3.24 es la que usaremos para comparar con los resultados experimentales. Los términos de electroorientación no se consideran porque se anulan al promediar en una vuelta completa. En los experimentos de electrorotación se ha observado que para frecuencias mayores que  $\tilde{\omega}_{max}$ , mientras que en el centro las partículas rotaban, en la periferia las partículas se orientaban. Por contra, en los experimentos a frecuencias bajas sólo se observaba rotación. Lo que está de acuerdo con este estudio teórico.

### 3.1.2. Electroorientación debida al dipolo inducido

Supongamos ahora que aplicamos un campo eléctrico alterno y uniforme en una dirección fija que forma un ángulo  $\theta$  con el eje principal del cilindro (véase la figura 3.9).

Si escribimos el campo como  $\mathbf{E}(t) = E_0 e^{i\omega t} \mathbf{e}_z$ , el promedio temporal del par de fuerzas eléctrico en este caso vendrá dado por:

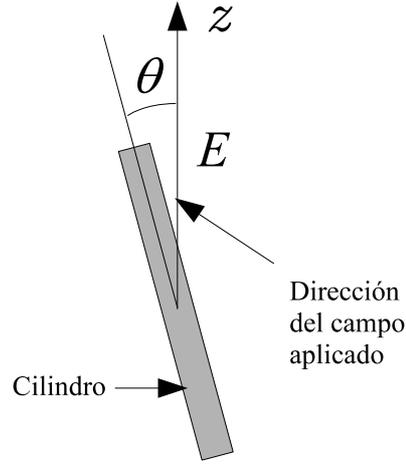


Figura 3.9: Campo aplicado en una dirección fija que forma un ángulo  $\theta$  con el eje principal del cilindro.

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_e &= \frac{1}{2} \text{Re}[\tilde{\mathbf{p}} \times \tilde{\mathbf{E}}^*] = \frac{1}{2} \text{Re}[\alpha_{||}] E_0^2 \cos \theta \sin \theta \mathbf{e}_y \\ &= \frac{1}{4} \text{Re}[\alpha_{||}] E_0^2 \sin 2\theta \mathbf{e}_y \end{aligned} \quad (3.25)$$

donde hemos tenido en cuenta una vez más que la polarizabilidad a lo largo del eje del cilindro es mucho mayor que la polarizabilidad en la dirección perpendicular,  $|\alpha_{||}| \gg |\alpha_{\perp}|$ . La ecuación de movimiento vendrá dada por:

$$I\ddot{\theta} + \gamma\dot{\theta} - \frac{1}{4} \text{Re}[\alpha_{||}] E_0^2 \sin 2\theta = 0 \quad (3.26)$$

siendo  $I$  el momento de inercia del cilindro respecto al eje de rotación.  $I = m(2a)^2/12 = \rho_m \pi b^2 (2a)^3/12$ , siendo  $m$  la masa del cilindro y  $\rho_m$  su densidad (en nuestro caso, la densidad de la plata  $\rho_m = 10490 \text{ kg/m}^3$ ). Si dividimos el término de inercia entre el término viscoso tenemos que  $I\ddot{\theta}/\gamma\dot{\theta} \sim \rho_m b^2/\eta\tau$ , siendo  $\tau$  el tiempo típico de electroorientación. Esta razón es muy pequeña: el radio del cilindro es del orden de 100 nm, el tiempo típico es del orden de 1 s y la viscosidad del agua es  $\eta = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , de manera que  $I\ddot{\theta}/\gamma\dot{\theta} \sim 10^{-7}$ . Por lo tanto, la ecuación (3.26) podrá escribirse como:

$$\gamma\dot{\theta} - \frac{1}{4} \text{Re}[\alpha_{||}] E_0^2 \sin 2\theta = 0 \quad (3.27)$$

Si integramos esta ecuación:

$$\tan \theta = \tan \theta_0 e^{-\frac{\text{Re}[\alpha_{\parallel}]E_0^2}{2\gamma}t} = \tan \theta_0 e^{-2\Gamma t} \quad (3.28)$$

donde  $\theta_0$  es el ángulo inicial, esto es, para  $t = 0$ . La figura 3.10 muestra el ángulo  $\theta$  como función del tiempo para una varilla que inicialmente forma un ángulo muy cercano a  $\pi/2$  (ángulo de equilibrio inestable) y para un valor típico de  $\Gamma = 10\text{s}^{-1}$ .

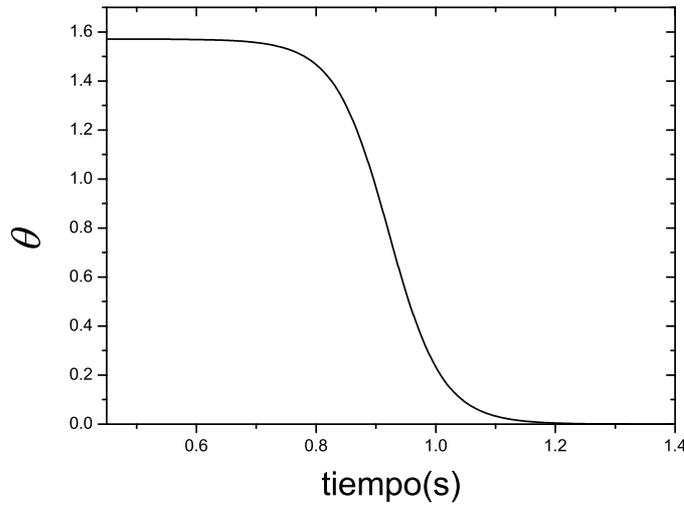


Figura 3.10:  $\theta$  como función del tiempo para una varilla que inicialmente forma un ángulo muy cercano a  $\pi/2$  y  $\Gamma = 10\text{s}^{-1}$

De nuevo, si queremos comparar con los resultados de nuestros experimentos, debemos tener en cuenta las correcciones debidas a la no-uniformidad del campo cuando nos alejamos de la región central de los electrodos. Por tanto, realizando medidas de la velocidad de orientación  $\Gamma$  con varillas distribuidas por toda la región de observación, lo que medimos es el promedio de dicho factor en la región de observación, esto es:

$$\langle \Gamma \rangle = \text{Re}[\alpha_{\parallel}] \langle E_x^2 + E_z^2 \rangle / 4\gamma \quad (3.29)$$

donde  $\langle E_x^2 + E_z^2 \rangle$  el promedio del campo eléctrico al cuadrado en toda la región de observación.

## 3.2. Análisis asintótico para varillas delgadas

El objetivo de esta sección es analizar la influencia del flujo electroosmótico en la electrorotación y en la electroorientación (Squires & Bazant (2006); Saintillan *et al.* (2006); Rose *et al.* (2007)). Con el objetivo de obtener expresiones analíticas realizaremos un análisis asintótico del problema admitiendo que tratamos con cilindros muy esbeltos ( $a \gg b$ ) y que es válida la aproximación de capa doble delgada. Este cálculo asintótico nos permitirá obtener expresiones analíticas para la rotación completa del cilindro como suma de la rotación inducida por el flujo electroosmótico y la inducida por la interacción campo-dipolo.

Consideremos la misma geometría que la representada en la figura 3.1.a). El potencial eléctrico fuera del cilindro será suma del potencial generado por el campo en la dirección del eje del cilindro  $\mathbf{E}_{\parallel}$ , que llamaremos  $\phi_{\parallel}$ , y el potencial generado por el campo en la dirección perpendicular al eje principal  $\mathbf{E}_{\perp}$ , que llamaremos  $\phi_{\perp}$ .

### 3.2.1. Potenciales eléctricos $\phi_{\parallel}$ y $\phi_{\perp}$

Usando notación fasorial podemos escribir el campo eléctrico en la dirección del eje como  $\mathbf{E}_{\parallel} = E_{\parallel} e^{i\omega t} \mathbf{e}_{\parallel}$ . Este campo induce una distribución de carga en la superficie del cilindro. El potencial perturbado fuera del cilindro se puede escribir usando coordenadas cilíndricas  $(\rho, z)$  como si fuese el creado por una densidad lineal de carga efectiva  $\lambda(z)$  a lo largo del eje  $z$  (Stone *et al.* (1999); Hohman *et al.* (2001); Hinch (1991)), nótese que el eje  $z$  coincide con el eje principal del cilindro:

$$\phi_{\parallel} = -E_{\parallel} z + \frac{1}{4\pi\epsilon} \int_{-a}^a \frac{\lambda(z')}{\sqrt{(z-z')^2 + \rho^2}} dz' \quad (3.30)$$

En nuestro caso la densidad lineal de carga  $\lambda(z)$  es compleja. La condición de contorno en la superficie del cilindro y lejos de los bordes ( $z = \pm a$ ) es:

$$\frac{\sigma}{i\omega C_{DL}} \frac{\partial \phi_{\parallel}}{\partial \rho} \Big|_{\rho=b} = \phi_{\parallel}|_{\rho=b} \quad (3.31)$$

Para cilindros delgados  $\lambda(z)$  varía en distancias del orden de  $a \gg b$  y el potencial en la superficie del cilindro es (Hinch (1991)):

$$\phi_{\parallel}(z, b) \sim -E_{\parallel} z + \frac{\lambda(z)}{2\pi\epsilon} \ln(a/b) \quad (3.32)$$

donde se ha aproximado la integral de 3.30 mediante análisis asintótico. Derivando la ecuación 3.30:

$$\left. \frac{\partial \phi_{\parallel}}{\partial \rho} \right|_{\rho=b} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \int_{-a}^a \frac{\lambda(z')b}{((z-z')^2 + b^2)^{3/2}} dz' \sim -\frac{\lambda(z)}{2\pi\epsilon b} \quad (3.33)$$

si sustituimos (3.32) y (3.33) en (3.31) podemos obtener la densidad lineal de carga:

$$\lambda(z) = 2\pi\epsilon E_{\parallel} z \frac{i\tilde{\omega}_b}{1 + i\tilde{\omega}_b \ln(1/\beta)} \quad (3.34)$$

siendo  $\tilde{\omega}_b = C_{DL}\omega b/\sigma$  una frecuencia adimensional relacionada con la frecuencia adimensional previamente definida a través de  $\tilde{\omega}_b = \tilde{\omega}\beta$ . Una vez que tenemos la densidad de carga, podemos obtener el dipolo inducido.

$$p_{\parallel} = \int_{-a}^a z\lambda(z)dz = \frac{4\pi\epsilon a^3 E_{\parallel}}{3} \frac{i\tilde{\omega}_b}{1 + i\tilde{\omega}_b \ln(1/\beta)} \quad (3.35)$$

La parte real y la imaginaria de la polarizabilidad adimensional  $A = \alpha_{\parallel}/(4\pi a^3 \epsilon)$  son:

$$\text{Re}[A] = \frac{\tilde{\omega}_b^2 \ln(1/\beta)}{3[1 + \tilde{\omega}_b^2 \ln^2(1/\beta)]} \quad (3.36)$$

$$\text{Im}[A] = \frac{\tilde{\omega}_b}{3[1 + \tilde{\omega}_b^2 \ln^2(1/\beta)]} \quad (3.37)$$

El máximo de la parte imaginaria se alcanza para  $\tilde{\omega}_b = 1/\ln(1/\beta)$ . Cuando  $\tilde{\omega}_b \rightarrow \infty$ , el cilindro se comporta como un conductor perfecto y la polarizabilidad está de acuerdo con la obtenida para un esferoide conductor delgado  $\alpha = 4\pi\epsilon a^3/[3\ln(1/\beta)] + O(1/\ln^2(1/\beta))$  (Jones (1995)). En la figura 3.11 se compara el resultado del cálculo asintótico y el resultado numérico para  $\beta = 0.04$ . Aunque ambos resultados no coinciden exactamente, vemos que el cálculo asintótico nos da el orden de magnitud de la polarizabilidad y también, en buena aproximación, la frecuencia a la que la parte imaginaria alcanza su máximo. Según el cálculo asintótico, esta frecuencia es  $\tilde{\omega}_b = 1/\ln(1/\beta)$  y escrita en forma dimensional  $\omega = \sigma/(bC_{DL} \ln(a/b))$ .

El dipolo inducido por un campo impuesto en la dirección perpendicular al eje principal de la varilla  $p_{\perp}$  ya fue estimado en la sección 3.1. Multiplicando por la longitud de la varilla,  $2a$ , el momento dipolar por unidad de longitud en la dirección perpendicular al eje (ecuación 3.17), se obtiene:

$$p_{\perp} = 4\pi\epsilon ab^2 E_{\perp} \frac{i\tilde{\omega}_b - 1}{i\tilde{\omega}_b + 1} \quad (3.38)$$

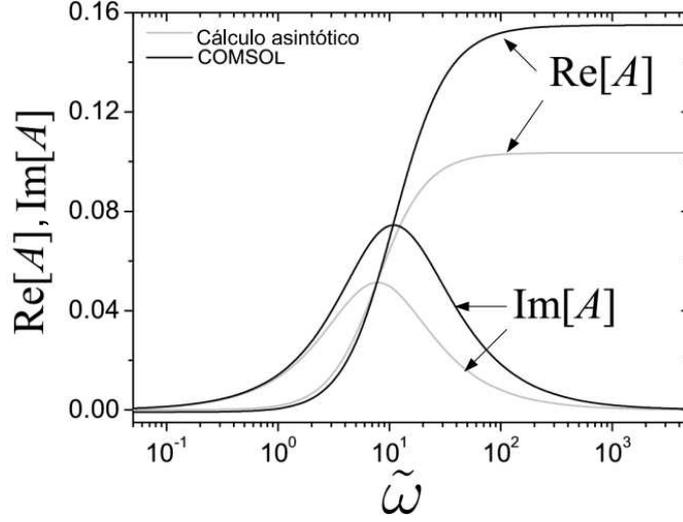


Figura 3.11: Polarizabilidad adimensional como función de la frecuencia adimensional  $\tilde{\omega}$  según el cálculo asintótico (gris) y según el cálculo numérico hecho con COMSOL (negro). Ambos cálculos están hechos para  $\beta = b/a = 0.04$

Si lo comparamos con el  $p_{\parallel}$  calculado a partir de la aproximación de varilla delgada, resulta que  $|p_{\perp}/p_{\parallel}| \sim \beta^2 \ln(1/\beta)$ .

### 3.2.2. Rotación debida al dipolo inducido

Vimos que la velocidad angular que alcanzaba la varilla cuando imponíamos un campo rotatorio puro, debida al par de fuerzas eléctrico, venía dada por:

$$\Omega_{ROT}^e = -\frac{3\varepsilon E_0^2}{4\eta} \left( \ln \frac{1}{\beta} + \delta_{\perp} \right) \text{Im}[A] \quad (3.39)$$

usando la polarizabilidad adimensional que hemos obtenido a partir de la aproximación de varilla delgada y sabiendo que bajo dicha aproximación podemos despreciar  $\delta_{\perp}$  frente a  $\ln \frac{1}{\beta}$  llegamos a:

$$\Omega_{ROT}^e = -\frac{\varepsilon E_0^2}{4\eta} \frac{\tilde{\omega}_b \ln 1/\beta}{[1 + \tilde{\omega}_b^2 \ln^2(1/\beta)]} \quad (3.40)$$

mientras que la velocidad angular inducida por un campo impuesto en una dirección fija venía dada por (véase la ecuación 3.27):

$$\Omega_{EO}^e = \frac{3\varepsilon E_0^2}{4\eta} \left( \ln \frac{1}{\beta} + \delta_{\perp} \right) \text{Re}[A] \sin \theta \cos \theta \quad (3.41)$$

y a partir de la aproximación de varilla delgada:

$$\Omega_{EO}^e = \frac{\varepsilon E_0^2}{4\eta} \frac{\tilde{\omega}_b^2 \ln^2(1/\beta)}{[1 + \tilde{\omega}_b^2 \ln^2(1/\beta)]} \sin \theta \cos \theta \quad (3.42)$$

### 3.2.3. Rotación debida al flujo electroosmótico

Con los cálculos hechos en la sección anterior podemos dar una expresión analítica que dé cuenta de los efectos del flujo electroosmótico inducido por el campo impuesto, si aceptamos la aproximación de varilla delgada. Cuando la capa doble en la interfase varilla-electrolito está cargada (lo que sucede a bajas frecuencias), el campo eléctrico actúa sobre las cargas moviéndolas y dando lugar a un movimiento de fluido en torno a la varilla. La velocidad del fluido en la superficie de la varilla, que llamamos velocidad de deslizamiento, puede obtenerse una vez tenemos la solución para el potencial eléctrico a partir de la expresión (ecuación 1.52)

$$\mathbf{v}_s = -(\varepsilon/2\eta)\text{Re}[\phi_s \nabla_s \phi_s^*] \quad (3.43)$$

siendo  $\phi_s$  y  $\nabla_s$  respectivamente, el potencial en la superficie de la varilla y el gradiente superficial. Teniendo en cuenta que el potencial puede escribirse como  $\phi = \phi_{\perp} + \phi_{\parallel}$ :

$$\phi_{s\parallel} = \frac{-E_{\parallel} z}{1 + i\tilde{\omega}_b \ln(1/\beta)} \quad (3.44)$$

$$\nabla_s \phi_{\parallel} = \frac{-E_{\parallel}}{1 + i\tilde{\omega}_b \ln(1/\beta)} \mathbf{u}_z \quad (3.45)$$

$$\phi_{s\perp} = -\frac{2E_{\perp} b \cos \varphi}{1 + i\tilde{\omega}_b} \quad (3.46)$$

$$\nabla_s \phi_{\perp} = \frac{2E_{\perp} \sin \varphi}{1 + i\tilde{\omega}_b} \mathbf{u}_{\varphi} \quad (3.47)$$

Siguiendo las referencias (Saintillan *et al.* (2006); Solomentsev & Anderson (1994)) la contribución a la velocidad angular debida a la velocidad de deslizamiento en la superficie de una varilla delgada es:

$$\Omega^{ICEO} = -\frac{3}{2a^3} \int_{-a}^a z \mathbf{u}_z \times \tilde{\mathbf{v}}_s dz \quad (3.48)$$

donde

$$\tilde{\mathbf{v}}_s = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{v}_s(z, \varphi) d\varphi \quad (3.49)$$

Debido a la simetría, los términos  $\phi_{s\parallel} \nabla_s \phi_{\parallel}^*$  y  $\phi_{s\perp} \nabla_s \phi_{\perp}^*$  no generan rotación. En nuestro caso el término  $\phi_{s\perp} \nabla_s \phi_{\parallel}^*$  tampoco produce rotación,

porque es paralelo a  $\mathbf{u}_z$ . El término de la velocidad de deslizamiento que contribuye a la rotación es:

$$\mathbf{v}_s^{ROT} = -\frac{\varepsilon}{2\eta} \text{Re} \left[ \frac{-E_{\parallel} z}{1 + i\tilde{\omega}_b \ln(1/\beta)} \frac{2E_{\perp}^* \sin \varphi}{1 - i\tilde{\omega}_b} \right] \mathbf{u}_{\varphi} \quad (3.50)$$

Y teniendo en cuenta que  $\tilde{\omega}_b \sim 1/\ln(1/\beta) \ll 1$

$$\mathbf{v}_s^{ROT} \approx \frac{\varepsilon}{2\eta} \text{Re} \left[ \frac{2zE_{\parallel}E_{\perp}^* \sin \varphi}{1 + i\tilde{\omega}_b \ln(1/\beta)} \right] \mathbf{u}_{\varphi} \quad (3.51)$$

Sustituyendo en la expresión (3.48) llegamos a

$$\Omega^{ICEO} = \frac{\varepsilon}{2\eta} \text{Re} \left[ \frac{E_{\parallel}E_{\perp}^*}{1 + i\tilde{\omega}_b \ln(1/\beta)} \right] \mathbf{u}_y \quad (3.52)$$

En el caso de un campo impuesto en una dirección fija (electroorientación) tenemos

$$\Omega_{EO}^{ICEO} = \frac{\varepsilon}{2\eta} \frac{E_0^2 \cos \theta \sin \theta}{1 + \tilde{\omega}_b^2 \ln^2(1/\beta)} \quad (3.53)$$

y la varilla tiende a orientarse en la dirección del campo. Para el caso de la electrorotación

$$\Omega_{ROT}^{ICEO} = \frac{\varepsilon E_0^2}{2\eta} \frac{\tilde{\omega}_b \ln(1/\beta)}{1 + \tilde{\omega}_b^2 \ln^2(1/\beta)} \quad (3.54)$$

y la varilla rota en la misma dirección en la que rota el campo eléctrico (rotación “cofield”). Para el límite de bajas frecuencias,  $\tilde{\omega}_b \rightarrow 0$ , la ecuación (3.53) coincide con la dada en las referencias (Saintillan *et al.* (2006))  $\Omega_{EO}^{ICEO} = \varepsilon E_0^2 \cos \theta \sin \theta / 2\eta$  cuando tenemos en cuenta que el promedio temporal de  $\cos^2(\omega t) = 1/2$ .

La figura 3.12 nos da una explicación cualitativa de los flujos que se generan en torno a las varillas y de cómo dichos flujos inducen la rotación, a partir de la carga inducida en la capa doble y de la interacción de dicha carga con el campo eléctrico.

En la figura 3.12a) se representan las cargas y los flujos que producen rotación y que son debidos al término cruzado  $\phi_{s\parallel} \nabla_s \phi_{\perp}^*$ . Debido a la simetría, los términos  $\phi_{s\parallel} \nabla_s \phi_{\parallel}^*$  y  $\phi_{s\perp} \nabla_s \phi_{\perp}^*$  generan flujos en torno a la varilla pero no producen rotación. La figura 3.12a) muestra la carga inducida en la capa doble por la componente del campo en la dirección del eje principal de la varilla y el flujo generado por la acción de la componente del campo en la dirección perpendicular al eje principal. Podemos interpretar lo que representamos en la figura 3.12a) imaginando que la

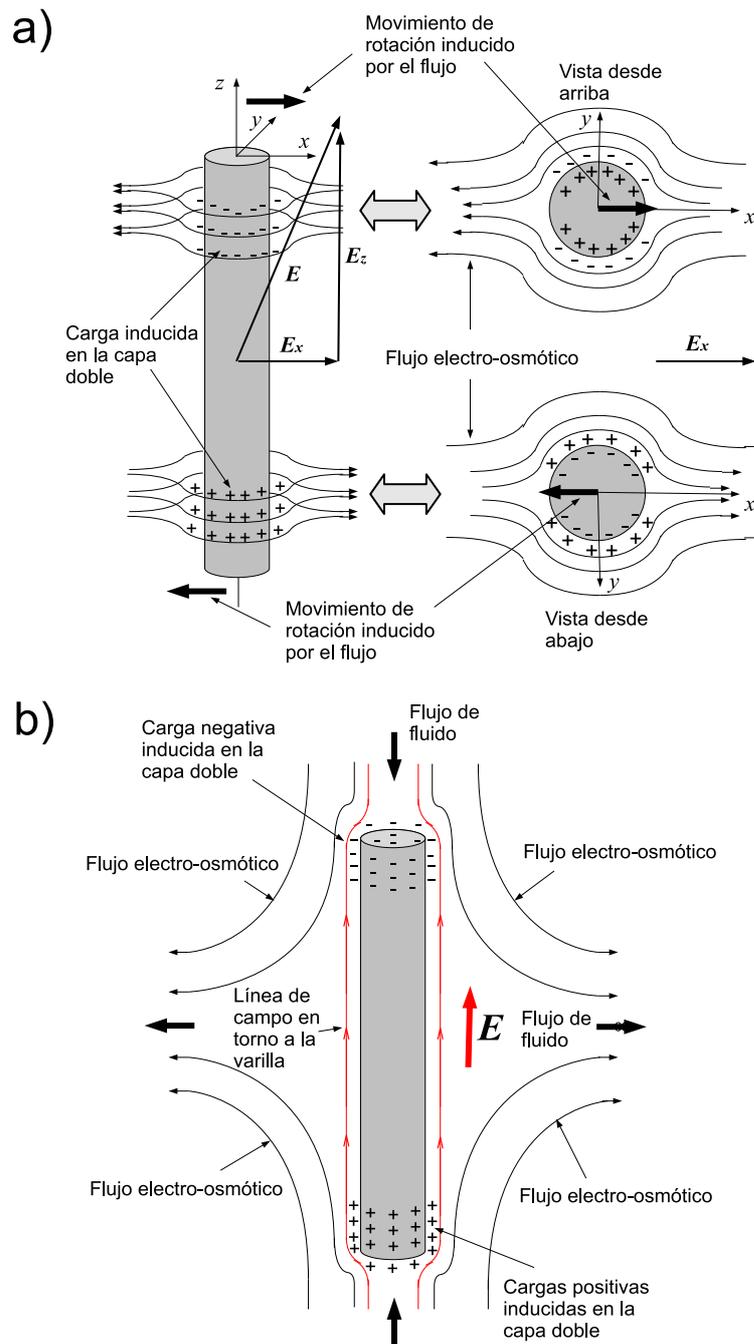


Figura 3.12: Esquema de los flujos que se generan en torno a la varilla. a) Flujo inducido por la componente del campo perpendicular al eje de la varilla. b) Flujo inducido por la componente del campo paralela al eje de la varilla.

parte superior de la varilla es una partícula que por electroforesis se desplaza hacia la derecha mientras que la parte inferior se desplaza hacia la izquierda. El término  $\phi_{s\parallel} \nabla_s \phi_{\parallel}^*$  es el responsable de los flujos representados en la figura 3.12b) (Rose *et al.* (2009)), estando el campo aplicado en la dirección del eje principal de la varilla. Estos flujos se extienden a distancias del orden de la longitud de la varilla. Los flujos generados por el término  $\phi_{s\perp} \nabla_s \phi_{\perp}^*$  se extienden a distancias mucho menores, del orden del diámetro de la varilla. En una situación más general, cuando el campo no está aplicado en la dirección del eje principal de la varilla, el flujo es una combinación de los flujos representados en las figura 3.12a) y 3.12b).

### 3.2.4. Rotación total

La velocidad angular total será la suma de la que produce el campo eléctrico actuando sobre el dipolo y la debida al flujo electroosmótico. Para la electrorotación escribiremos:

$$\Omega_{ROT}^{Total} = \Omega_{ROT}^e + \Omega_{ROT}^{ICEO} \quad (3.55)$$

Y podemos calcular la velocidad angular a partir de las ecuaciones 3.40 y 3.54, resultando

$$\Omega_{ROT}^{Total} = \frac{\varepsilon E_0^2}{4\eta} \frac{\tilde{\omega}_b \ln(1/\beta)}{1 + \tilde{\omega}_b^2 \ln^2(1/\beta)} \quad (3.56)$$

Lo que indica que la varilla rota “cofield”, ya que la velocidad angular inducida por el flujo electroosmótico es cofield y resulta ser el doble, en valor absoluto, de la que induce el campo rotatorio actuando sobre el dipolo inducido. Como veremos en los resultados experimentales este no es el caso y la rotación debida al dipolo inducido es mucho más importante. Resulta que la velocidad de deslizamiento electroosmótica que se predice por el modelo de una capa doble ideal (sólo con capa difusa) es más alta que la medida experimentalmente, a menudo por un orden de magnitud (Bazant & Squires (2010)).

Para la electroorientación, a partir de las ecuaciones 3.42 y 3.53, tenemos que:

$$\Omega_{EO}^{Total} = \frac{\varepsilon E_0^2 \sin \theta \cos \theta}{4\eta [1 + \tilde{\omega}_b^2 \ln^2(1/\beta)]} [2 + \tilde{\omega}_b^2 \ln^2(1/\beta)] \quad (3.57)$$

Que nos indica que para valores bajos de la frecuencia,  $\tilde{\omega}_b \ll 1$ , la orientación es debida a la ICEO. Por contra, para valores altos,  $\tilde{\omega}_b \gg 1$ ,

la orientación se debe a la interacción campo-dipolo. Tanto la ICEO como la interacción campo-dipolo orientan a la varilla en la dirección del campo eléctrico.

### 3.3. Conclusión

Hemos visto que en nuestro caso, donde la longitud de la varilla es mucho mayor que su diámetro ( $b/a = 0.04$ ), la polarizabilidad a lo largo del eje principal de la varilla domina sobre la polarizabilidad en la dirección perpendicular al eje,  $|\alpha_{||}| \gg |\alpha_{\perp}|$ . La velocidad angular generada por el par de fuerzas sobre el dipolo en el caso de la electrorotación es directamente proporcional a la parte imaginaria de la polarizabilidad ( $\Omega_{ROT} \propto \text{Im}[\alpha_{||}]$ ) mientras que en el caso de la electroorientación la velocidad angular generada por el par de fuerzas sobre el dipolo es proporcional a la parte real ( $\Omega_{EO} \propto \text{Re}[\alpha_{||}]$ ).

La acción del campo eléctrico sobre la carga inducida en la capa doble se traduce en la aparición de un flujo de fluido en la superficie de la varilla, llamado ICEO. Se ha calculado la rotación de la varilla debida a este flujo. La rotación total se explica como el resultado de un par de fuerzas que se debe a la acción del campo eléctrico aplicado sobre el dipolo inducido en la varilla y la rotación inducida por la ICEO. La electrorotación debida al par de fuerzas eléctrico tiene sentido contrario al sentido en el que rota el campo (rotación “counterfield”) mientras que la rotación que produce el flujo tiene el mismo sentido que el sentido de rotación del campo (rotación “cofield”). Ambos, tanto la rotación debida al dipolo como la debida a la ICEO tienen la misma frecuencia característica y el valor máximo de la segunda es doble que el valor máximo que alcanza la primera. Se predice, por tanto, electrorotación “cofield” con el modelo de una capa doble ideal (donde toda la capa es difusa).

En el caso de la electroorientación, la orientación debida a la ICEO domina a bajas frecuencia mientras que la orientación debida a la acción del campo eléctrico sobre el dipolo inducido domina cuando la frecuencia del campo aplicado es alta. También aquí la velocidad angular de rotación es mayor cuando se debe a la ICEO que cuando se debe al par de fuerzas eléctrico pero ambos contribuyen a orientar la varilla en la dirección del campo aplicado. En el siguiente capítulo se compararán los resultados experimentales con las predicciones teóricas que se han obtenido en el presente.

## Capítulo 4

# Electrorotación y electroorientación de nanovarillas de plata: Resultados experimentales

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de electrorotación y electroorientación de nanovarillas de plata en disolución acuosa de KCl, y se comparan con las predicciones teóricas del Capítulo 3. A la hora de hacer la comparación deberemos considerar las circunstancias que nos alejan de la situación ideal presentada en el capítulo anterior. Estas circunstancias son fundamentalmente dos: la interacción de las nanovarillas con el sustrato sobre el que se hallan, y la no idealidad de la capa doble en la superficie de las varillas. La primera influye en el par eléctrico y en la fricción viscosa. La segunda circunstancia puede ser la responsable de una reducción del flujo de ICEO en torno a las varillas. Cuando se consideran estos efectos, el ajuste de los resultados experimentales a las predicciones nos lleva a concluir que la electroorientación y la electrorotación de las nanovarillas son el resultado del par de fuerzas que el campo eléctrico ejerce sobre el dipolo inducido y la rotación inducida por el flujo de ICEO.

## 4.1. Detalles experimentales

Las nanovarillas con las que realizamos nuestros experimentos son de plata y fueron suministradas por la empresa “Nanostructured & Amorphous Materials, Inc”. Originalmente las nanovarillas venían en un frasco en el que el 70 % de la masa es plata y el 30 % restante es etanol. Durante la síntesis de las nanovarillas se añade polivinilpirrolidona (PVP) y este polímero podría estar presente en la superficie de las mismas. Las nanovarillas tienen forma cilíndrica y son polidispersas, su longitud es  $8.5 \pm 3.6 \mu\text{m}$  y su diámetro  $386 \pm 48 \text{ nm}$ . En nuestros experimentos nos hemos centrado en aquellas varillas cuya longitud está entre 6 y 7  $\mu\text{m}$ . Para este tamaño de varilla se encuentra que el diámetro varía entre 160 y 320 nm. La figura 4.1a) es una imagen de las nanovarillas tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM). La figura 4.1b) es un histograma en el que se muestra el resultado de un estudio estadístico sobre la relación de aspecto de las varillas  $\beta = b/a$ , siendo  $b$  el radio de la nanovarilla y  $a$  la mitad de su longitud. En el eje de ordenadas de esta figura se representa la frecuencia de aparición para un determinado valor de  $\beta$ , expresada en porcentaje. Este estudio se hizo tomando 21 imágenes SEM de varillas cuya longitud estaba comprendida entre 6 y 7  $\mu\text{m}$ . El resultado de este estudio nos dió un valor medio de  $\langle \beta \rangle = 0.04 \pm 0.01$ , siendo el error la desviación estándar de la distribución.

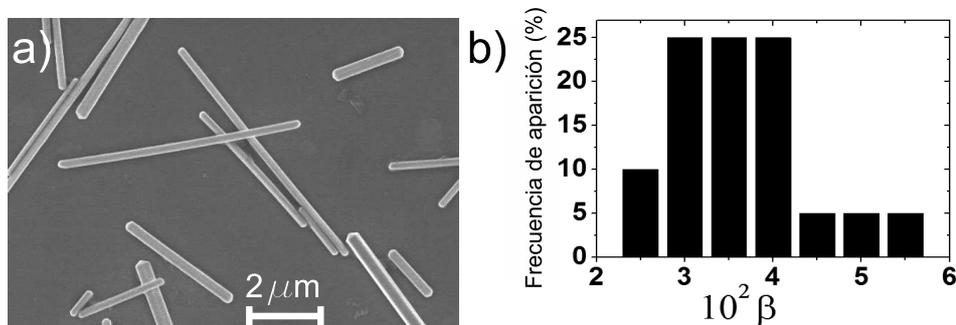


Figura 4.1: a) Imagen de las nanovarillas de plata tomada con un microscopio electrónico de barrido. b) Histograma que muestra el resultado del estudio estadístico sobre la distribución de tamaños de las varillas.

Con el fin de eliminar el etanol, las varillas se lavaron varias veces usando una solución de cloruro potásico (KCl) en agua pura con la misma conductividad con la que hacemos el experimento. En nuestros experimentos hemos fijado la conductividad del electrolito a los siguientes valores: 1.5, 5 y 15 mS/m. Las nanovarillas se colocaron en el centro de una estructura cuadrupolar formada por electrodos circulares como la que usamos para

la electrorrotación de las esferas de Ti (Capítulo 2). Para los experimentos de electrorrotación aplicamos un potencial con una fase creciente en sentido antihorario (la diferencia de fase entre electrodos consecutivos es de  $90^\circ$ ), con esto conseguimos un campo que rota en sentido horario (Figura 4.2a)). Para los experimentos de electroorientación la configuración que usamos es la que se muestra en la figura 4.2b). Se aplica una diferencia de potencial de  $2V_0$  entre electrodos opuestos, dejando los otros dos como electrodos flotantes y generando así un campo en una dirección fija. Cuando queremos cambiar la dirección del campo para aplicarlo en una dirección que forma  $90^\circ$  con la primera lo que hacemos es accionar los conmutadores y los electrodos entre los que existía la diferencia de potencial pasan a ser electrodos flotantes mientras que la diferencia de potencial se establece entre los que inicialmente eran electrodos flotantes. El gap entre electrodos opuestos era de 0.5 mm. El movimiento de las varillas se observó con un microscopio invertido y se grabó para su posterior análisis.

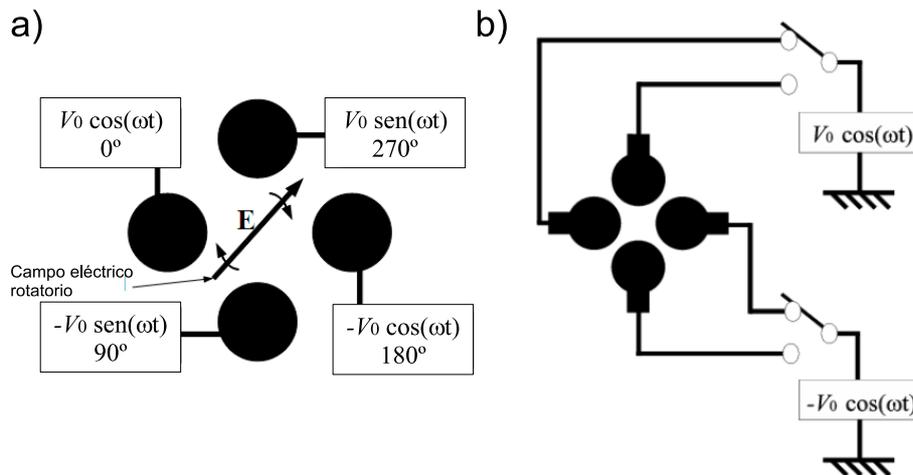


Figura 4.2: a) Configuración usada para generar el campo eléctrico en los experimentos de electrorrotación. b) Configuración usada en los experimentos de electroorientación.

## 4.2. Resultados Experimentales

### 4.2.1. Electrorrotación

Para medir la velocidad angular de las varillas, se grabó el movimiento de las mismas y el posterior análisis de dicho movimiento nos permitió conocer el ángulo que las varillas formaban con una determinada dirección

de referencia, como función del tiempo. Para analizar los vídeos desarrollamos un programa en “MATLAB” cuyos detalles explicamos en el Apéndice B. Básicamente lo que hace el programa es medir el tiempo que tarda la varilla en realizar un número de vueltas dado.

**Dependencia con la conductividad y la frecuencia** Para los experimentos de electrorotación usamos tres valores distintos para la conductividad de la solución de KCl: 1.5, 5 y 15 mS/m. La frecuencia del campo aplicado,  $f = \omega/2\pi$ , se varió entre 2.5 kHz y 1.6 MHz. El voltaje aplicado a cada electrodo era de 10V pico-pico. Los espectros de rotación de las nanovarillas se muestran en la figura 4.3 para las tres conductividades y para el rango de frecuencias que impusimos. Cada punto representa el promedio de la medida sobre 5 nanovarillas cuyas longitudes están comprendidas en el rango que va de 6 a 7  $\mu\text{m}$ . Las barras de error representan la dispersión de esas 5 medidas y sólo las representamos para el caso de  $\sigma = 1.5$  mS/m. Se encontró que las nanovarillas rotaban en sentido contrario al de rotación del campo eléctrico. La velocidad angular  $\Omega \equiv \dot{\theta}$  como función de la frecuencia (figura 4.3) tiene forma de campana. La frecuencia de la señal aplicada  $f$  correspondiente al máximo de rotación aumenta con la conductividad del electrolito.

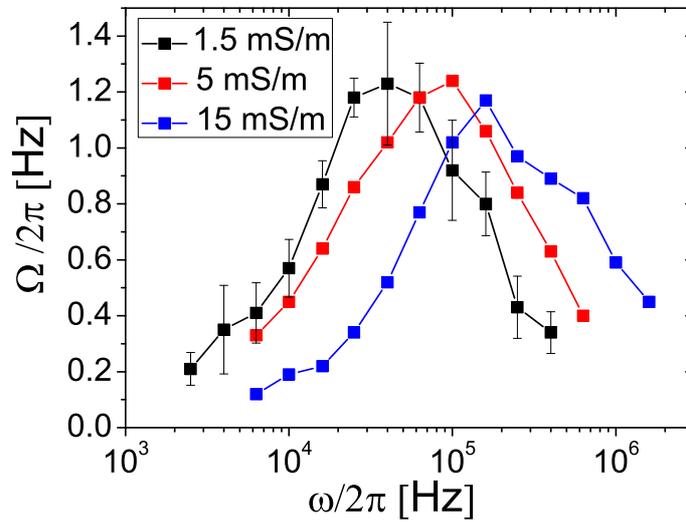


Figura 4.3: Número de vueltas de las nanovarillas de plata por unidad de tiempo como función de la frecuencia y de la conductividad. Para un voltaje aplicado de 10V pico-pico, y para un rango de longitudes  $2a$  entre 6 y 7  $\mu\text{m}$ .

**Dependencia con el voltaje** Manteniendo la frecuencia fija,  $f = 250$  kHz, se fue variando el voltaje aplicado a los electrodos desde 6 V a 10 V pico-pico. La figura 4.4 representa el número de vueltas por unidad de tiempo, para tres longitudes diferentes y dos valores de la conductividad, como función del cuadrado del voltaje. Las nanovarillas rotaban en sentido contrario al de rotación del campo eléctrico para todos los valores del voltaje aplicado. Puede observarse que la velocidad de rotación es proporcional al cuadrado del campo.

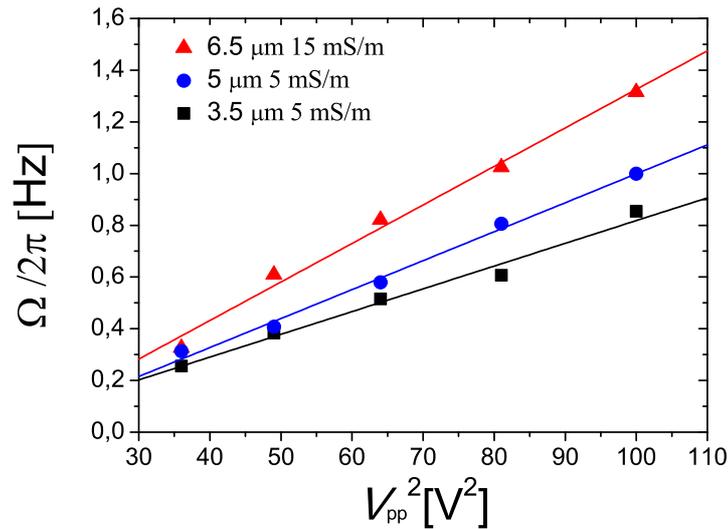


Figura 4.4: Número de vueltas por unidad de tiempo como función del cuadrado del voltaje aplicado. Se midió para tres valores distintos de la longitud y para dos valores de la conductividad. La frecuencia aplicada era  $f = 250$  kHz.

### 4.2.2. Electroorientación

Para analizar la electroorientación hicimos otro programa específico usando MATLAB. En estos experimentos imponíamos el campo en una determinada dirección y esperábamos hasta que se alcanzaba el estado estacionario en el que todas las partículas estaban orientadas en dicha dirección. Una vez que todas las partículas estaban orientadas en la dirección del campo, se cambiaba la dirección para que formase un ángulo de  $90^\circ$  con la primera. La velocidad angular de la varilla no es constante como en el caso de la electrorotación, ahora el ángulo se comporta según la función  $\tan \theta = \tan \theta_0 e^{-2\Gamma t}$ . El valor experimental de  $\Gamma$  se obtiene ajustando  $\tan \theta(t)$  a una exponencial decreciente.

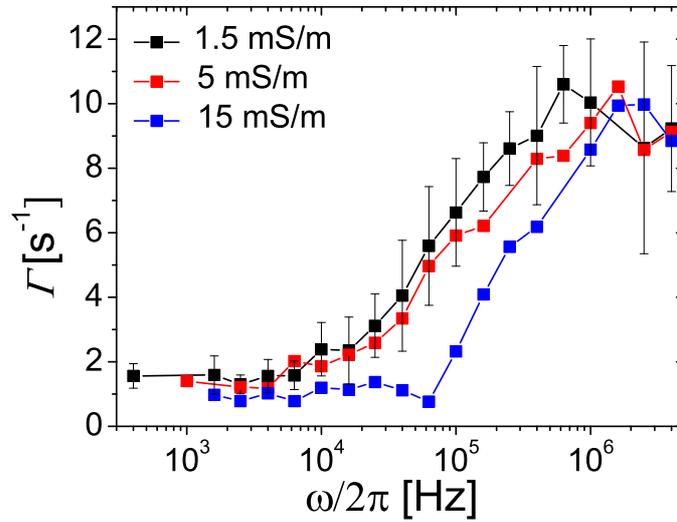


Figura 4.5:  $\Gamma$  como función de la frecuencia y para tres valores distintos de la conductividad: 1.5, 5 y 15 mS/m

**Dependencia con la conductividad y la frecuencia** La figura 4.5 muestra el resultado de las medidas de  $\Gamma$ , el inverso del tiempo característico de orientación, como función de la frecuencia y para tres valores distintos de la conductividad: 1.5, 5 y 15 mS/m. El voltaje aplicado a los electrodos en la configuración que se muestra en la figura 4.2.b) era  $V_0 = 5V$ . La frecuencia abarcaba de los 0.4 kHz hasta los 4 MHz.

### 4.3. Comparación con las predicciones teóricas

#### 4.3.1. Electrorotación

**Dependencia con la conductividad y la frecuencia** Los resultados teóricos obtenidos en el Capítulo 3 indicaban que la influencia de los flujos electroosmóticos generados en torno a las varillas eran importantes en los experimentos de electrorotación. Se encontró que la velocidad angular inducida por dichos flujos era en sentido opuesto y el doble que la velocidad angular debida a la interacción del campo eléctrico con el dipolo inducido. Sin embargo, la velocidad de deslizamiento electroosmótica que se encuentra experimentalmente es menor que la que predice la teoría, algunas veces hasta un orden de magnitud menor (Bazant & Squires (2010)). Se han propuesto diversas razones para explicar este hecho; el

Conductivity (mS/m)	$C_{DL}$ (F m <sup>-2</sup> )	$C_{DH}$ (F m <sup>-2</sup> )	$C_{S+DH}$ (F m <sup>-2</sup> )
1.5	$1.9 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-2}$
5	$3.5 \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$
15	$4.3 \times 10^{-2}$	$7.3 \times 10^{-2}$	$4.4 \times 10^{-2}$

Tabla 4.1: Valores para la capacidad de la capa doble obtenida a partir de los experimentos ( $C_{DL}$ ), a partir de la predicción teórica de Debye-Hückel ( $C_{DH}$ ) y a partir de un ajuste suponiendo que hay una capa compacta en serie con la capa de doble ( $C_{S+DH}$ ).

recubrimiento dieléctrico de la superficie, por óxido por ejemplo (Green *et al.* (2002); Pascall & Squires (2010); Kilic & Bazant (2011)), la aglomeración de contra-iones debida al tamaño finito de los iones (Bazant *et al.* (2009)), la adsorción de iones en la superficie (Pascall & Squires (2010); Suh & Kang (2009)) y/o la rugosidad de la superficie (Messinger & Squires (2010)). En nuestro caso, la caída de potencial a través de la capa doble es del orden de 50 mV y la aglomeración de contra-iones puede descartarse como razón. Sin embargo, los otros efectos sí que pueden jugar algún papel. Para tener en cuenta estos efectos podemos expresar la velocidad angular de la varilla  $\Omega = \dot{\theta}$  como

$$\dot{\theta} = \dot{\theta}^e + \Lambda \dot{\theta}^{ICEO} \quad (4.1)$$

siendo  $\dot{\theta}^e$  la velocidad angular debida al par de fuerzas eléctrico sobre el dipolo y  $\dot{\theta}^{ICEO}$  la velocidad angular debida al flujo electroosmótico.  $\Lambda$  es un factor menor que 1 y que da cuenta de que, experimentalmente, la velocidad de deslizamiento es más pequeña que la que se predice teóricamente. Esta expresión fenomenológica sirve tanto para los experimentos de electrorotación como para los experimentos de electroorientación. En la figura 4.6 comparamos lo que predice la teoría del par de fuerzas sobre el dipolo (expresión 3.24), esto es, sin tener en cuenta la influencia del flujo electroosmótico, con lo que obtenemos experimentalmente. Los resultados se muestran en función de la frecuencia adimensional  $\tilde{\omega} = \omega a C_{DL} / \sigma$ . La curva teórica se calculó numéricamente empleando COMSOL tal y como se explicó en la sección 3.1. Se representa el caso de una varilla de longitud  $2a = 6.5 \mu\text{m}$  y relación de aspecto  $\beta=0.04$ . Nosotros calculamos con COMSOL el promedio del par de fuerzas eléctrico en la región de observación (véase la figura 3.6) y obtuvimos  $\langle (\text{Re}E_x \text{Im}E_y - \text{Re}E_y \text{Im}E_x) \rangle = 112 \times 10^6 \text{ V}^2/\text{m}^2$ .

Para adimensionalizar la frecuencia experimental  $\omega$ , los datos se ajusta-

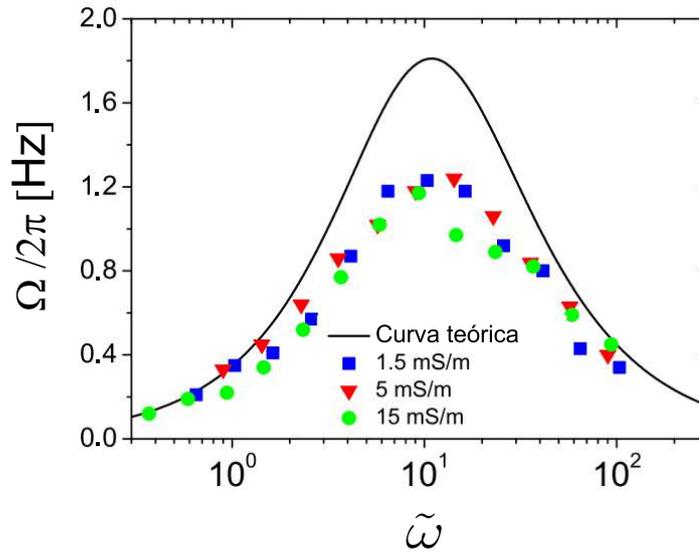


Figura 4.6: Espectros de rotación como función de la frecuencia adimensional  $\tilde{\omega}$ . La curva continua se obtiene empleando la teoría del par de fuerzas sobre el dipolo inducido.

ron a una lorentziana para obtener los valores de la frecuencia que nos da el máximo de rotación. Según vimos en la sección 3.1,  $\omega_{max}=10.97 \sigma/aC_{DL}$ , expresión que nos permite conocer el valor de  $C_{DL}$  para cada valor de la conductividad (conocido el valor de la longitud de la varilla,  $2a=6.5\mu\text{m}$  y el valor de  $\omega_{max}$ , obtenido a partir del ajuste a la lorentziana). En la tabla 4.1 se muestran los valores de  $C_{DL}$  obtenidos de esta forma, se comparan con los valores predichos por el modelo teórico de Debye-Hückel  $C_{DH}$  y también se comparan con los valores que se obtienen cuando suponemos que existe una capa compacta en serie con la capa difusa  $C_{S+DH}$ .

Los valores obtenidos experimentalmente (primera columna de capacidades) son cercanos a los que predice el modelo de Debye-Hückel (segunda columna), lo que apoya nuestra hipótesis de que la polarización de las varillas se debe a la carga de la capa doble. Si, para hacer el ajuste, se añade una capa compacta en serie con la capa difusa los valores se acercan más (compárense la primera y la tercera columnas) y la diferencia máxima entre ambas es menor que el 15%, con un valor para la capacidad de la capa compacta de  $C_S = 0.11 \text{ F m}^{-2}$ .

**Dependencia con el voltaje** La ecuación 3.20 indica que la velocidad angular de las varillas es proporcional al cuadrado del campo apli-

cado y, por tanto, proporcional al cuadrado del voltaje que aplicamos a los electrodos en nuestros experimentos  $\Omega/2\pi \propto V_{pp}^2$ . En los resultados experimentales mostrados en la Figura 4.4 se ve que la velocidad angular guarda una relación lineal con el cuadrado del voltaje aplicado y esto está de acuerdo, por tanto, con las predicciones teóricas. Podemos afirmar entonces que al menos dentro del rango de voltaje aplicado (6V – 10V), nuestro modelo teórico, que explica la polarización de las varillas en términos de la carga inducida en la capa doble, es válido.

### 4.3.2. Electroorientación

En la figura 4.7 comparamos la predicción teórica según el par de fuerzas sobre el dipolo y sin tener en cuenta la influencia del flujo electroosmótico, con los resultados experimentales. Los resultados se muestran en función de la frecuencia adimensional  $\tilde{\omega} = \omega a C_{DL} / \sigma$ . Las capacidades obtenidas a partir de los experimentos de electrorotación (véase la tabla 4.1) se usaron para adimensionalizar la frecuencia. Según la expresión 3.28

$$\Gamma = \frac{\text{Re}[\alpha_{||}] E_0^2}{4\gamma} \quad (4.2)$$

y por tanto, podemos calcular  $\Gamma$  a partir de la polarizabilidad de la varilla  $\alpha_{||}$  y el campo eléctrico. La polarizabilidad se calculó numéricamente usando COMSOL. El campo se calculó a partir de su promedio en la región de observación y obtuvimos  $E_0^2 = 121 \times 10^6 \text{ V}^2/\text{m}^2$ .

Si observamos los datos podemos ver que la teoría del dipolo puede explicar cualitativamente la dependencia de la electroorientación con la frecuencia. Sin embargo, los valores de  $\Gamma$  obtenidos a bajas frecuencias son inexplicables si atendemos sólo a la teoría del dipolo, que nos dice que a bajas frecuencias existe una cierta orientación pero muy pequeña. Esto se traduciría en tiempos muy largos de orientación, que no es lo que se observa. A bajas frecuencias, lo que orienta a las varillas son los flujos electroosmóticos, como se explica en la figura 3.12. Como apoyo a la hipótesis de que los flujos de ICEO son los responsables de la orientación a baja frecuencia, presentamos la interacción entre varillas a bajas y altas frecuencias (véase la figura 4.8a)). A bajas frecuencias las varillas se atraen por los extremos para después colocarse una junto a la otra y posteriormente repelerse. Este movimiento es muy similar al que se obtendría debido al flujo electroosmótico que se describe en la figura 3.12b). Este comportamiento de varillas metálicas a frecuencias bajas se observó por primera vez por Rose *et al.* (2009) y atribuyeron el movimiento al resultado del flujo ICEO alrededor de las varillas. Además se

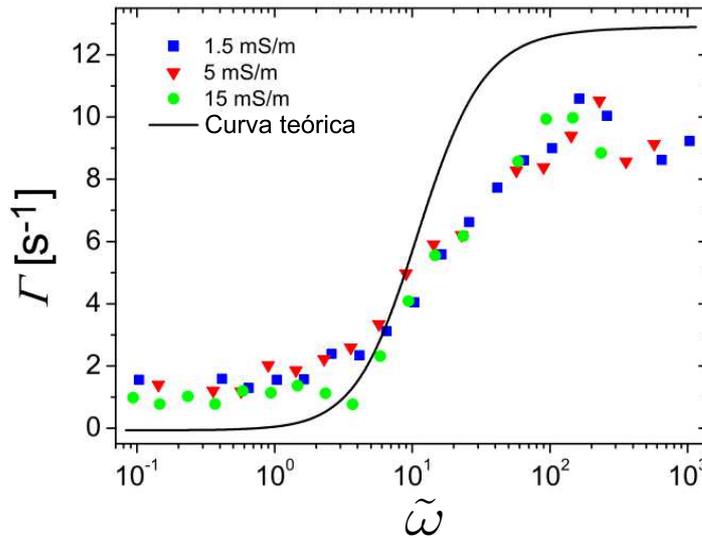


Figura 4.7: Espectros de Electroorientación como función de la frecuencia adimensional, y su comparación con la predicción teórica. La curva teórica se ha obtenido empleando la teoría del par de fuerzas sobre el dipolo.

ha demostrado para otros sistemas experimentales que el flujo electroosmótico disminuye conforme aumenta la conductividad del electrolito (Bazant & Squires (2010); Green *et al.* (2000); Studer *et al.* (2004)), esto se traduce en una disminución de  $\Gamma$  conforme aumenta la conductividad y es lo que mostramos en la figura 4.7. Claramente observamos que los valores de  $\Gamma$  correspondientes a la conductividad de 15 mS/m son mucho más pequeños que los correspondientes a las otras conductividades.

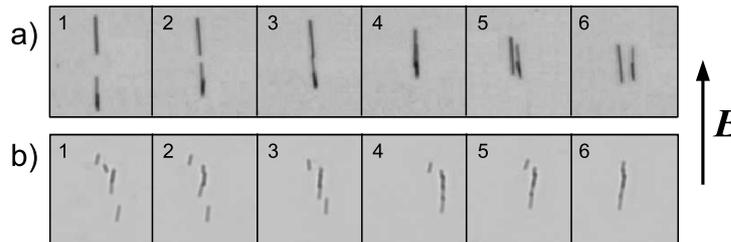


Figura 4.8: Imágenes que muestran la interacción entre varillas. a) A bajas frecuencias (3.2 kHz) las varillas se atraen tendiendo a colocarse una junto a la otra para posteriormente repelerse. Esto concuerda con un flujo electroosmótico como el que se describe en la figura 3.12b). b) A altas frecuencias (1.6 MHz) las partículas experimentan una interacción del tipo dipolo-dipolo y tienden a alinearse una tras otra formando cadenas.

Sin embargo, a altas frecuencias, el flujo electroosmótico desaparece y la

orientación es debida al par eléctrico que actúa sobre el dipolo inducido. Para estas frecuencias, no observamos en  $\Gamma$  ninguna tendencia con la conductividad. Como se muestra en la figura 4.7, los datos obtenidos para  $\Gamma$  a altas frecuencias están por debajo de los predichos teóricamente (los valores medidos son 0.74 veces los valores predichos). Esta diferencia se podría explicar a partir de un aumento de la fricción viscosa cuando las varillas están cerca de la pared. En los experimentos de electrorotación los resultados obtenidos (véase la figura 4.6) también estaban por debajo de los predichos teóricamente (los valores medidos eran 0.67 veces los valores predichos). Ambos factores, 0.67 y 0.74, son similares y refuerzan la idea de que la electrorotación es debida fundamentalmente al par eléctrico actuando sobre el dipolo inducido (Arcenegui *et al.* (2013b)). Además, la diferencia entre ambos, 0.67 y 0.74, es consistente con la existencia de un poco de electrorotación “cofield” (en el mismo sentido en que rota el campo eléctrico), que es debida al flujo electroosmótico, y que tendría como resultado una electrorotación neta menor. En la siguiente sección se analiza el efecto que la presencia de la pared podría tener sobre la rotación de las nanovarillas.

El análisis realizado en el capítulo 3, en la sección 3.2 muestra que la rotación debida a la acción del campo eléctrico sobre el dipolo inducido tiene la misma frecuencia característica que la rotación debida al flujo electroosmótico.

Podemos dar una curva fenomenológica que dé cuenta de lo observado en el caso de la electroorientación. La electroorientación debida al flujo electroosmótico decrece conforme aumenta la frecuencia del campo aplicado, mientras que la electroorientación debida a la acción del campo sobre el dipolo inducido sigue la tendencia opuesta, es prácticamente nula a bajas frecuencias y aumenta con la frecuencia. Sabiendo esto podemos escribir:

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{\tilde{\omega}_{max}^2}{\tilde{\omega}_{max}^2 + \tilde{\omega}^2} + \Gamma_\infty \frac{\tilde{\omega}^2}{\tilde{\omega}_{max}^2 + \tilde{\omega}^2} \quad (4.3)$$

donde  $\Gamma_0$  y  $\Gamma_\infty$  son los valores de  $\Gamma$  para frecuencia nula e infinita respectivamente, y  $\tilde{\omega}_{max}$  es la frecuencia adimensional característica dada por  $\tilde{\omega}_{max} = \omega_{max} a C_{DL} / \sigma$ . En nuestro caso ( $b/a = 0.04$ ),  $\tilde{\omega}_{max} = 10.97$  es la frecuencia a la que el espectro de electrorotación alcanza su valor máximo y que, como se explicó en el capítulo 3, fue calculada con COMSOL. En la figura 4.9 se representa la curva dada por la ecuación 4.3, con los valores que se ajustan mejor a los resultados experimentales,  $\Gamma_0 = 1.26 \text{ s}^{-1}$  y  $\Gamma_\infty = 8.87 \text{ s}^{-1}$ . Los datos experimentales que se presentan son los correspondientes a una conductividad  $\sigma = 5 \text{ mS/m}$  y para adimensionalizar la frecuencia  $\omega$  se ha usado el valor de  $C_{DL}$  obtenido a partir de los resultados de la electrorotación para ese valor de la conductividad.

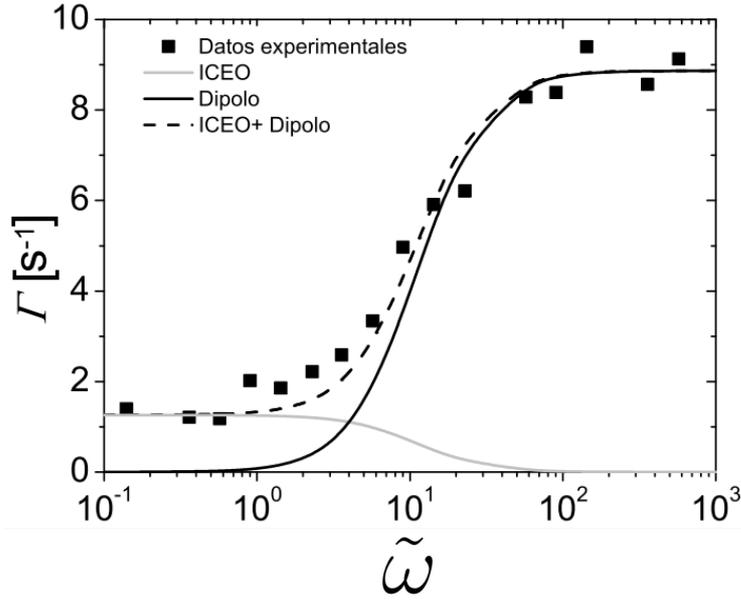


Figura 4.9: Datos experimentales para  $\sigma = 5$  mS/m junto con las curvas fenomenológicas para la orientación por ICEO, para la orientación debida al par de fuerzas sobre el dipolo inducido y para la orientación como resultante de las dos anteriores.

## 4.4. Análisis del efecto de la pared

### 4.4.1. Efecto sobre la fricción viscosa

Para estimar la fricción viscosa junto a la pared usamos la fuerza por unidad de longitud sobre un cilindro infinito que se mueve paralelo a una pared (Jeffrey & Onishi (1981)):

$$F = -\frac{4\pi\eta}{\cosh^{-1}(h/b)}U \quad (4.4)$$

siendo  $F$  la fuerza por unidad de longitud,  $U$  la velocidad del cilindro y  $h$  la distancia desde el eje central del cilindro a la pared. Para un cilindro esbelto de longitud finita y despreciando los efectos de borde, el coeficiente de fricción rotacional se puede obtener a partir de  $U = \dot{\theta}z$ , donde  $z$  es la coordenada a lo largo del eje del cilindro, medida desde su centro. El coeficiente de fricción junto a la pared ( $\gamma'$ ) viene dado por (Hunt *et al.* (1994)):

$$\gamma' = \frac{1}{\theta} \int_{-a}^a z(-F)dz = \frac{8\pi\eta a^3}{3\cosh^{-1}(h/b)} = \gamma \frac{(\ln(1/\beta) + \delta_{\perp})}{\cosh^{-1}(h/b)} \quad (4.5)$$

Aquí  $\gamma$  es el coeficiente en el seno del fluido (ecuación 3.7) cuando estamos muy lejos de la pared y  $\delta_{\perp}$  es una función definida en la sección 3.1.1. La altura típica a la que se encuentran las varillas respecto a la pared se puede estimar si consideramos las varillas como partículas con movimiento browniano. La fluctuación típica de la energía gravitatoria  $\Delta\rho_m\tau g\Delta h$  deberá igualarse a la energía térmica ( $k_B T$ ) que corresponde a la temperatura ambiente, de manera que  $\Delta h = (k_B T)/(\Delta\rho_m\tau g)$ . Donde  $\Delta\rho_m$  es la diferencia de densidad entre la plata y el electrolito,  $\tau$  es el volumen típico de la varilla y  $\Delta h$  es la altura de la varilla respecto a la pared. Para nuestras varillas  $\Delta h = 0.12 \mu\text{m}$ . Insertando este valor en la ecuación 4.5 llegamos a que  $\gamma' \sim 2.04\gamma$ . Este coeficiente de fricción implicaría que los valores experimentales observados deberían ser aproximadamente la mitad de los valores predichos. Sin embargo, la relación entre ambos valores es 0.74, que se obtendría si  $\Delta h \sim 0.30\mu\text{m}$  (del mismo orden que la calculada  $\Delta h = 0.12\mu\text{m}$ ).

#### 4.4.2. Efecto sobre el par de fuerzas eléctrico

Además del aumento de la fricción en presencia de la pared debemos tener en cuenta cómo se modifica el par de fuerzas eléctrico cuando nos aproximamos a la pared. En el capítulo 2, en la subsección (2.1.3), se analiza cómo se modifica el par de fuerzas eléctrico que actúa sobre una esfera metálica cuando ésta se encuentra en contacto con la pared, vimos que variaba en torno a un 6.5%. Hemos realizado un estudio numérico sobre cómo afecta la presencia de la pared al par de fuerzas eléctrico cuando el eje de la varilla forma un ángulo de  $45^\circ$  con la dirección en la que se aplica el campo eléctrico. El estudio corresponde a frecuencias altas, cuando el dipolo inducido en la varilla es máximo. Colocamos la varilla paralela a la pared a distintas alturas para ver cómo varía el par de fuerzas conforme cambia esa distancia (véase la figura 4.10). La pared representa el plano  $z = 0$  y el eje de la varilla coincide con el eje  $x$ . Como se ha dicho, el campo eléctrico forma un ángulo de  $45^\circ$  con el eje de la varilla y podemos escribirlo como  $\mathbf{E} = \frac{1}{\sqrt{2}}E_0(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)$ . Cerca de la pared el par eléctrico sobre la varilla no se puede calcular como el par que actúa sobre el dipolo inducido porque cerca de la pared el par será suma del par eléctrico debido al campo externo aplicado y el campo creado por las cargas imágenes. El par eléctrico se calculó numéricamente usando dos métodos distintos.

El primer método consiste en resolver la ecuación de Laplace,  $\nabla^2\phi = 0$ , usando elementos finitos e integrar el tensor de tensiones de Maxwell en la superficie de la varilla:

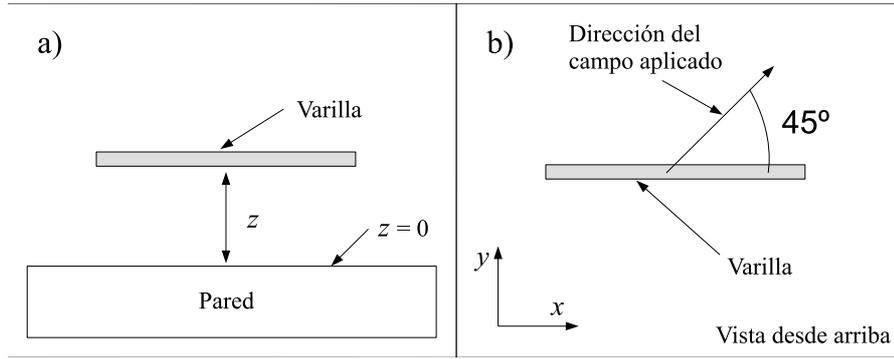


Figura 4.10: a) Se calcula el par de fuerzas en función de la altura de la varilla. b) El eje de la varilla forma un ángulo de  $45^\circ$  con la dirección del campo eléctrico aplicado.

$$T_e = \mathbf{u}_z \cdot \int \mathbf{r} \times \mathbf{T} \cdot d\mathbf{S} \quad (4.6)$$

siendo  $\mathbf{T} = \varepsilon \mathbf{E}\mathbf{E} + \frac{1}{2}\varepsilon E^2 \mathbf{I}$  el tensor de tensiones de Maxwell. Las condiciones de contorno que debemos imponer para resolver el problema son: a) la componente normal del campo ( $\partial\phi/\partial n$ ) en  $z = 0$  debe ser cero porque la pared es aislante; b) el potencial debe ser constante en toda la superficie de la varilla y debe valer cero; c) cuando nos alejamos de la varilla el potencial debe ser el debido al campo eléctrico impuesto  $\phi = -\frac{1}{\sqrt{2}}E_0(x+y)$ . Para resolver este problema se usó el programa COMSOL.

El segundo método consiste en usar la aproximación de varilla delgada. Esta aproximación será válida cuando la distancia de la varilla a la pared sea mucho mayor que el radio de la varilla. El potencial eléctrico en la superficie de la varilla puede escribirse como si fuese creado por una densidad lineal de carga efectiva  $\lambda$ , distribuida a lo largo del eje de la varilla (Hinch (1991); Stone *et al.* (1999); Hohman *et al.* (2001)). Teniendo en cuenta las cargas imágenes que aparecen en la pared aislante, el potencial fuera de la varilla puede escribirse como:

$$\phi(\mathbf{r}) = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{4\pi\varepsilon} \int_{-a}^a \frac{\lambda(s)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1(s)|} ds + \frac{1}{4\pi\varepsilon} \int_{-a}^a \frac{\lambda'(s)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2(s)|} ds \quad (4.7)$$

Aquí  $\mathbf{E}$  es el campo aplicado,  $\mathbf{r}_1(s) = (s, 0, z)$  es el vector de posición de la carga lineal, que es el vector de posición de todos los puntos situados en el eje de la varilla. La carga imagen  $\lambda' = \lambda$  para una pared aislante, y  $\mathbf{r}_2(s) = (s, 0, -z)$  es el vector de posición de la carga imagen. En la aproximación de varilla delgada, el par eléctrico es el resultado de la acción

de la componente del campo perpendicular al eje de la varilla  $\mathbf{E}_y$  sobre la carga inducida por la componente del campo que es paralela a dicho eje  $\mathbf{E}_x$  (Arcenegui *et al.* (2014)). Por tanto, sólo necesitamos calcular la densidad lineal de carga  $\lambda$  inducida por  $\mathbf{E}_x$ . La ecuación integral que determina el valor de  $\lambda$  se obtiene imponiendo que el potencial sea cero en la superficie de la varilla:

$$4\pi\epsilon E_x x = \int_{-a}^a \frac{\lambda(s)}{\sqrt{((x-s)^2 + (b)^2)}} ds + \int_{-a}^a \frac{\lambda(s)}{\sqrt{((x-s)^2 + (2z)^2)}} ds \quad (4.8)$$

Aquí el potencial debido a la carga imagen ha sido aproximado teniendo en cuenta que la altura de la varilla sobre la pared,  $z$ , es mucho mayor que el radio de la varilla ( $z \gg b$ ). La ecuación integral (4.8) se resuelve usando el método de Galerkin y la densidad lineal de carga se aproxima por el polinomio  $\lambda(s) = As + Bs^3$  que tiene en cuenta la simetría impar  $\lambda(-s) = -\lambda(s)$ .

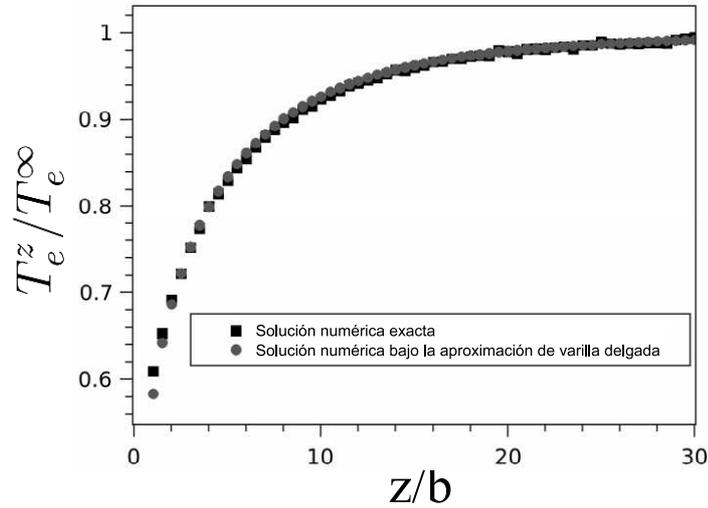


Figura 4.11: Variación del par de fuerzas eléctrico debida a la cercanía de la pared. Se muestra el cálculo numérico exacto obtenido con COMSOL junto con el cálculo numérico obtenido bajo la aproximación de varilla delgada.  $T_e^\infty$  es el par de fuerzas eléctrico cuando varilla está muy lejos de la pared.

Finalmente el par eléctrico sobre la varilla vendrá dado por:

$$T_e = \int_{-a}^a s\lambda(s)E_y ds \quad (4.9)$$

La figura (4.11) muestra el par eléctrico en función de la distancia a la pared ( $T_e^z$ ) normalizada usando el par eléctrico en el seno del líquido

cuando la pared no está presente ( $T_e^\infty$ ). La distancia a la pared se ha adimensionalizado usando el radio de la varilla ( $z/b$ ). En esa figura se compara el par eléctrico en presencia de la pared calculado por los dos métodos. Ambos resultados son casi coincidentes y muestran que el par eléctrico se puede reducir hasta un 40 % debido a la presencia de la pared.

## 4.5. Conclusión

En este capítulo se han presentado los resultados de los experimentos de electrorotación y electroorientación con varillas de plata y se han comparado con las predicciones teóricas del Capítulo 3. El modelo teórico explica los resultados a partir de la polarización de la interfase metal-electrolito. El campo eléctrico carga la interfase (capa doble) e induce un dipolo en la varilla. El mismo campo eléctrico mueve las cargas de la interfase dando lugar a flujo de fluido en torno a la varilla (ICEO). Electroorientación y electrorotación son el resultado del par de fuerzas que el campo eléctrico ejerce sobre el dipolo inducido y la rotación inducida por el flujo de ICEO alrededor de la varilla.

En la electrorotación ambos mecanismos tienen la misma frecuencia característica ( $\omega_{max}=10.97 \sigma/aC_{DL}$  para una esbeltez de  $\beta = 0.04$ ) pero según la teoría, la rotación inducida por la ICEO es “cofield”, y su valor es el doble que la rotación debida a la acción del campo eléctrico sobre el dipolo, que es “counterfield”. Por tanto, el resultado neto predicho por la teoría es una rotación “cofield”. Sin embargo, en nuestros experimentos se encuentra que las varillas rotan “counterfield” debido a que el flujo electroosmótico es mucho menor que el predicho por el modelo teórico desarrollado para una capa doble ideal. Esto es común a todos los experimentos sobre ICEO y se han propuesto varias explicaciones: el recubrimiento dieléctrico en la superficie metálica, la rugosidad de la superficie, la adsorción de iones en la superficie, la aglomeración de iones y/o la conducción superficial. Ajustando los espectros de electrorotación a la curva teórica se obtuvieron los valores para la capacidad de la capa doble ( $C_{DL}$ ). Se observó que la tendencia de la capacidad con la conductividad podría explicarse suponiendo la existencia de una capa compacta cuya capacidad es  $C_S = 0.11 \text{ F m}^{-2}$ , de tal forma que la interfase se puede modelar mediante la capacidad predicha por el modelo de Debye-Hückel en serie con la capacidad de la capa compacta. La existencia de esta capa compacta predice una reducción del flujo de ICEO, pero no lo suficiente para estar conforme con los resultados experimentales.

En la electroorientación, tanto la ICEO como la acción del campo sobre el dipolo tienden a orientar la varilla en la dirección del campo. A bajas frecuencias,  $\omega \ll \omega_{max}$ , la ICEO es la responsable de la orientación porque el par eléctrico es prácticamente nulo. Cuando  $\omega \gg \omega_{max}$  la orientación es debida a la interacción campo-dipolo. De nuevo, la teoría predice que la rotación (orientación) debida a la ICEO es el doble de rápida que la debida al par de fuerzas eléctrico mientras que los resultados experimentales muestran que la orientación debida al par eléctrico es mucho mayor que la debida a la ICEO.

Los cálculos sobre la influencia de la pared pueden explicar la discrepancia entre los valores de la velocidad angular predichos por la teoría del par eléctrico sobre el dipolo inducido y los obtenidos experimentalmente, tanto en la electrorotación como en la electroorientación. El efecto de la pared es doble: por un lado aumenta la fricción viscosa y, por otro, disminuye el par eléctrico. La corrección que debe hacerse cuando se tiene en cuenta la pared es muy parecida para la electrorotación (un 33 %) y para la electroorientación (un 27 %).



# Capítulo 5

## Electroorientación de nanovarillas de plata bajo fluctuaciones térmicas

En el capítulo anterior se presentaron los resultados de los experimentos sobre la electroorientación de varillas metálicas. Se midió el tiempo que tardaban la varillas en reorientarse tras cambiar la dirección del campo eléctrico aplicado. A este método se le conoce como electroorientación determinista. De este modo se obtiene información sobre la velocidad característica de orientación  $\Gamma$ , factor relacionado con la parte real de la polarizabilidad en dirección paralela al eje de la varilla ( $\text{Re}[\alpha_{\parallel}]$ ). De acuerdo con la teoría presentada en el capítulo 3,  $\Gamma$  es directamente proporcional a  $\text{Re}[\alpha_{\parallel}]$  para frecuencias altas e inversamente proporcional al coeficiente de fricción viscosa  $\gamma$ . Como se explicó, la fricción viscosa depende de la altura a la que rota la varilla sobre la pared y, dado que nuestras varillas son brownianas, esa altura fluctúa. Esto significa que no podemos conocer exactamente el valor teórico de  $\gamma$ , lo que nos permitiría medir directamente  $\text{Re}[\alpha_{\parallel}]$  a partir de la medida del factor  $\Gamma$ .

En el presente capítulo presentamos una nueva forma de estudiar la electroorientación y mostraremos que usando este método podemos medir la parte real de la polarizabilidad de forma directa (el parámetro medido sólo depende de  $\text{Re}[\alpha_{\parallel}]$ , o sea, no aparece la fricción viscosa). El procedimiento consiste en aplicar un campo eléctrico en una determinada dirección, las varillas tenderán a orientarse en esa dirección pero su movimiento browniano tiende a orientarlas aleatoriamente dando lugar a una distribución de ángulos en torno a la dirección de equilibrio (la dirección en la que se aplica el campo)(Rose *et al.* (2007)). Veremos que existe una relación entre la desviación típica de la distribución de ángulos y el par de fuerzas que orienta a la varilla. Cuanto mayor sea el par de fuerzas menor será la desviación típica de la distribución y viceversa. Puesto que

el par de fuerzas que orienta a las varillas está relacionado con la parte real de la polarizabilidad, midiendo la desviación típica de la distribución obtendremos información directa sobre la polarizabilidad.

Otro beneficio es que esta técnica permite usar voltajes inferiores a los usados en los experimentos de electroorientación determinista. El campo aplicado en estos experimentos fue entre un 30 % y un 70 % menor que en los experimentos de electroorientación determinista. Por tanto, la caída de voltaje a través de la capa doble es menor y las condiciones experimentales están más cercanas a las que suponen las teorías electrocinéticas más sencillas. Usualmente, los modelos electrocinéticos suponen que la caída de potencial en la capa doble es del orden o menor que el potencial térmico ( $k_B T/e = 25\text{mV}$ ).

De nuevo veremos que los resultados experimentales para frecuencias altas pueden explicarse mediante la acción del campo aplicado sobre el dipolo inducido. Para frecuencias bajas del campo aplicado, la electroorientación es debida al flujo de ICEO alrededor de la partícula.

## 5.1. Análisis teórico del problema

Consideremos una varilla inmersa en un electrolito, que presenta movimiento browniano en un plano, y que imponemos un campo eléctrico alterno en una dirección fija. Como vimos en los dos capítulos anteriores, a altas frecuencias el par de fuerzas eléctrico debido a la acción del campo sobre el dipolo inducido orientará la varilla en la dirección del campo. Mientras que a bajas frecuencias, el flujo generado en torno a la varilla (ICEO) también orientará a ésta en la dirección del campo. En ambas situaciones existe una competencia entre el mecanismo que orienta la varilla en la dirección del campo y el movimiento browniano. Tomemos la dirección en la que aplicamos el campo como dirección de referencia, al ángulo que forma el eje principal de la varilla con dicha dirección lo llamaremos  $\theta$  (Figura 5.1).

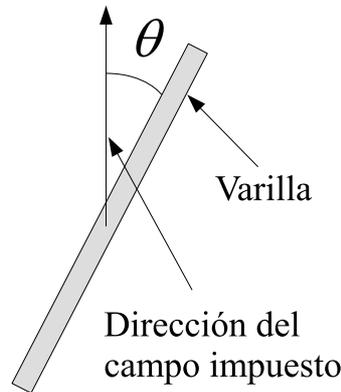


Figura 5.1:  $\theta$  es el ángulo entre el eje principal de la varilla y la dirección del campo aplicado.

La función densidad de probabilidad  $\Psi$  que describe la orientación de la varilla viene determinada por la ecuación de Fokker-Planck en una dimensión (Rose *et al.* (2007); Chen & Yu (1992)):

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \Psi \dot{\theta}_{det} - D_{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) = 0 \quad (5.1)$$

$D_{\theta}$  es el coeficiente de difusión rotacional y  $\dot{\theta}_{det}$  es la velocidad angular de la varilla cuando se orienta de forma determinista y que como vimos en el Capítulo 3 (se deduce de la ecuación 3.27) es

$$\dot{\theta}_{det} = -\Gamma \operatorname{sen} 2\theta \quad (5.2)$$

La relación de Einstein nos da el valor del coeficiente de difusión rotacional  $D_\theta = k_B T / \gamma$ , siendo  $\gamma$  el coeficiente de fricción viscosa para el movimiento de rotación (ecuación 3.7). La solución de estado estacionario de la ecuación 5.1 que satisface la condición  $\partial\Psi/\partial\theta = 0$  en  $\theta = 0$  es

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\frac{\Gamma \operatorname{sen}^2 \theta}{D_\theta}} \quad (5.3)$$

donde  $\Psi_0$  se obtiene a partir de la condición de normalización:

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \Psi d\theta = 1 \quad (5.4)$$

El intervalo de valores posibles para el ángulo  $\theta$  se restringe a  $[-\pi/2, \pi/2]$ , ya que  $\theta = \pi - \alpha$  y  $\theta = -\alpha$  son indistinguibles. En el caso en el que  $\Gamma/D_\theta \gg 1$ , la función densidad de probabilidad sólo toma valores significativos cuando  $\theta \ll 1$  y, en ese caso, se aproxima muy bien por una gaussiana:

$$\Psi \approx \frac{\Gamma}{\pi D_\theta} e^{-\frac{\Gamma}{D_\theta} \theta^2} \quad (5.5)$$

Cuando la frecuencia del campo aplicado es alta, la ICEO es despreciable y la orientación se debe únicamente a la acción del campo aplicado sobre el dipolo inducido. Para las varillas que usamos en nuestros experimentos  $a \gg b$ , y la polarizabilidad a lo largo del eje principal del cilindro domina frente a la polarizabilidad en la dirección radial, de modo que cuando la frecuencia es alta (despreciando la influencia de la ICEO) podemos escribir  $\Gamma = E_0^2 \operatorname{Re}[\alpha_{||}] / 4\gamma$  (ecuación 3.27). La ecuación 5.3 quedaría entonces como:

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\frac{\operatorname{Re}[\alpha_{||}] E_0^2 \operatorname{sen}^2 \theta}{4k_B T}} \quad (5.6)$$

Esta expresión sólo es válida para frecuencias altas. A frecuencias bajas deberíamos usar otra expresión para el factor  $\Gamma$ , una expresión que diera cuenta de la orientación debida a la ICEO.

También es interesante estudiar la función de autocorrelación. Cuando  $\theta \ll 1$ , la ecuación 5.1 se convierte en:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} - 2\Gamma \frac{\partial}{\partial\theta}(\theta\Psi) - D_\theta \frac{\partial^2\Psi}{\partial\theta^2} = 0 \quad (5.7)$$

Ecuación que describe el movimiento browniano de un oscilador armónico sobreamortiguado. En este caso la función de autocorrelación es (Viana *et al.* (2002); Wang & Uhlenbeck (1945)):

$$\langle \theta(t + \tau)\theta(t) \rangle = \langle \theta^2(t) \rangle e^{-2\Gamma\tau} = \frac{k_B T}{K} e^{-2\Gamma\tau} \quad (5.8)$$

donde  $K = 2\Gamma/D_\theta$  es la constante del oscilador armónico y  $\langle \theta^2(t) \rangle = \frac{k_B T}{K}$  se obtiene a partir del teorema de equipartición. En nuestro caso, para altas frecuencias del campo aplicado se tiene que  $K = \frac{1}{2} \text{Re}[\alpha_{||}] E_0^2$ . A partir de la función de autocorrelación podemos obtener el desplazamiento cuadrático medio  $MSD_\theta = \langle (\theta(t + \tau) - \theta(t))^2 \rangle$  que en este caso viene dado por (Lobo *et al.* (2011)):

$$MSD_\theta = 2\langle \theta^2 \rangle - 2\langle \theta(t + \tau)\theta(t) \rangle = \frac{2k_B T}{K} (1 - e^{-2\Gamma\tau}) \quad (5.9)$$

Así pues, midiendo las fluctuaciones térmicas en el ángulo de orientación de la varilla conseguimos información sobre la velocidad de orientación  $\Gamma$  (Lobo *et al.* (2011)) y podemos compararla con las medidas hechas mediante otros métodos experimentales, como el presentado en el Capítulo 4.

## 5.2. Detalles experimentales

Las varillas usadas en estos experimentos son las mismas que las que se usaron en los experimentos descritos en el Capítulo 4. Sus características y su preparación para los experimentos se describen en la sección 4.1. De nuevo, en la mayor parte de los experimentos, nos centraremos en el estudio de las varillas con longitudes entre 6 y 7 micras (de modo que su relación de aspecto es  $\beta = b/a = 0.04 \pm 0.01$ ). Los valores de la conductividad del electrolito que se usaron en estos experimentos son  $\sigma = 1.5, 5$  y  $15$  mS/m. Las varillas se colocaron en el centro de una estructura cuadrupolar de electrodos como la usada en los experimentos del Capítulo 4. Para aplicar un campo eléctrico alterno con una dirección fija se utilizan las conexiones mostradas en la figura 5.2 a).

La diferencia de potencial entre los electrodos de arriba y los de abajo (posiciones relativas a la figura 5.2 a)) es  $V(t) = V_0 \cos(\omega t)$ . La distancia entre electrodos opuestos era 0.5 mm. Cuando una varilla se coloca en el centro de la estructura de electrodos con la configuración descrita, la varilla tiende a orientar su eje principal en la dirección del campo aplicado. Sin embargo, debido a las fluctuaciones térmicas, el ángulo  $\theta$  varía (Figura 5.2 b)). El movimiento de las varillas se observó con un microscopio invertido y se grabó con una cámara acoplada al mismo. Para analizar

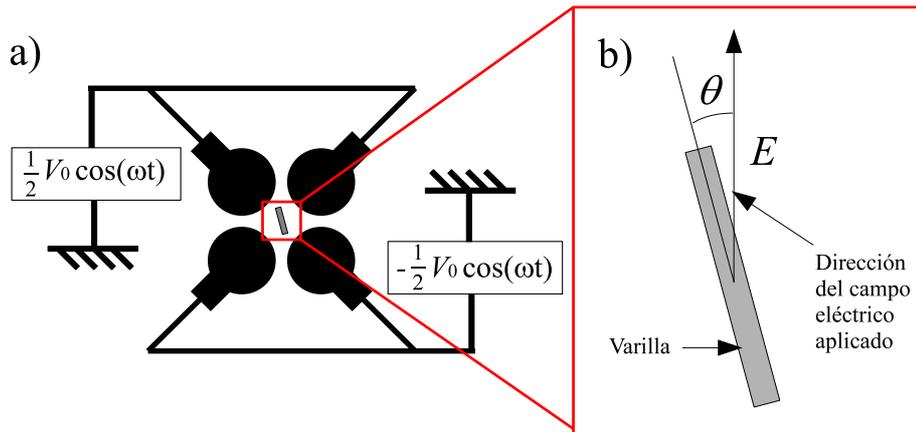


Figura 5.2: a) Conexiones eléctricas para conseguir un campo eléctrico con dirección fija. b) Debido a las fluctuaciones térmicas, las varillas no están completamente orientadas y el ángulo  $\theta$  fluctúa. Esas fluctuaciones son las que medimos.

los vídeos y extraer la distribución angular se desarrolló un programa en MATLAB. El programa identifica una varilla como una nube de píxeles y extrae información sobre la posición de todos los píxeles mediante sus coordenadas  $(x, y)$  sobre la imagen. A continuación encuentra la recta de mejor ajuste a todos los puntos (píxeles) de la varilla usando el método de los mínimos cuadrados y nos da el ángulo que forma dicha recta con la dirección del campo aplicado. Se dan más detalles en el Apéndice B.

### 5.3. Resultados experimentales

Como se ha dicho en la sección anterior, estamos interesados en estudiar la distribución de los ángulos de la varilla. La distribución de ángulos que se encontró experimentalmente tiene forma de campana centrada en la dirección del campo eléctrico aplicado. Dicha distribución está caracterizada por una desviación típica que denotaremos por “s”. Cuanto menor sea la desviación típica de la campana, más estrecha será ésta y más orientada se encontrará la varilla.

#### 5.3.1. Dependencia de la desviación típica con el voltaje

Manteniendo la frecuencia y la conductividad fijas se hicieron medidas de la distribución angular en función del voltaje aplicado  $V_0$ . En la figura 5.3 se muestran las distribuciones obtenidas usando una conductividad

$\sigma = 1.5 \text{ mS/m}$  cuando la frecuencia del campo aplicado era 3.2 kHz (Figura 5.3.a)) y cuando era 800 kHz (Figura 5.3.b)). Para  $\sigma = 1.5 \text{ mS/m}$ , la frecuencia a la que el espectro de electrorotación alcanza su máximo es de 40 kHz. Esta frecuencia marca la transición entre el régimen de bajas frecuencias en el que la electroorientación es debida a la ICEO y el régimen de altas frecuencias en el que la electroorientación es debida a la interacción entre el campo eléctrico y el dipolo inducido. Por tanto, 3.2 kHz está dentro del régimen de orientación debida a ICEO y 800 kHz cae dentro del régimen de orientación debida al par de fuerzas sobre el dipolo. La figura muestra la frecuencia relativa con la que el ángulo tomaba valores dentro de un determinado intervalo. El número de ángulos medidos para completar cada histograma es alrededor de 1800. Como puede verse, la anchura de la campana para un voltaje dado es mayor para 3.2 kHz que para 800 kHz, lo que indica que la orientación es menor a baja frecuencia que a alta.

La figura 5.4 muestra la relación entre la desviación típica y el inverso del voltaje aplicado  $1/V_0$  para varios valores del voltaje aplicado. A baja frecuencia,  $f = 3.2 \text{ kHz}$ , los experimentos se hicieron usando los valores de voltaje  $V_0 = 4, 5, 6, 7$  y 8 V. Para  $f = 800 \text{ kHz}$  se aplicó  $V_0 = 2, 3, 4, 5$  y 6 V.

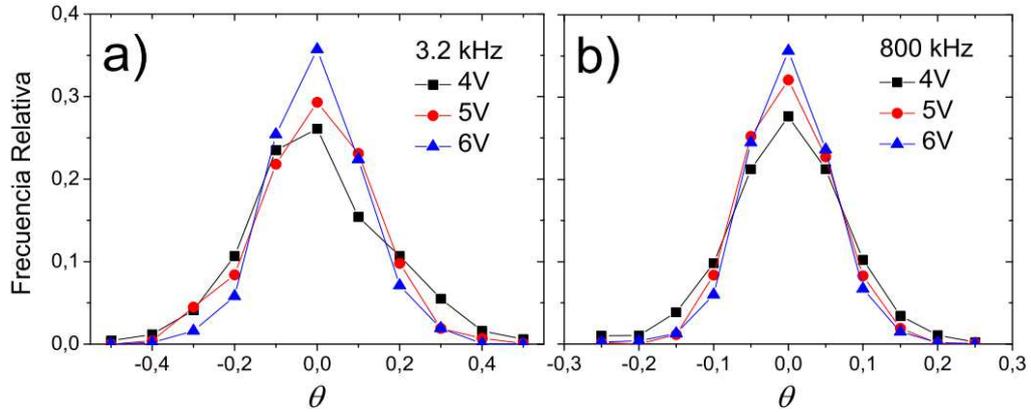


Figura 5.3: Distribución angular obtenida a una frecuencia fija de 3.2 kHz en el caso de la figura a), y 800 kHz en el caso de la figura b). Las distribuciones se obtuvieron usando tres valores distintos del voltaje: 4, 5 y 6 V. La conductividad era 1.5 mS/m.

La ecuación 5.5 es la distribución angular que se predice cuando los ángulos de fluctuación son pequeños ( $\theta \ll 1$ ), como en nuestros experimentos. Esta distribución es una gaussiana cuya desviación típica viene dada por  $s = \sqrt{\frac{D_\theta}{2T}}$ . Para valores altos de la frecuencia la electroorientación se debe

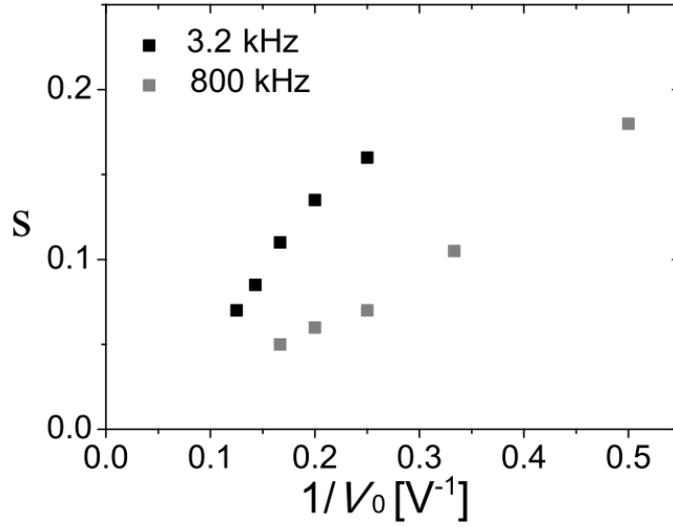


Figura 5.4: Relación entre la desviación típica y el inverso del voltaje aplicado  $1/V_0$  para  $f = 3.2$  y  $800$  kHz. La conductividad del líquido usado era  $1.5$  mS/m.

a la acción del campo eléctrico aplicado sobre el dipolo inducido, como vimos en los Capítulos 3 y 4. En ese caso podemos obtener el valor de la desviación típica usando el valor de  $\Gamma$  para altas frecuencias:

$$s = \sqrt{\frac{D_\theta}{2\Gamma}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{E_0^2 \text{Re}[\alpha_{||}]}} \quad (5.10)$$

Esta expresión está, cualitativamente de acuerdo con lo observado experimentalmente; la figura 5.3 muestra que la desviación típica disminuye conforme aumentamos el voltaje, ya que las campanas se estrechan conforme éste aumenta (recordemos que en una curva gaussiana la desviación típica es una medida de la anchura de la campana).

En la figura 5.5 se muestra la comparación de los datos de la figura 5.4 con la predicción según la ecuación 5.10. Según la ecuación 5.10, la desviación típica es inversamente proporcional al campo eléctrico y, por tanto, inversamente proporcional al voltaje. La línea recta es el valor teórico de la desviación estándar como función de  $1/V_0$  para  $f = 800$  kHz. Se ha calculado con  $T = 300$  K (nuestras condiciones experimentales). La polarizabilidad viene dada por  $\alpha_{||} = 4\pi\epsilon a^3 A$ , siendo  $A$  la polarizabilidad adimensional. Para nuestras varillas  $a = 3.25 \mu\text{m}$  y  $\beta = a/b = 0.04$ . Con estas características,  $\text{Re}[A] = 0.155$  fue obtenido numéricamente con COMSOL (véase la figura 3.11). El campo eléctrico también se calculó usando COMSOL en una geometría 3D que simulaba el array de electrodos. A partir del promedio del par de fuerzas eléctrico en la región

de observación, se obtuvo  $E_0^2 = 2.37V_0^2 \times 10^6 \text{ V}^2\text{m}^2$ . Por lo tanto, según la teoría:

$$s = \frac{0.2732V}{V_0} \quad (5.11)$$

La razón entre valores experimentales y teóricos es  $s_{\text{exp}}/s_{\text{teo}} = 1.1 \pm 0.1$ , lo que indica que el valor del par de fuerzas eléctrico predicho teóricamente es mayor que el que se encuentra a partir de las medidas. Esto está de acuerdo con los resultados presentados en el Capítulo 4, obtenidos en los experimentos de electroorientación determinista. La explicación a esta reducción puede atribuirse al efecto de la pared sobre el par eléctrico. En la sección 4.3.2 se hizo un estudio sobre la influencia de la pared en el par de fuerzas eléctrico (véase la figura 4.11) y se vio que éste se reducía a medida que nos acercamos a la pared.

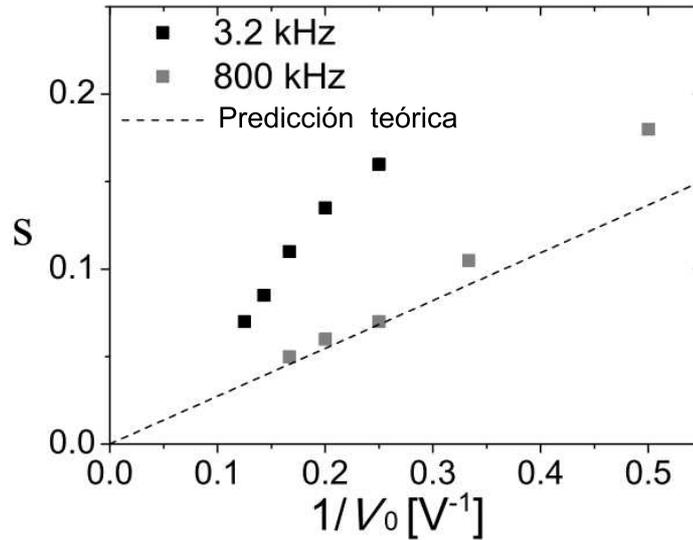


Figura 5.5: Comparación entre la predicción teórica para frecuencias altas y los valores obtenidos experimentalmente cuando estudiamos la relación entre la desviación típica y el inverso del voltaje para 800 kHz. La conductividad es 1.5 mS/m

Según los resultados presentados en los capítulos 3 y 4, la orientación a bajas frecuencias se debe al flujo electroosmótico en torno a las varillas (ICEO) y el par de fuerzas es también proporcional al cuadrado del campo eléctrico. Esto significa que a bajas frecuencias la desviación típica también debe ser inversamente proporcional al voltaje aplicado. Los datos de baja frecuencia (3.2 kHz) en la figura 5.5 se ajustan a una recta

cuya ordenada en el origen es cero. Se obtiene que  $s = (0.64 \pm 0.02)/V_0$  y el coeficiente de regresión lineal  $R^2 = 0.996$ . (véase la figura 5.6).

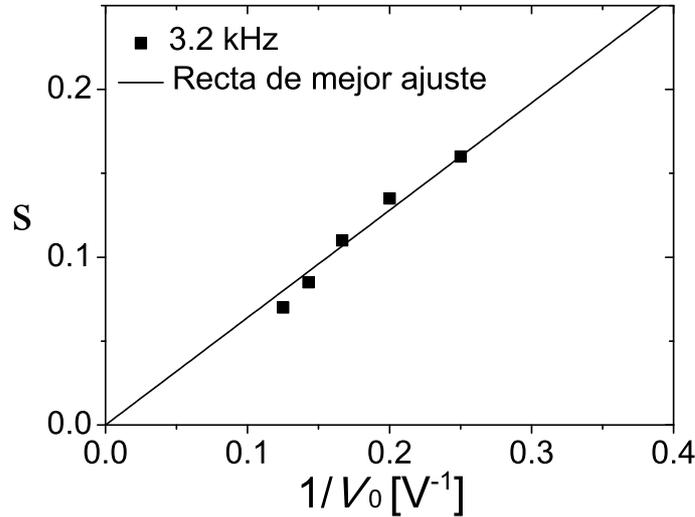


Figura 5.6: Recta de mejor ajuste para los datos a baja frecuencia, 3.2 kHz. La pendiente es  $m = (0.64 \pm 0.02)V$  y el coeficiente de regresión,  $R^2 = 0.996$

Tanto la figura 5.3 como la figura 5.4 muestran que la desviación típica es mayor para frecuencias bajas que para frecuencias altas. Esto significa que la electroorientación es mayor a altas frecuencias, lo mismo que obtuvimos en los experimentos sobre electroorientación determinista.

### 5.3.2. Dependencia de la desviación típica con la conductividad y la frecuencia

La figura 5.7 muestra la desviación típica de la distribución de orientaciones como función de la conductividad y de la frecuencia del campo aplicado. La desviación típica se obtuvo a partir del ajuste de las distribuciones angulares, como las mostradas en la figura 5.3, a gaussianas de la forma dada por la ecuación 5.5. Los resultados se obtuvieron usando tres valores para la conductividad del electrolito: 1.5, 5 y 15 mS/m. La frecuencia de la señal aplicada a los electrodos  $f = \omega/2\pi$  abarcaba desde los 1600 Hz hasta los 3.2 MHz. El voltaje se mantuvo fijo  $V_0 = 5V$  durante los experimentos.

La figura 5.7 muestra que la orientación es mayor para valores altos de la frecuencia que para valores bajos (desviación típica menor). A altas frecuencias, el valor de  $s$  es independiente de la conductividad del

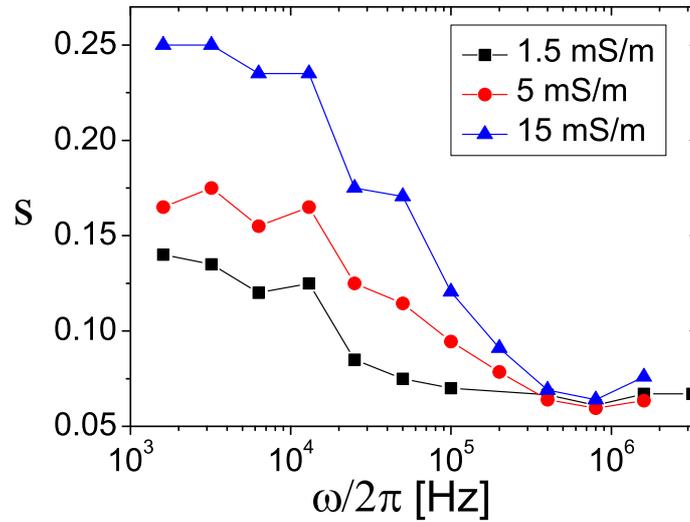


Figura 5.7: Desviación típica de la distribución como función de la conductividad y de la frecuencia del campo aplicado ( $V_0 = 5V$ ).

electrolito, tal y como predice la teoría (véase la ecuación 5.10). A bajas frecuencias, la orientación aumenta conforme disminuye la conductividad del electrolito, como también obtuvimos en los experimentos de electroorientación determinista. La última observación es una manifestación del hecho de que el flujo electroosmótico en torno a las varillas (el mecanismo de orientación a bajas frecuencias) disminuye conforme aumenta la conductividad, como se ha observado en los experimentos previos que estudiaron la ICEO (Bazant & Squires (2010); Green *et al.* (2000); Studer *et al.* (2004)).

No disponemos de una expresión teórica para poder comparar con los resultados experimentales a bajas frecuencias. Sin embargo, para valores altos de la frecuencia podemos usar la expresión 5.10. Cuando lo hacemos encontramos que el cociente entre los resultados experimentales y los que predice la teoría es  $s_{\text{exp}}/s_{\text{teo}} = 1.19 \pm 0.08$ .

Con los experimentos de electroorientación determinista se midió la velocidad de orientación  $\Gamma$  como función de la frecuencia y de la conductividad del electrolito (véase la figura 4.5). Con el fin de comparar esos resultados con los presentados aquí podemos convertir los valores de  $\Gamma$  en valores de la desviación típica usando la relación:

$$s = \sqrt{\frac{k_B T}{2\gamma\Gamma}} \quad (5.12)$$

siendo  $\gamma$  el valor del coeficiente de fricción viscosa dado por 3.7. La diferencia relativa entre el valor experimental de  $s$  y el esperado a partir de los experimentos deterministas es menor que el 20 % para el límite de bajas frecuencias y menor que un 10 % para altas frecuencias. La figura 5.8 muestra la comparación entre los datos convertidos a partir de los resultados del Capítulo 4 y los del presente, para el valor de la conductividad más bajo  $\sigma = 1.5 \text{ mS/m}$  y un voltaje  $V_0 = 5\text{V}$ .

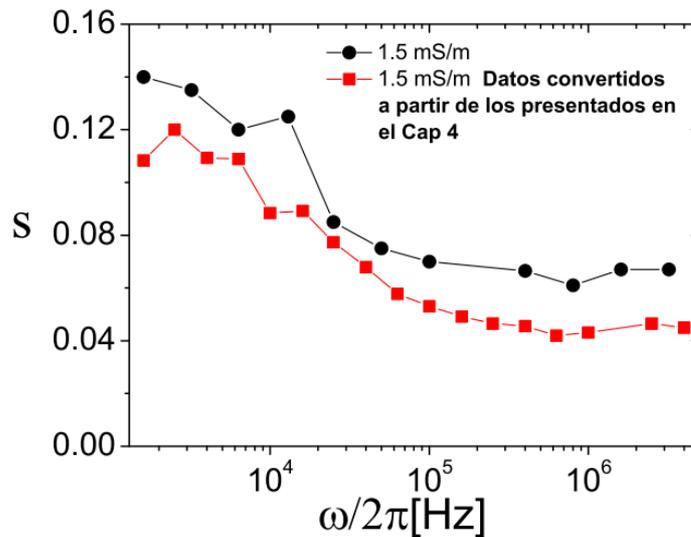


Figura 5.8: Comparación entre los datos convertidos a partir de los resultados del Capítulo 4 y los del presente. Conductividad más baja  $\sigma = 1.5\text{mS/m}$  y voltaje  $V_0 = 5\text{V}$ .

### 5.3.3. Dependencia de la desviación típica con la longitud de la varilla

Como se mencionó en la sección 4.1, las varillas de plata tienen una distribución de longitudes. Este hecho nos permitió realizar un estudio sobre la relación entre la longitud de la varilla y la desviación estándar de la distribución de orientaciones. La figura 5.9 muestra el producto de la desviación típica y el voltaje  $s \cdot V_0$ . La desviación estándar se obtuvo, en este caso, no a través de un ajuste de las distribuciones angulares a una gaussiana sino directamente a través de su definición general  $s = \sqrt{\sum_i \theta_i^2 / N}$ .

Los datos experimentales que se muestran se obtuvieron usando distintos valores del voltaje aplicado, entre 2 y 6 V. El estudio se realizó para 10 longitudes distintas y las barras de error corresponden a la dispersión en las medidas. La frecuencia se mantuvo fija en 800 kHz y la conductividad era 1.5 mS/m. A partir de la ecuación 5.10 podemos obtener la curva teórica para  $s \cdot V_0$ :

$$s \cdot V_0 = \frac{4.5276 \cdot 10^{-9}}{L^{3/2}} \text{m}^{3/2} \text{V} \quad (5.13)$$

siendo  $L$  la longitud de la varilla. Se han usado los mismos datos que se usaron para representar la curva teórica de la figura 5.5. En la figura 5.9 también se muestra la comparación entre la curva teórica  $s \cdot V_0$  y los datos experimentales como función de la longitud de la varilla.

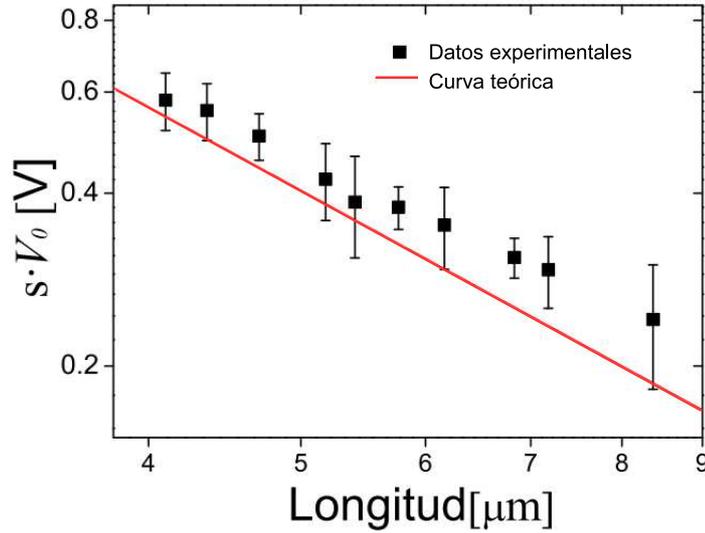


Figura 5.9: Producto de la desviación típica y el voltaje en función de la longitud de la varilla. El voltaje se cambió entre 2 y 6 V.  $f = 800$  kHz y  $\sigma = 1.5$  mS/m. Se muestra la comparación con la curva teórica.

Los datos siguen la tendencia predicha por la ecuación 5.10, aunque están sistemáticamente por encima de la curva teórica. La razón entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas es  $s_{\text{exp}}/s_{\text{teo}} = 1.2 \pm 0.2$ .

#### 5.3.4. Desplazamiento cuadrático medio

Según la ecuación 5.9 podemos obtener el factor  $\Gamma$  estudiando el desplazamiento cuadrático medio,  $MSD_\theta$ . La figura 5.10 muestra un ejemplo de la función  $MSD_\theta = 2\langle\theta^2\rangle - 2\langle\theta(t + \tau)\theta(t)\rangle$  como función del lapso de tiempo  $\tau$  para una frecuencia  $f = 800$  kHz y  $V_0 = 6$  V. La curva se

obtuvo a partir del promedio sobre la trayectoria angular de 4 partículas. Cada trayectoria consiste en más de 300 ángulos. A partir del mejor ajuste de los datos a la curva descrita por la ecuación 5.9 obtenemos la velocidad de orientación  $\Gamma$ .

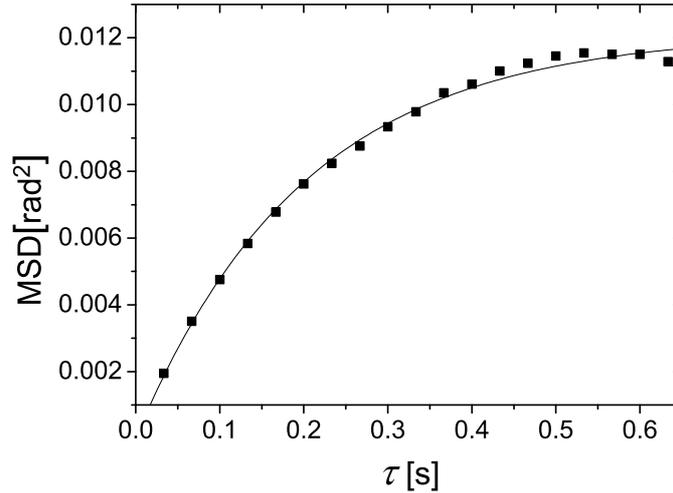


Figura 5.10:  $MSD_{\theta}$  como función de  $\tau$  para  $f = 800$  kHz y  $V_0 = 6$  V. La conductividad del líquido usado en los experimentos era  $\sigma = 1.5$  mS/m.

La figura muestra un tiempo de correlación en torno a 0.2 s y que la curva satura más allá de 0.4 s. En la figura 5.11 se muestran los datos obtenidos a partir de las curvas de mejor ajuste a la ecuación 5.9 en función del cuadrado del voltaje aplicado para  $f = 800$  kHz y  $\sigma = 1.5$  mS/m. También se muestra la predicción teórica usando el coeficiente de fricción viscosa correspondiente a la varilla rotando en el seno del fluido y alejada de la pared. La razón entre los datos experimentales y la predicción teórica es  $\Gamma_{exp}/\Gamma_{teo} = 0.62 \pm 0.04$ . En el caso de los experimentos de electroorientación determinista la razón es  $\Gamma_{exp}/\Gamma_{teo} = 0.74 \pm 0.07$ . Los resultados por ambos métodos están muy próximos y siempre son menores que la predicción teórica.

## 5.4. Conclusión

Los resultados experimentales presentados en este capítulo están cualitativamente de acuerdo con los que se presentaron en el Capítulo 4. La distribución angular muestra que la electroorientación es menor a bajas frecuencias, donde el flujo electroosmótico es el responsable de la orienta-

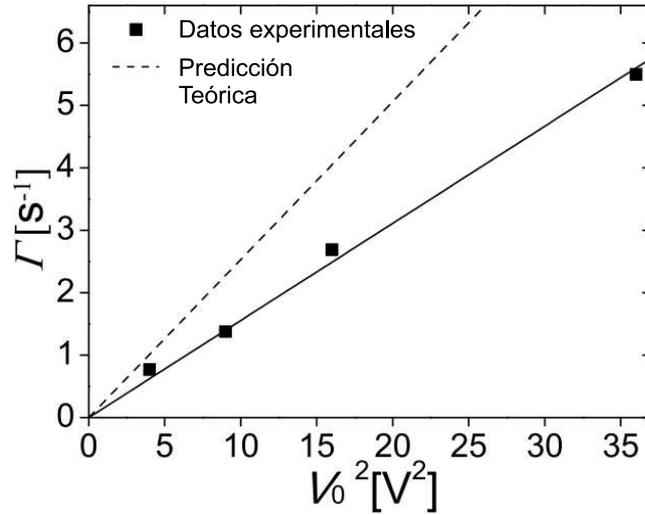


Figura 5.11:  $\Gamma$  en función del cuadrado del voltaje aplicado. Para  $f = 800$  kHz y  $\sigma = 1.5$  mS/m.

ción, que a altas frecuencias, donde la orientación se debe a la interacción entre el campo y el dipolo inducido. Hacer una comparación entre los resultados experimentales obtenidos a bajas frecuencias y las predicciones teóricas es difícil puesto que el flujo electroosmótico depende mucho de las características de la superficie de la varilla, y éstas no se conocen bien. Como también pasaba en el caso de los resultados mostrados en el Capítulo 4, la electroorientación a bajas frecuencias es mucho menor que la que se predice cuando usamos un modelo ideal para la capa doble, sin tener en cuenta los efectos de la rugosidad en la superficie (Messinger & Squires (2010)), la adsorción de iones (Pascall & Squires (2010); Suh & Kang (2009)), ni un posible recubrimiento dieléctrico (Green *et al.* (2002); Pascall & Squires (2010)). Otros efectos tales como la aglomeración de contra-iones (Bazant *et al.* (2009)) y la conducción superficial (O.Schnitzer & E.Yariv (2012)) pueden despreciarse porque, en nuestros experimentos, la caída de potencial a través de la capa doble era cercano a 25 mV o más pequeño (un valor típico para dicha caída de potencial viene dada por el producto del campo aplicado y la semilongitud de la varilla  $aE_0$ ). También se observa que la electroorientación a bajas frecuencias decrece conforme aumenta la conductividad del electrolito usado en el experimento. Este hecho indica que el flujo electroosmótico en torno a la varilla disminuye con la conductividad, como se ha observado en la mayoría de los experimentos de ICEO (Bazant & Squires (2010)).

Para valores altos de la frecuencia, cuando la orientación es debida a la acción del campo eléctrico sobre el dipolo inducido, se puede hacer

una comparación entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales. Esta comparación muestra que teoría y experimentos están de acuerdo. La desviación estándar del ángulo es un parámetro independiente de la fricción viscosa entre la varilla y el líquido. Gracias a este hecho podemos separar el efecto de la pared sobre el par eléctrico del efecto sobre la fricción viscosa. Ésta es una de las ventajas principales de este método, para estudiar la electroorientación, frente al del capítulo 4. Los datos experimentales para la desviación típica a altas frecuencias se diferencian de los predichos entre un 10 % y un 20 %. Para una frecuencia  $f = 800$  kHz, el estudio de la dependencia de la desviación típica con el voltaje aplicado revela que la relación entre los valores teóricos y los valores experimentales es  $s_{\text{exp}}/s_{\text{teo}} = 1.1 \pm 0.1$ . Esta diferencia no puede achacarse a una modificación de la fricción viscosa como consecuencia de la presencia de la pared ya que la fricción viscosa no afecta a la distribución de ángulos de equilibrio. Sin embargo, la pared puede influir en el par eléctrico. En el Capítulo 4 se presentaron los resultados de un estudio de la influencia de la pared sobre el par eléctrico y se vio que podía disminuirlo hasta en un 40 % ( $T_e^z/T_e^\infty = 0.6$ ) (véase la figura 4.11). Una variación en el par eléctrico entre un 20 % y un 40 % bastaría para explicar la discrepancia entre los valores predichos y los que se obtienen en los experimentos (nótese que  $s \propto 1/T_e$ , y entonces  $2|\Delta s|/s \approx |\Delta T_e|/T_e$ ). Los resultados de la figura 5.11 muestran que la razón entre el factor  $\Gamma$  que se obtiene en nuestros experimentos y el predicho es  $\Gamma_{\text{exp}}/\Gamma_{\text{teo}} = 0.62 \pm 0.04$ . Esa diferencia podría explicarse teniendo en cuenta, únicamente, el aumento de la fricción viscosa debido a la presencia de la pared. No obstante, a la luz de los experimentos sobre la desviación típica del ángulo, también debemos considerar la disminución del par eléctrico debida a la presencia de la pared.

## Capítulo 6

# Comportamiento colectivo de nanovarillas de plata sujetas a la acción de un campo eléctrico

En los capítulos 3, 4 y 5 se ha analizado el comportamiento de las nanovarillas desde un punto de vista individual. Se ha visto que la interacción de las varillas con el campo eléctrico aplicado es un fenómeno dependiente de la frecuencia del campo. Para todos los valores de la frecuencia, las varillas se orientan en la dirección del campo. A frecuencias bajas el mecanismo responsable de la orientación es el flujo electroosmótico en torno a la varilla. A frecuencias altas la interacción entre el dipolo inducido y el campo aplicado hace que la varilla se oriente. En el presente capítulo presentamos un estudio cualitativo sobre la interacción entre varillas en función de la frecuencia y mostramos que los patrones que se observan cuando se estudia el comportamiento colectivo de las nanovarillas pueden entenderse teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los capítulos anteriores.

## 6.1. Detalles experimentales

Las nanovarillas que se han usado en este estudio son las mismas que las que se usaron en los experimentos presentados en los Capítulos 4 y 5 (véase la sección 4.1). Para realizar los experimentos de esos capítulos nos hemos centrado en las varillas cuya longitud está comprendida entre 6 y 7  $\mu\text{m}$ . Ahora, para estudiar el comportamiento colectivo usamos todas las varillas sin atender al tamaño. Como se mencionó, este tipo de varillas tiene forma cilíndrica y, según las imágenes obtenidas a través de un microscopio electrónico de barrido (SEM), su longitud abarca desde las 2 a las 8 micras y su diámetro desde los 100 a los 300 nm. La figura 6.1 muestra el montaje experimental. Se usó una estructura bidimensional de dos electrodos separados por 1 cm. En nuestros experimentos las nanovarillas se encontraban inmersas en una solución de KCl en agua. Los experimentos se hicieron usando tres valores distintos para la conductividad del electrolito: 1.5, 5 y 15 mS/m. Para contener al líquido y las varillas usamos una pequeña piscina de PDMS (polidimetilsiloxano) de medio milímetro de profundidad (véase la figura 6.1). La piscina se llenaba con la solución de KCl con la conductividad deseada y una pequeña gota con las varillas se inyectaba en el centro de la estructura tal y como se muestra en la figura. De este modo evitábamos que las nanovarillas entrasen en contacto con los electrodos produciendo un cortocircuito. Los experimentos se pueden llevar a cabo durante varios minutos antes de que las nanovarillas, debido a la difusión, entren en contacto con los electrodos. Al estar lejos, también evitamos que las burbujas y/o los compuestos electroquímicos generados en los electrodos afecten al comportamiento de las varillas. Antes de ser inyectadas, las nanovarillas se lavaron varias veces con una solución de KCl de la misma conductividad que la que usábamos para llenar la piscina de PDMS. Usando un generador de funciones y un amplificador se impuso un voltaje entre los electrodos de  $V_0 = 100$  V (véase la figura 6.1), consiguiendo un campo eléctrico de 10 kV/m cuya frecuencia abarcaba desde los 100 Hz hasta 1 MHz. El comportamiento de las varillas se observó usando un microscopio invertido.

## 6.2. Resultados experimentales

Como podíamos esperar a partir de los resultados mostrados en los capítulos anteriores, las nanovarillas se orientan en la dirección del campo eléctrico para todos los valores de la frecuencia y la orientación es mayor a frecuencias altas. Se estudió el comportamiento colectivo de las varillas en función de la frecuencia del campo aplicado. La figura 6.2.a) es

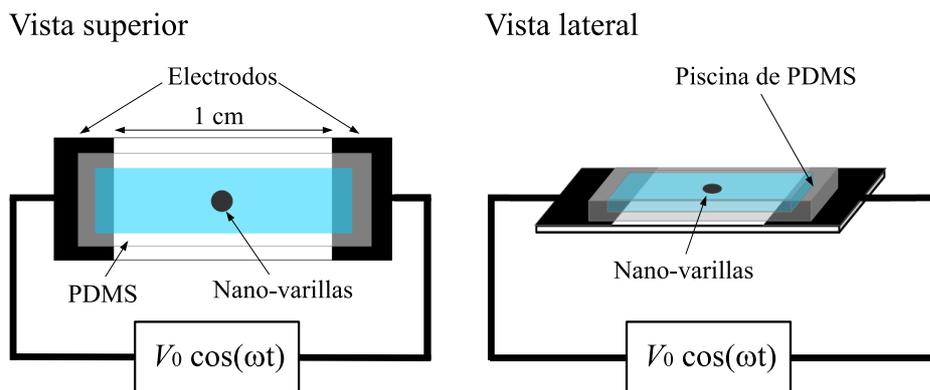


Figura 6.1: Montaje experimental usado: Una estructura bidimensional de dos electrodos separados por una distancia de 1 cm. Las varillas se colocaban en el centro de la estructura para evitar cortocircuitar los electrodos. Para contener al líquido con las nanovarillas se empleó una piscina de PDMS.

una imagen de las varillas antes de aplicar el campo eléctrico. Podemos observar que éstas se encuentran uniformemente dispersas por toda la región de observación y orientadas aleatoriamente, no se observa ningún patrón. En la misma figura se muestra lo que ocurre a frecuencias bajas y altas. A frecuencias bajas, las varillas forman bandas con forma ondulada y para valores altos de la frecuencia, las varillas se organizan formando cadenas. Para valores intermedios de la frecuencia, valores cercanos a ese en el que el espectro de electrorotación presenta un máximo, los patrones dependen de la historia. Se observó que el patrón que se alcanza al pasar de una frecuencia a otra depende de la frecuencia de la que se parte. La figura 6.3 muestra los patrones observados en función de la frecuencia para un valor de la conductividad  $\sigma = 1.5 \text{ mS/m}$  y una amplitud del campo eléctrico  $E = 10 \text{ kV/m}$ . En la parte izquierda se muestra lo que sucede cuando se parte de un valor bajo de la frecuencia y vamos aumentando ésta cuasi-estáticamente. La parte derecha de la figura muestra lo que sucede cuando partimos de un valor alto de la frecuencia y vamos disminuyéndola también cuasi-estáticamente.

A frecuencias bajas (4.5 kHz en la figura 6.3), las nanovarillas se colocan paralelas unas a otras formando bandas más o menos ortogonales a la dirección del campo aplicado. Las bandas tienen forma ondulada como se mencionó anteriormente. Para valores altos de la frecuencia (210 kHz en la figura 6.3) las nanovarillas se colocan una tras otra formando cadenas en la dirección del campo aplicado. Ambos patrones son estables mientras el campo esté siendo aplicado y se han observado para valores de conductividad que alcanzan hasta los 15 mS/m. Para valores altos de la

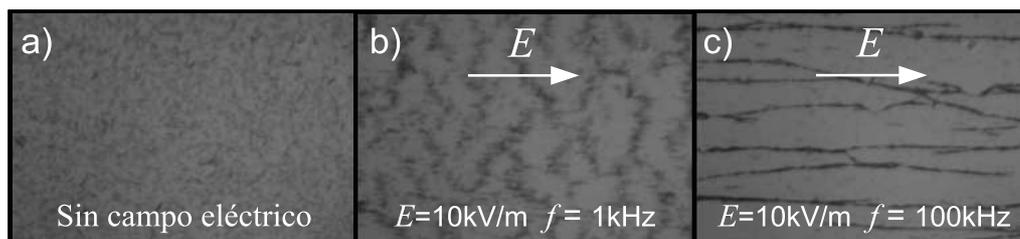


Figura 6.2: a) Imagen de las varillas antes de aplicar el campo eléctrico. Podemos observar que éstas se encuentran uniformemente dispersas por toda la región de observación y orientadas aleatoriamente. b) A frecuencias bajas se forman patrones con bandas onduladas. c) A frecuencias altas se forman patrones con forma de cadenas.

conductividad los patrones tardan más en formarse cuando la frecuencia es baja. Para valores superiores a 15 mS/m los experimentos no pudieron hacerse porque las varillas se pegaban unas a otras y también al sustrato sobre el que están los electrodos (probablemente debido a las fuerzas atractivas de DLVO para capas difusas muy delgadas). También se observó que cuando el campo eléctrico dejaba de aplicarse, el movimiento browniano redispersaba las nanovarillas y se recuperaba el estado inicial (el que se muestra en la figura 6.2) tras unos minutos, lo que demuestra que los patrones son reversibles.

Veamos si el comportamiento colectivo de muchas partículas puede entenderse a través de la interacción entre pocas partículas (idealmente entre dos partículas). En la sección 4.3.2 se presentaron los resultados del estudio sobre la interacción entre unas pocas varillas (véase la figura 4.8). Para frecuencias bajas, las varillas se sitúan una al lado de otra apilándose en paralelo. Esto se traduce en la formación de bandas perpendiculares a la dirección del campo cuando la concentración de varillas es grande. A frecuencias altas se forman cadenas cortas que aumentan de longitud para altas concentraciones de partículas. Experimentos similares con pocas partículas se realizaron para otros valores de la conductividad, 5 mS/m y 15 mS/m, observándose el mismo comportamiento. Los experimentos se analizaron en detalle para determinar las frecuencias de transición entre el apilamiento en paralelo y los estados intermedios, y entre estados intermedios y cadenas cortas. En la figura 6.4 se muestran los resultados del análisis sobre las frecuencias de transición, en función de la conductividad del electrolito. Los resultados se obtuvieron en experimentos con pocas partículas. En la figura existen tres zonas bien definidas, por debajo de la línea negra las partículas se apilan en paralelo, por encima de la línea roja se forman cadenas cortas y en la zona entre ambas líneas el comportamiento es una mezcla de lo observado a bajas y altas fre-

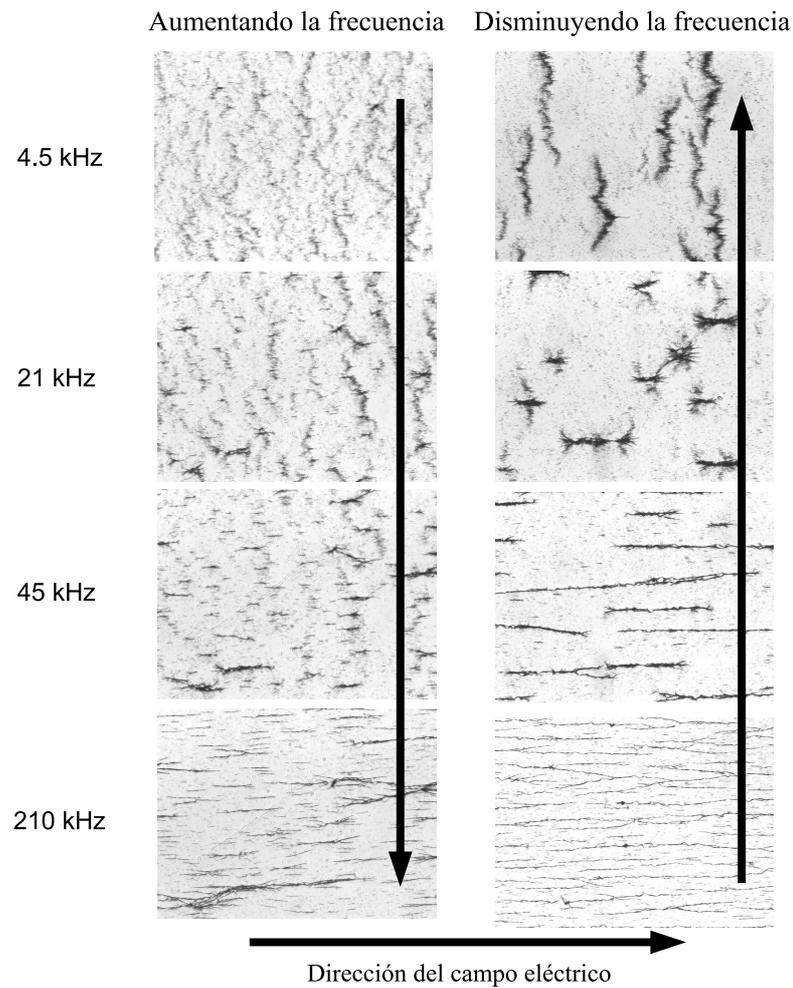


Figura 6.3: Patrones observados en función de la frecuencia para un valor de la conductividad  $\sigma = 1.5 \text{ mS/m}$  y una amplitud del campo eléctrico  $E = 10 \text{ kV/m}$ . En la parte izquierda se muestra lo que sucede cuando se parte de un valor alto para la frecuencia y vamos disminuyendo ésta. La parte derecha de la figura muestra lo que sucede cuando partimos de un valor bajo de la frecuencia y vamos aumentándola.

cuencias. Esto se corresponde con los patrones observados para muchas partículas.

### 6.3. Discusión

Los resultados de los capítulos 3, 4 y 5 son suficientes para entender cualitativamente el comportamiento colectivo de las nanovarillas. El espectro de electrorotación alcanza su máximo para una frecuencia dada por

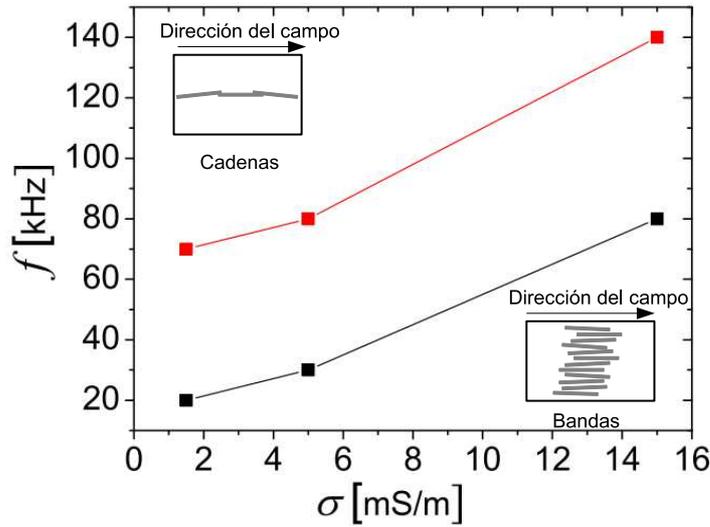


Figura 6.4: Resultados del análisis sobre la frecuencia a la que se pasa del patrón con bandas al patrón con cadenas.

$$f_{max} = 10.97 \frac{\sigma}{2\pi a C_{DL}} \quad (6.1)$$

Para valores de la frecuencia cercanos al dado por esta expresión, se observa un comportamiento colectivo que es una mezcla de lo observado a bajas y altas frecuencias. De este modo, podemos asimilar  $f_{max}$  a la frecuencia que marca la transición entre las bandas y las cadenas. Para valores intermedios de la frecuencia, cercanos a  $f_{max}$ , los patrones dependen de si los experimentos se realizan partiendo de un valor bajo de la frecuencia y se va subiendo ésta, o si se sigue el proceso inverso. Podemos concluir que el patrón al que se llega al pasar de una frecuencia a otra depende del patrón del que se parte. Vimos que para frecuencias bajas,  $f \ll f_{max}$ , el campo eléctrico induce la aparición de carga en la doble capa eléctrica que rodea a la varilla y las líneas de campo rodean a la varilla (véase la figura 6.5a), parte superior). El campo eléctrico actuando sobre la carga acumulada en la capa difusa produce un movimiento del fluido que rodea a la partícula (ICEO) y que es el responsable de la orientación a bajas frecuencias. Este flujo en torno a las varillas puede explicar, al menos en parte, la interacción entre partículas observada a bajas frecuencias (Saintillan *et al.* (2006)).

Rose *et al.* (2009) observaron que la interacción hidrodinámica entre un par de varillas es debida al flujo de ICEO. Cuando dos varillas se aproximan, primero se alinean y luego deslizan una sobre otra hasta ponerse en paralelo para luego separarse. Ésto está de acuerdo con lo observado en nuestro experimentos (véase la figura 6.6) y es el tipo de movimiento

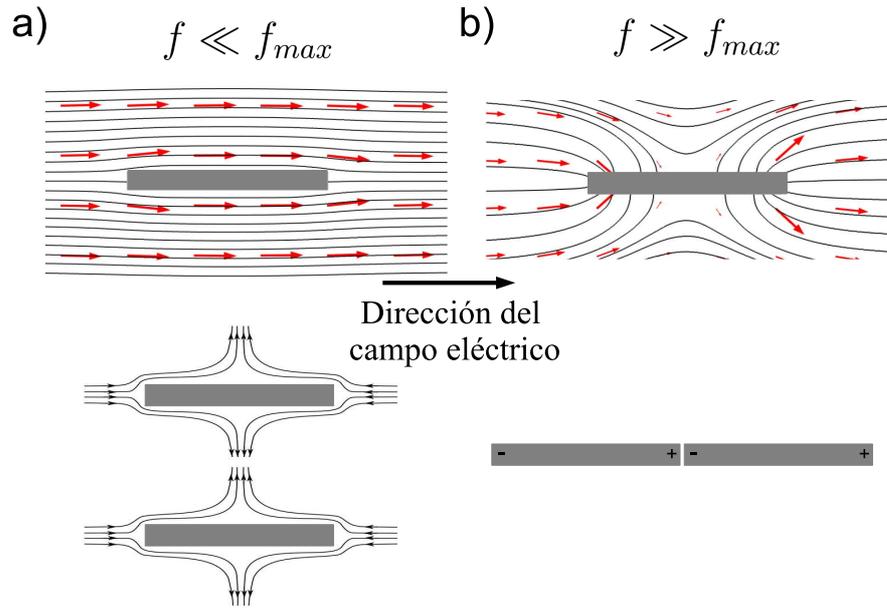


Figura 6.5: a) Líneas de campo eléctrico y representación de la interacción hidrodinámica entre dos varillas a frecuencias bajas,  $f \ll f_{max}$ . b) Líneas de campo eléctrico y representación de la interacción eléctrica entre dos varillas a frecuencias altas,  $f \gg f_{max}$ .

esperado a partir del campo de velocidades calculado por Saintillan *et al.* (2006) (véase la figura 6.5a), parte inferior).

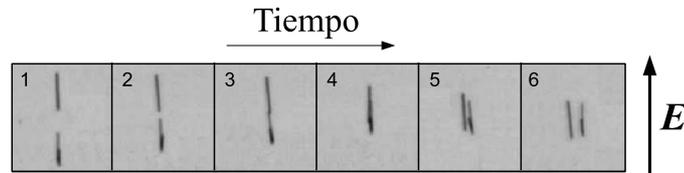


Figura 6.6: Imágenes que muestran la interacción entre un par de varillas. Los números indican el orden temporal de las imágenes. Cuando dos varillas se aproximan, primero se alinean y luego deslizan una sobre otra hasta ponerse en paralelo para luego separarse.

Tras separarse, las varillas se mantienen a una distancia de unos pocos micrómetros, en una situación estable. La razón para esto no está clara, podría deberse a algún tipo de interacción eléctrica que no es causada por el flujo de ICEO. Según Saintillan *et al.* (2006), el flujo electrosmótico hace que las varillas se atraigan cuando se colocan alineadas (véase la figura 6.7a)) y que se repelan cuando se colocan una paralela a la otra

(véase la figura 6.7b)). Según los mismos autores existe un equilibrio entre repulsión y atracción cuando, estando las varillas situadas una paralela a la otra, la línea que une sus centros geométricos forma un ángulo de  $45^\circ$  con el eje de las varillas (véase la figura 6.7c)). Ésta podría ser la razón por la que, en nuestros experimentos, la posición relativa más frecuente es esa y podría explicar la forma ondulada que se observa en las bandas.

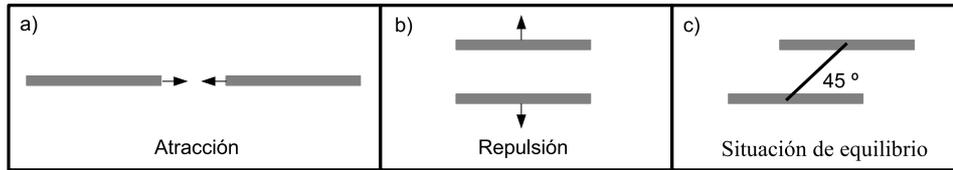


Figura 6.7: Se dan distintas situaciones en función de la posición relativa entre las varillas (Saintillan *et al.* (2006)). a) Las varillas se atraen cuando se colocan alineadas. b) Se repelen cuando se colocan una paralela a la otra. c) Existe una situación de equilibrio cuando la línea que une sus centros geométricos forma un ángulo de  $45^\circ$  con el eje de las varillas.

Para valores altos de la frecuencia,  $f \gg f_{max}$ , la varilla se comporta como un conductor perfecto y las líneas de campo intersectan perpendicularmente la superficie de la varilla. A esas frecuencias no existe ICEO y la interacción entre las nanovarillas es del tipo dipolo-dipolo, las varillas se atraen alineándose y formando cadenas. Como se ha mencionado, asignamos a  $f_{max}$  la transición entre el rango de frecuencias bajas en el que la interacción es de tipo hidrodinámica debido a la ICEO y el rango de frecuencias altas, en el que la interacción es de tipo dipolo-dipolo. La figura 6.8 muestra la curva teórica que corresponde a la frecuencia de transición,  $f_{max}$ , en función de la conductividad del electrolito (ecuación 6.1). Como vemos, dicha curva está dentro de la zona de transición entre los patrones con forma de bandas onduladas y los patrones con forma de cadenas. A la luz de estos mecanismos, la histéresis mostrada en la figura 6.3 puede explicarse como sigue. Cuando se baja la frecuencia de manera cuasiestática, las cadenas se rompen en segmentos formados por muchas varillas. Estos segmentos se comportan como varillas grandes. A frecuencias bajas, muestran interacciones hidrodinámicas que se corresponden con objetos esbeltos más grandes, llegando a formar bandas que son más gruesas que las que se forman partiendo de nanovarillas aisladas.

## 6.4. Conclusión

Se han presentado los resultados de un estudio experimental sobre el comportamiento colectivo entre nanovarillas. Para valores bajos de la

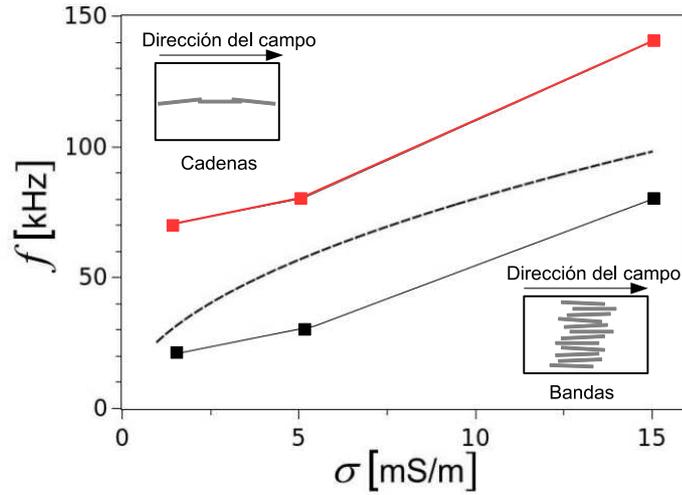


Figura 6.8: La línea discontinua se corresponde con la frecuencia de transición,  $f_{max}$ , en función de la conductividad del electrolito.

frecuencia, la interacción entre las varillas es de tipo hidrodinámico y su causa es el flujo electroosmótico en torno a las mismas. Esta interacción lleva a las varillas a formar un patrón de bandas onduladas, que son perpendiculares a la dirección del campo eléctrico aplicado. A frecuencias altas no hay flujo en torno a las nanovarillas, éstas se comportan como conductores perfectos y la interacción entre ellas es de tipo dipolo-dipolo. Este tipo de interacción se traduce en que las varillas se alinean unas tras otras formando cadenas en la dirección del campo aplicado. Para valores intermedios de la frecuencia, cercanos a  $f_{max}$ , el comportamiento colectivo es una mezcla entre lo observado a bajas y altas frecuencias. Para estos valores los patrones que se obtienen dependen de la historia, dependen de si el estudio se realiza subiendo la frecuencia o bajándola. Para concluir podemos decir que estas observaciones pueden explicarse cualitativamente conforme a los resultados obtenidos en los capítulos 3, 4 y 5, atendiendo a interacciones hidrodinámicas a frecuencias bajas y a interacciones dipolo-dipolo a frecuencias altas.



# Capítulo 7

## Conclusión General

Durante los estudios de doctorado se llevaron a cabo distintos tipos de experimentos sobre manipulación de partículas metálicas inmersas en una solución electrolítica, en concreto una solución de cloruro potásico en agua. Se realizaron experimentos de electrorotación con esferas de titanio (capítulo 2) y nanovarillas de plata (capítulo 4), experimentos de electroorientación de nanovarillas (capítulos 4 y 5). También se realizaron experimentos en los que se estudió el comportamiento colectivo de las nanovarillas (capítulo 6).

Los experimentos de electroorientación se llevaron a cabo de dos formas distintas: una forma consiste en aplicar un campo eléctrico alterno en una dirección que forma  $90^\circ$  con la dirección en la que la nanovarilla está orientada originalmente, para ver el tiempo que tarda ésta en orientarse en la dirección del campo (capítulo 4), y la otra forma consiste en el estudio de las fluctuaciones térmicas en el ángulo de orientación de la nanovarilla (capítulo 5).

Se ha mostrado que los experimentos de electrorotación son útiles para estudiar la parte imaginaria de la polarizabilidad de las partículas. Los espectros de electrorotación tienen forma de campana centrada en una frecuencia característica inversamente proporcional al tiempo de carga de la capa doble, y la rotación de la partícula siempre es en sentido contrario al de rotación del campo eléctrico (rotación “counterfield”). Se encontró que la velocidad angular de rotación es proporcional al cuadrado del campo eléctrico aplicado, tal y como predice la teoría. En el caso de las esferas de titanio, debido a la simetría de las mismas, el flujo electrosmótico no juega ningún papel relevante, aunque podría modificar la interacción entre las esferas y el sustrato. Sin embargo, en el caso de la electrorotación de nanovarillas, el flujo electrosmótico dominaría (teóricamente) al par eléctrico, produciendo rotación en el mismo sentido que

rota el campo eléctrico (“cofield”). El hecho de que las nanovarillas roten en sentido contrario al predicho teóricamente, se debe a que el flujo electrosmótico real es bastante inferior al que se predice para una capa doble ideal, esto es, sólo con capa difusa. Esto último ya se había observado en experimentos anteriores a los presentados en este trabajo y la discordancia se atribuye a las imperfecciones de la interfase metal-electrolito. En el caso de las esferas, las frecuencias características se ajustan bien a las predichas teóricamente cuando se modela la interfase mediante una impedancia tipo CPE. El uso de un CPE para modelar la interfase se justifica por las imperfecciones en la misma. En el caso de las nanovarillas, la comparación entre las frecuencias características predichas y las obtenidas a partir de los espectros de rotación revelarían la existencia de una capa compacta en la superficie de las nanovarillas. Sin embargo, la disminución de la velocidad electrosmótica debida a este efecto no sería suficiente para explicar las observaciones. Tanto para las esferas como para las nanovarillas, las frecuencias siguen el comportamiento esperado en función de la conductividad del electrolito y la longitud de la partícula. En ambos casos, la frecuencia característica es proporcional a la conductividad. Para una esfera, la frecuencia característica es inversamente proporcional a su radio y para las nanovarillas es inversamente proporcional a su longitud. Las discrepancias entre la amplitud de la rotación predicha y la que se encuentra experimentalmente se explica si se tiene en cuenta la interacción de las partículas con el sustrato, y la dispersión del valor del campo eléctrico en la zona en la que se encontraban las partículas.

Mediante los experimentos de electroorientación estudiamos la parte real de la polarizabilidad. Los dos tipos de experimentos sobre electroorientación muestran que para frecuencias inferiores a la frecuencia característica, la orientación es menor que para valores altos. Se demostró que para valores bajos de la frecuencia, el flujo electrosmótico era el causante de la orientación de las nanovarillas, mientras que para valores altos, la orientación se debe al torque que el campo eléctrico ejerce sobre el dipolo inducido en la varilla. Las ventajas del estudio de la parte real de la polarizabilidad a través de las fluctuaciones del ángulo de equilibrio son que los resultados son independientes de la fricción viscosa entre las varillas y el sustrato, además de que pueden usarse valores más pequeños para el voltaje aplicado.

El estudio del comportamiento colectivo de las nanovarillas nos condujo al descubrimiento de que las partículas se colocan de forma ordenada en dos patrones diferentes en función de la frecuencia. Cuando la frecuencia

es baja, el flujo electrosmótico produce una interacción hidrodinámica entre las varillas que las lleva a formar bandas onduladas perpendiculares a la dirección en la que se aplica el campo. Mientras que para valores altos de la frecuencia, la capa doble no se forma y la interacción entre las varillas es de tipo dipolo-dipolo. Esto las lleva a formar cadenas de gran longitud que se alinean con el campo aplicado.

En definitiva, se ha visto que los resultados experimentales pueden explicarse como resultado de la acción del campo eléctrico sobre el dipolo inducido en la partícula, junto el flujo electrosmótico que surge por la interacción entre el campo eléctrico y las cargas que el propio campo induce en la interfase. De este modo, el campo interactúa de dos formas con la partícula metálica, aunque ambas tienen como origen la polarización de la interfase metal-electrolito y la consecuente formación de la capa doble.



# Apéndices



## Apéndice A

Experimentos de nanovarillas  
metálicas inmersas en un  
electrolito con óxido de  
polietileno

Hasta ahora, el valor más alto de conductividad del electrolito que hemos usado en los experimentos sobre manipulación de micro y nanopartículas metálicas es 15.9 mS/m, que fue el que usamos con las esferas de titanio (véase el capítulo 2). En el caso de las nanovarillas de plata no se superaron los 15 mS/m. La razón por la que no se realizaron experimentos con valores superiores de la conductividad es que las partículas se pegan entre ellas y al sustrato sobre el que están los electrodos, presumiblemente debido a las fuerzas atractivas de DLVO cuando las capas difusas son muy delgadas. Hacer experimentos sobre manipulación de micro y nanopartículas metálicas usando valores altos para la conductividad tiene interés desde el punto de vista de las aplicaciones médicas y biológicas, en las que cada vez es más frecuente el uso de partículas de tamaño micro y nanométrico. Los líquidos biológicos poseen valores para la conductividad que son mayores que los que se han usado en los experimentos presentados hasta el momento. Por ejemplo, un valor típico para la conductividad de la sangre es  $\sigma \simeq 0.7$  S/m. Añadir óxido de polietileno (PEO) al electrolito podría ser una solución para conseguir estabilizar de forma estérica la dispersión a altas concentraciones de sal (valores altos de la conductividad) y, por tanto, evitar que las partículas se peguen entre ellas y/o al sustrato (Israelachvili (2011)). El PEO consiste en cadenas poliméricas que se adhieren a las partículas impidiendo el contacto íntimo entre ellas, y también entre las varillas y el sustrato (véase la figura A.1).

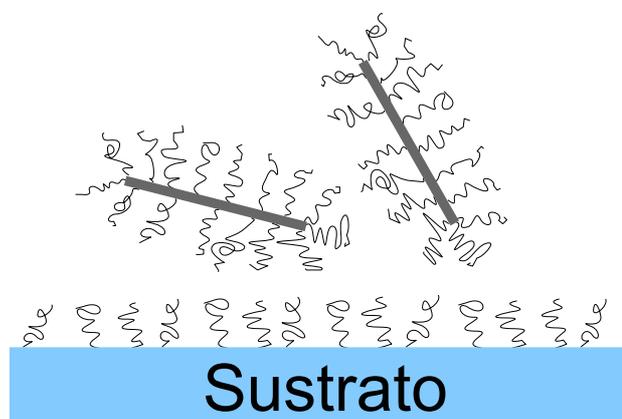


Figura A.1: Repulsión estérica. Las cadenas de óxido de polietileno se adhieren a las partículas impidiendo el contacto íntimo entre ellas, y también entre las varillas y el sustrato.

Otro efecto interesante del óxido de polietileno es su influencia sobre el flujo electroosmótico en torno a las partículas. Los resultados de los es-

tudios sobre la electroorientación de partículas metálicas muestran que a valores bajos de la frecuencia del campo aplicado, la acción del campo eléctrico sobre la carga eléctrica acumulada en la interfase metal-electrolito se traduce en la aparición del flujo electroosmótico por carga inducida (ICEO) en torno a la partícula. Existen situaciones en las que puede ser interesante hacer experimentos en los que dicho flujo no esté presente. Sería de interés, por tanto, encontrar una forma de atenuarlo y, si es posible, eliminarlo completamente. Podría suponerse que las cadenas de óxido de polietileno dificultarían el flujo en torno a las varillas dando lugar a una reducción del flujo de ICEO.

## A.1. Detalles y resultados experimentales

A continuación se presentan los resultados de un estudio en el que se añadió PEO a la disolución con el doble objetivo de llevar a cabo experimentos con valores de la conductividad más altos que los usados hasta el momento y de eliminar el flujo electroosmótico en torno a las nanovarillas de plata. Se hicieron dos tipos de experimentos, uno sobre la electrorotación de nanovarillas de plata y otro sobre la electroorientación de las mismas varillas bajo fluctuaciones térmicas. Puesto que el PEO altera la viscosidad del líquido en el que están inmersas las varillas, es más apropiado realizar experimentos de electroorientación en los que se impone un campo en una dirección fija y se observa la distribución de ángulos en torno a dicha dirección (como se hizo en el capítulo 5), ya que en estos experimentos los resultados son independientes de la viscosidad del líquido. En cambio, en los experimentos sobre electroorientación presentados en el capítulo 4, los resultados sí que dependen de la viscosidad. La única diferencia, en cuanto a las circunstancias experimentales bajo las que se realizaron los experimentos de los capítulos 4 y 5, es la adición de PEO a las soluciones de KCl en agua. El peso molecular medio del óxido de polietileno usado en estos experimentos era  $\langle M_V \rangle \sim 10^6$  g/mol. Aproximadamente 1 g de PEO en polvo se añadió a 50 ml de solución de KCl en agua con la conductividad deseada. Al cabo de media hora se midió la conductividad de la solución y no se encontró variación. Aunque a la media hora la mayor parte del PEO se había disuelto, aún quedaba algo por disolver. Con esa solución se hicieron los experimentos. Los valores de la conductividad usados fueron de nuevo  $\sigma = 1.5, 5$  y  $15$  mS/m. Se usaron los mismos valores para la conductividad con y sin PEO, con el fin de comparar los resultados en ambos casos. Usando PEO pudieron llevarse a cabo experimentos en soluciones electrolíticas de conductividad  $\sigma = 106$  mS/m. Para ese valor de la conductividad no se pudieron hacer experimentos sin usar PEO porque, como se ha dicho, las varillas

se pegaban al sustrato sobre el que están impresos los microelectrodos.

Se usó una estructura cuadrupolar de electrodos y las conexiones fueron las mismas que las mostradas en las figuras 4.2a) y 5.2a). La figura A.2 muestra los espectros de la electrorotación de nanovarillas para cuatro valores diferentes de la conductividad:  $\sigma = 1.5, 5, 15$  y  $106$  mS/m, usando PEO y sin usarlo. Los valores máximos de rotación en los espectros son sistemáticamente mayores en los casos en los que no se usa PEO, un 23% mayores en promedio. Presumiblemente esto se debe al aumento de la viscosidad del líquido. Los espectros indican que el PEO no cambia el valor de la frecuencia a la que la velocidad angular alcanza su máximo, lo que muestra que la presencia del PEO no cambia de forma significativa el mecanismo de polarización de la interfase metal-electrolito. Como hemos indicado anteriormente, para la conductividad más alta ( $106$  mS/m) sólo existen resultados con PEO.

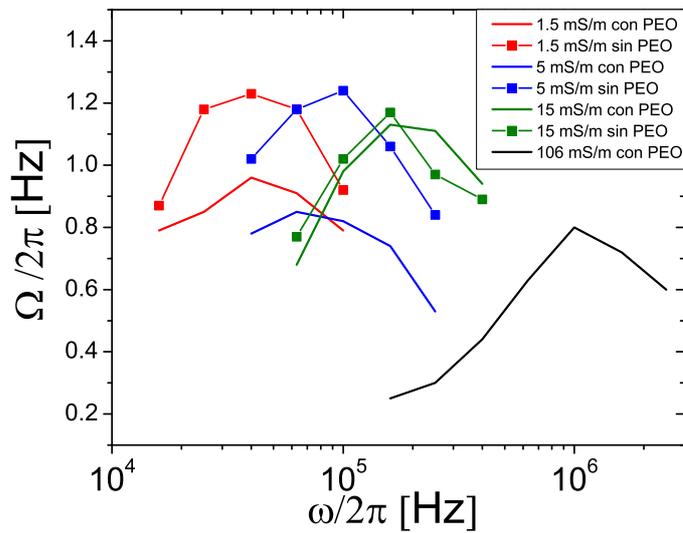


Figura A.2: Espectros de electrorotación para distintos valores de la conductividad, usando y sin usar PEO.

Analicemos ahora el efecto del PEO en los experimentos de electroorientación bajo fluctuaciones térmicas. La figura A.3 muestra la desviación típica de la distribución angular como función de la conductividad, para valores bajos de la frecuencia del campo aplicado usando PEO y sin usarlo. Recordemos que bajas frecuencias aquí significa  $f \ll f_{max} = 10.97\sigma/2\pi aC_{DL}$ , es decir, estamos en la parte más a la izquierda de la figura 5.7, donde la desviación típica se mantiene constante

con la frecuencia. Como acabamos de decir, los espectros de electrorotación muestran que  $f_{max}$  no cambia por el hecho de usar PEO. Esto significa que dada una conductividad, una frecuencia será baja con independencia de que se use PEO o no. Cada punto de la figura se obtuvo realizando el promedio sobre 10 varillas como mínimo y usando varios valores de la frecuencia, todos dentro de la zona en la que la desviación típica en función de la conductividad se mantiene constante:  $f = 1.6, 2.5, 4$  y  $6.3$  kHz. Los datos en rojo corresponden a los experimentos hechos usando PEO. Sólo se representan los resultados para dos valores de la conductividad:  $1.5$  y  $5$  mS/m. Sin embargo, usando PEO, también se hicieron experimentos sobre electroorientación para  $15$  mS/m y  $106$  mS/m, aunque para estos dos valores de la conductividad no se observó que las nanovarillas se orientasen con el campo a frecuencias bajas (lo que se traduce en valores muy grandes de la desviación típica). La desviación típica de la distribución angular aumenta al usar PEO, lo que indica que el flujo electroosmótico en torno a las varillas se reduce, puesto que dicho flujo es el responsable de la orientación de las varillas a bajas frecuencias. Para valores altos de la frecuencia  $f \gg f_{max}$ , la desviación típica no cambia por el hecho de usar PEO,  $s \simeq 0.07$  (véase la figura 5.7). Esto es, la orientación debida al par sobre el dipolo no se ve afectada por la presencia de PEO.

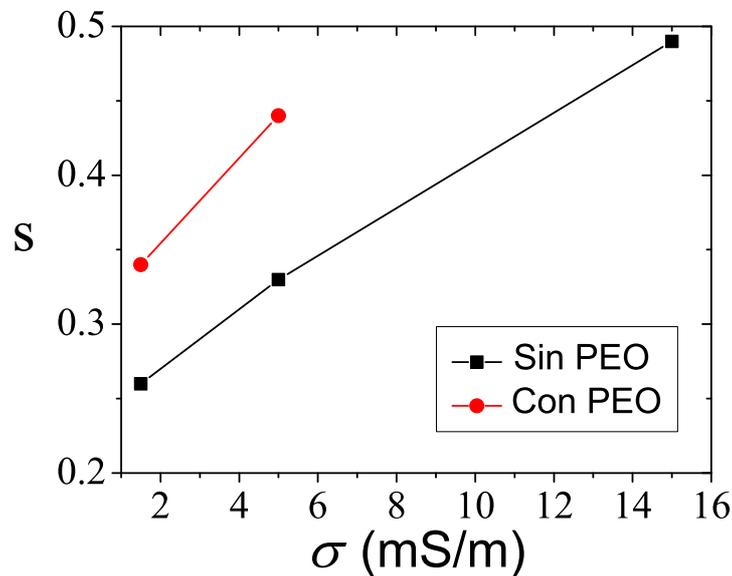


Figura A.3: Desviación típica de la distribución angular como función de la conductividad, para frecuencias bajas, cuando se realizan experimentos de electroorientación bajo fluctuaciones térmicas, usando PEO y sin usarlo.

Los principales resultados obtenidos en este estudio son:

1. Añadiendo óxido de polietileno a la solución salina se consiguió la estabilización estérica de las nanovarillas, esto es, las nanovarillas no se pegaron entre ellas ni al sustrato cuando la conductividad superó los 15 mS/m. Ello nos permitió realizar experimentos sobre electrorotación y electroorientación para un valor de  $\sigma = 106$  mS/m. Se observó que la frecuencia característica de los espectros de electrorotación y electroorientación no cambia por la adición de PEO. Esto quiere decir que la presencia de PEO no cambia de forma significativa el mecanismo de polarización de la interfase metal-electrolito.

2. Se observó un aumento de la desviación típica en la distribución de los ángulos con la adición de PEO, esto es, una reducción de la electroorientación con PEO, lo que puede interpretarse como una reducción del flujo electroosmótico en torno a las varillas (véase la figura A.3).

Sobre ambos resultados hay que decir que el primero es concluyente, la estabilización estérica se consigue para valores altos de la conductividad y el resultado es reproducible. Sin embargo, los intentos de reproducir el segundo resultado, usando concentraciones definidas de PEO totalmente disuelto, fueron infructuosos. Las razones por las que esto es así se nos escapan y habría que estudiar la influencia de parámetros no controlados, tales como el pH o la temperatura.

## Apéndice B

### Análisis de imágenes con MATLAB

Los resultados de los experimentos sobre la electrorotación y la electroorientación de nanovarillas, presentados en los capítulos 4, 5 y el apéndice A, se obtuvieron a partir del análisis de los vídeos que se grabaron durante la realización de dichos experimentos. Para extraer esa información de los vídeos fue necesario hacer medidas sobre el movimiento de un gran número de varillas, puesto que las medidas presentadas en las gráficas son el resultado de un promedio realizado sobre los datos obtenidos siguiendo a varias. Con el fin de automatizar este análisis se desarrollaron diferentes programas usando los comandos de MATLAB para el procesamiento de imágenes. En este apéndice se explican las ideas en las que se basan estos programas. Puesto que lo que se quiere medir depende del tipo de experimento realizado, cada estudio requiere un programa específico. Sin embargo, aunque los detalles dependan del tipo de experimento, la manera de obtener información sobre el movimiento de las varillas es común a todos los programas. Para aplicar nuestros programas, los vídeos tuvieron que pasarse a blanco y negro, para lo cual empleamos el programa “ImageJ”, dejando las varillas en blanco y el fondo en negro (véase la figura B.1). Los vídeos estaban en formato AVI.

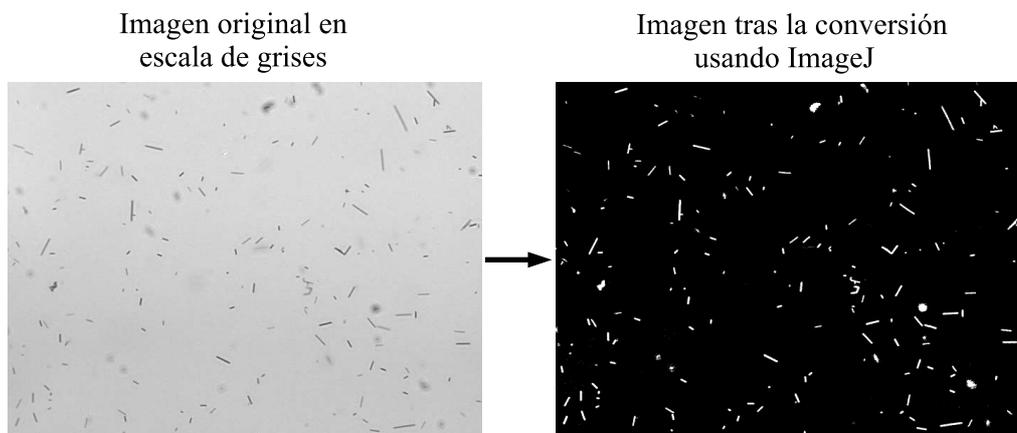


Figura B.1: Con el programa ImageJ pasamos los vídeos que estaban en escala de grises a blanco y negro.

Todos los programas comienzan del mismo modo. La figura B.2 muestra las líneas de comandos. El nombre de la función es **ElectroRotacion**, está aplicada sobre **vídeo** y la variable de salida es **matrizfinal**. Supongamos que aplicamos estos comandos a un vídeo formado por una secuencia de  $N$  imágenes y que cada imagen (“frame”) tiene 1000 píxeles  $\times$  400 píxeles. Lo que MATLAB hace es convertir el vídeo en una matriz

de dimensiones  $N \times 1000 \times 400$  de forma que la matriz  $i \times 1000 \times 400$  es una matriz de ceros y unos que se corresponde con el frame  $i$ -ésimo del vídeo. Se le asigna 1 a un píxel si es blanco y se le asigna 0 si es negro. La idea es convertir las imágenes en matrices para así poder operar con ellas matemáticamente. Puede que estemos interesados en observar solamente una zona de las imágenes del vídeo, para ello podemos usar una opción de MATLAB que nos permite hacer un “crop” sobre las imágenes del vídeo.

```
function [matrizfinal]=ElectroRotacion(video)

imagenes=VideoReader(video); % Con este comando leemos el
vídeo .avi
FR=imagenes.FrameRate; % Con este comando hallaremos el Frame
Rate del vídeo, que nos servirá para calcular la frecuencia de
rotación
mov(1).cdata=read(imagenes,1); % Abrimos el primer frame, sobre
este frame haremos el crop que nos servirá para el resto de los
frames del vídeo.
I = mov(1).cdata;
I=im2bw(I);
[I1,rect]=imcrop(I); % Aquí hacemos un crop sobre el primer
frame del vídeo.
imtool(I1); % Mostramos la parte seleccionada en el crop en una
ventana aparte.
```

Figura B.2: Líneas de comandos con las que comienzan todos nuestros programas.

En todos los estudios realizados, sobre electrorotación y electroorientación, nos interesa conocer el ángulo que forma el eje principal de la varilla con una dirección dada. Si conocemos la posición  $(x, y)$  de cada uno de los píxeles que forman la imagen de la varilla, mediante un ajuste por mínimos cuadrados podemos hallar la recta de mejor ajuste a esos puntos (véase la figura B.3). Si la ecuación de la recta es

$$y = mx + n \quad (\text{B.1})$$

donde  $m$  es la pendiente y  $n$  la ordenada en el origen. La pendiente según el ajuste por mínimos cuadrados viene dada por:

$$m = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i} \quad (\text{B.2})$$

donde  $N$  es el número de píxeles. Una vez tenemos la pendiente de la recta de mejor ajuste, podemos obtener el ángulo que forma con la dirección horizontal (eje  $x$ ) sabiendo que dicho ángulo y la pendiente están relacionados por  $\theta = \arctan(m)$  (véase la figura B.3).

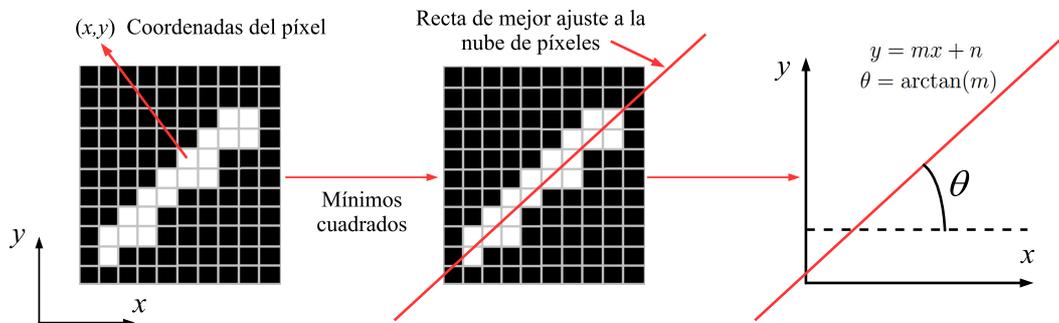


Figura B.3: Imagen pixelada de una varilla. Conociendo las coordenadas  $(x, y)$  de los píxeles podemos hacer un ajuste por mínimos cuadrados que nos dará la recta de mejor ajuste. A partir de la pendiente de dicha recta podemos obtener el ángulo que forma el eje de la varilla con la dirección horizontal, sabiendo que  $\theta = \arctan(m)$ .

Con MATLAB también podemos obtener la posición del centroide  $(X_C, Y_C)$  de las varillas que aparecen en cada imagen a partir de las coordenadas de los píxeles que forman la varilla

$$X_C = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (\text{B.3})$$

y

$$Y_C = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (\text{B.4})$$

Esto es necesario a la hora de seguir a cada una de las varillas a lo largo de todo el vídeo. La forma de hacerlo es medir la distancia entre el centroide de la varilla que queremos seguir y el centroide de todas las varillas del siguiente frame. Es de suponer que dicha distancia será la menor de todas cuando la varilla sea la misma en ambos frames. Así podemos hacer el seguimiento de todas las varillas que aparecen en el vídeo, conociendo su posición y el ángulo que forma con una determinada dirección en todo momento. Cuando conocemos el ángulo que forma el eje de la varilla en todas las imágenes de los vídeos y sabemos el tiempo que transcurre entre

dos consecutivas, obtener la velocidad angular es inmediato. La velocidad angular media entre dos imágenes consecutivas será

$$\dot{\theta}_i = FR \cdot (\theta_{i+1} - \theta_i) \quad (\text{B.5})$$

siendo  $FR$  el número de imágenes por segundo. De esta forma medimos la velocidad angular de las nanovarillas en los vídeos de los experimentos sobre electrorotación. De los experimentos sobre electroorientación queremos obtener la velocidad característica de orientación  $\Gamma$ . Una vez obtenido el ángulo que forma la varilla con la dirección del campo aplicado como función del tiempo, ajustamos los puntos experimentales a la curva predicha por la teoría  $\tan \theta = \tan \theta_0 e^{-2\Gamma t}$ , siendo  $\tan \theta_0$  el ángulo inicial. La figura B.4 representa el comportamiento típico del ángulo con el tiempo en los experimentos de electroorientación. Dicha curva puede compararse con la predicha teóricamente (véase la figura 3.10 del capítulo 3).

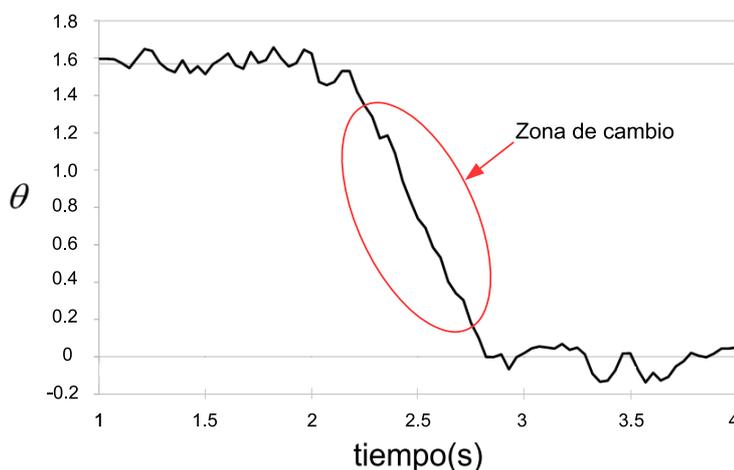


Figura B.4: Comportamiento típico del ángulo con el tiempo en los experimentos de electroorientación. Los resultados corresponden a una de las varillas estudiadas en nuestros experimentos. En este caso  $\sigma = 5\text{mS/m}$ ,  $f = 63\text{kHz}$  y  $V_0 = 5\text{V}$ .

La tangente del ángulo no se ajusta directamente a una exponencial decreciente sino que se toma el logaritmo neperiano de la tangente, de forma que

$$\ln(\tan \theta) = \ln(\tan \theta_0) - 2\Gamma t \quad (\text{B.6})$$

y ajustando el logaritmo de la tangente del ángulo en la zona de cambio a una línea recta (véase la figura B.4), la pendiente de la recta es  $-2\Gamma$ .

La figura B.5 muestra el ajuste lineal hecho a partir de los datos que se representan en la figura B.4. En este caso obtenemos  $\Gamma = 2.91\text{s}^{-1}$ . Con el programa hecho en Matlab obtuvimos el ángulo en función del tiempo, el ajuste se hizo aparte usando el programa OpenOffice Calc.

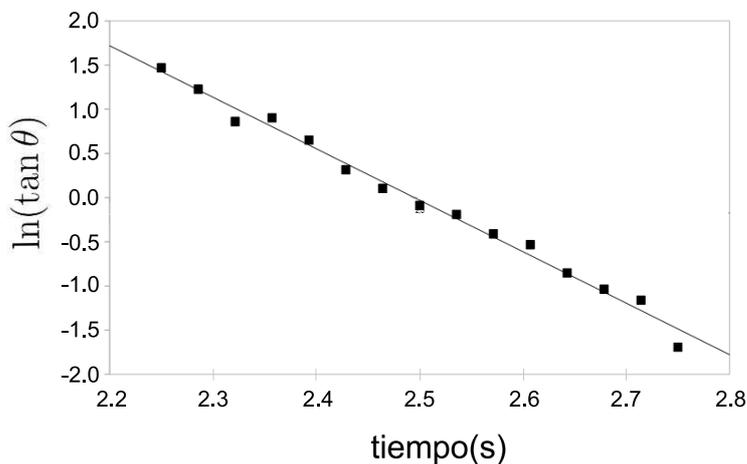


Figura B.5: El logaritmo de la tangente del ángulo se ajusta a una recta.

En el caso de los experimentos sobre electroorientación de varillas sometidas a las fluctuaciones térmicas, una vez que tenemos la distribución de los ángulos podemos hacer el ajuste correspondiente para obtener la desviación típica, que es el parámetro que nos interesa. A continuación están escritos los programas usados en los distintos experimentos.

### Programa para analizar los vídeos sobre la electrorotación de nanovarillas

```

1. function [matrizfinal]=ElectroRotacion(video)
2. imagenes=VideoReader(video); % Con este comando leemos el vídeo .avi.
3. FR=imagenes.FrameRate; % Con este comando hallaremos el Frame Rate
del vídeo, que nos servirá para calcular la frecuencia de rotación.
4. mov(1).cdata=read(imagenes,1); % Abrimos el primer frame, sobre este
frame haremos el crop que nos servirá para el resto de los frames del vídeo.
5. I = mov(1).cdata;
6. I=im2bw(I);
7. [I1,rect]=imcrop(I); % Aquí hacemos un crop sobre el primer frame del
vídeo.
8. intool(I1); % Mostramos la parte seleccionada en el crop en una ven-
tana aparte.
% A partir de ahora vamos a obtener la información sobre las partículas

```

que aparecen en el vídeo, esta información consiste en la posición del centroide, dada por  $\langle x \rangle$  e  $\langle y \rangle$  junto con los valores del ángulo (medido con respecto a la horizontal) y la longitud de la varilla.

```

9. informacion=zeros(1,4,imagenes.NumberOfFrames);    % Creamos la matriz
información.
10. for i=1:imagenes.NumberOfFrames    % Para todos los frames del vídeo.
11.   mov(i).cdata=read(imagenes,i);    % Leemos el frame i.
12.   I= mov(i).cdata;    % Creamos I, que es la matriz que contiene la ima-
gen del frame i-ésimo.
13.   I=im2bw(I);    % La pasamos a binario (blanco y negro).
14.   I=imcrop(I,rect);    % Se hace el mismo crop que hicimos al principio,
esta vez automáticamente.
15.   I = bwareaopen(I,15);    % Limpiamos de la imagen todos aquellos ob-
jetos cuyo área sea inferior a 15 píxeles.
16.   cc=bwconncomp(I,8);    % Con este comando encontramos todos los ob-
jetos conectados de la imagen, es decir, las islas de píxeles en blanco.
17.   KGB=0;    % KGB nos sirve para rellenar la matriz información.
18.   for j=1:cc.NumObjects    % Para todos los objetos que se encuentran
en la imagen.
19.     B=false(size(I));
20.     B(cc.PixelIdxListj)=true;    % En este caso B es una matriz que contie-
ne un sólo frame donde está la imagen del objeto j-ésimo aislado del resto.
21.     x=zeros(1,1);    % x va a contener las coordenadas x de la partícula
j-ésima.
22.     y=zeros(1,1);    % y va a contener las coordenadas y de la partícula
j-ésima.
23.     n=0;    % Contador para ir llenando x e y.
24.     for ii=1:size(B,1)
25.       for jj=1:size(B,2)
26.         if B(ii,jj)==1;
27.           n=n+1;
28.           x(n)=jj;
29.           y(n)=-ii;
30.         end
31.       end
32.     end
% Con lo escrito desde 24 a 32 hemos llenado los vectores x e y.
35.     cu=0;
36.     co=0;
37.     for kk=1:n
38.       if x(kk)== 1 || x(kk)== rect(1,3);
39.         cu=cu+1;
40.       end
41.     end
42.     for ll=1:n
43.       if -y(ll)== 1 || -y(ll)== rect(1,4);
44.         co=co+1;
45.       end
46.     end
47.     if co == 0 && cu == 0
48.       if (max(x)-min(x))/(max(y)-min(y)) > =1;    % Si se cumple, hacemos

```

el ajuste de  $y=mx+\text{ordenada}$  porque el ángulo no es muy próximo a  $\pi/2$ .

```

49.   S_y = sum(y);
50.   S_x = sum(x);
51.   S_xx = x*x';
52.   S_xy = x*y';
53.   xmedio = S_x/n;   % Posición x del centroide.
54.   ymedio = S_y/n;   % Posición y del centroide.
55.   m = (n*S_xy - S_x*S_y) / (n*S_xx - (S_x)^2);   % Pendiente según el
ajuste.
56.   ordenada = (S_xx*S_y - S_x*S_xy) / (n*S_xx - (S_x)^2);   % Ordenada en el
origen por el ajuste.
57.   theta = atan(m);
58.   if theta > 0
59.       angulo = theta;
60.   elseif theta < 0
61.       angulo = pi + theta;
62.   elseif theta == 0
63.       angulo = 0;
64.   end
65.   distanciarecta = zeros(1,n);
66.   for kk = 1:n
66.       distanciarecta(kk) = abs(m*x(kk) - y(kk) + ordenada) / sqrt(m^2 + 1); % Dis-
tancia de los puntos del objeto a la recta de mejor ajuste.
67.   end
68.   if max(distanciarecta) <= 4   % Si se cumple que el píxel más alejado
no lo está más de 4 píxeles el objeto se considera y se toma la información
sobre dicho objeto.
69.       KGB = KGB + 1;
70.       longitud = sqrt((max(x) - min(x))^2 + (m*(max(x) - min(x)))^2);
71.       informacion(KGB,1,i) = xmedio;
72.       informacion(KGB,2,i) = abs(ymedio);
73.       informacion(KGB,3,i) = angulo;
74.       informacion(KGB,4,i) = longitud;
75.       end
76.   else   % Si no se cumple que  $(\max(x)-\min(x))/(\max(y)-\min(y)) \geq 1$ 
entonces se hace el ajuste de  $x=my+\text{ordenada}$ .
77.       y = -1*y;
78.       S_y = sum(y);
79.       S_x = sum(x);
80.       S_xy = x*y';
81.       S_yy = y*y';
82.       xmedio = S_x/n;
83.       ymedio = S_y/n;
84.       m = (n*S_xy - S_x*S_y) / (n*S_yy - (S_y)^2);
85.       ordenada = (S_yy*S_x - S_y*S_xy) / (n*S_yy - (S_y)^2);
86.       theta = atan(m);
87.       if theta > 0
88.           angulo = pi/2 + theta;
89.       elseif theta < 0
90.           angulo = pi/2 + theta;
91.       elseif theta == 0

```

```

92.     angulo=pi/2;
93.     end
94.     distanciarecta=zeros(1,n);
95.     for kk=1:n
96.         distanciarecta(n)=abs(m*y(n)-x(n)+ordenada)./sqrt (m^2+1);
97.     end
98.     if max(distanciarecta)<=4  % De nuevo el criterio de que la máxima
distancia de un píxel a una recta no sea mayor que 4.
99.         KGB=KGB+1;
100.        longitud=sqrt((max(y)-min(y))^2+(m*(max(y)-min(y)))^2);
101.        informacion(KGB,1,i)=xmedio;
101.        informacion(KGB,2,i)=abs(ymedio);
102.        informacion(KGB,3,i)=angulo;
103.        informacion(KGB,4,i)=longitud;
104.    end
105. end
106. end
107. end
108. end
% Ya tenemos la matriz información completamente llena, ahora se trata
de hacer el seguimiento de una misma partícula a lo largo de todos los
frames.
109. taminformacion=size(informacion);  % Con esto sabemos el tamaño de
la matriz información.
110. vellong=zeros(1,2);
111. piti=0;
112. for i=1:taminformacion(1)  % Para todas las filas de información.
113.     particula=zeros(taminformacion(3),taminformacion(2));  % Creamos una
matriz llamada partícula que nos servirá para seguir a una varilla por to-
dos los frames.
114.     distancia=zeros(1,1);
115.     particula(1,:)=informacion(i,:,1);  % En la primera fila de partícula co-
locamos la fila i-ésima de la primera hoja de la matriz información.
116.     I=i;
117.     for j=1:taminformacion(3)-1  % Para todos los frames del vídeo.
118.         for k=1:taminformacion(1)
119.             distancia(1,k)=sqrt((informacion(I,1,j)-informacion(k,1,j+1))^2+(informacion(I,2,j)-
informacion(k,2,j+1))^2);  % Con esto encontramos la distancia que hay
entre los centroides de la partícula que está situada en la fila I del frame
j-ésimo y la partícula que está en la fila k-ésima del frame j+1.
120.         end
121.         [Y,I]= min(distancia);  % Con esto sabremos cual es la partícula que
está más cerca y el valor de I cambiará.
122.         if min(distancia)<= 10 && abs(informacion(I,4,j+1) - particula(j,4))<=0.6*particula(j,4)
% Si la distancia entre centroides es menor que 10 (en píxeles) y la diferen-
cia en longitudes es menor que un 40 por ciento, la condición se satisface.
123.             particula(j+1,:)=informacion(I,:,j+1);
124.         end
126.     end
127.     if particula(1,1)~=0 && particula(1,2)~=0  % Ahora vamos a filtrar la
matriz partícula quedándonos con aquellas partículas que aparecen desde

```

**el principio.**

```

128. contadordefilas=0; % Con este contaremos las filas.
129. for ii=1:taminformacion(3)
130.     if particula(ii,1)~=0 && particula(ii,2)~=0
131.         contadordefilas = contadordefilas + 1;
132.     elseif particula(ii,1)==0 && particula(ii,2)==0
133.         for jj=ii:taminformacion(3)
134.             particula(jj,:)=0;
135.         end
136.     end
137. end
138. end
139. angulorecorrido=0;
140. contadorfilas=1;
141. for i=1:size(particula,1)-1
142.     if particula(i+1,3)~= 0
143.         contadorfilas=contadorfilas+1;
144.         if particula(i,3) < particula(i+1,3) && particula(i+1,3) - particula(i,3)<
pi/2
145.             angulorecorrido=angulorecorrido+particula(i+1,3)-particula(i,3);
146.         elseif particula(i,3) < particula(i+1,3) && particula(i+1,3) - particula(i,3)>
pi/2
147.             angulorecorrido=angulorecorrido+(particula(i+1,3)-particula(i,3))-pi;
148.         elseif particula(i,3) > particula(i+1,3) && -particula(i+1,3)+particula(i,3)>
pi/2
149.             angulorecorrido=angulorecorrido+(particula(i+1,3) - particula(i,3));
150.         elseif particula(i,3) > particula(i+1,3) && -particula(i+1,3)+particula(i,3)>
pi/2
151.             angulorecorrido = angulorecorrido + (particula(i+1,3) - particula(i,3))+pi;
152.         elseif particula(i,3)==particula(i+1,3)
153.             angulorecorrido=angulorecorrido;
154.         end
155.     else
156.         contadorfilas=contadorfilas;
157.     end
158. end
159. numerodevueltas=angulorecorrido/(2*pi);
160. velocidad=(numerodevueltas*FR)/(contadorfilas-1);
161. long=(sum(particula(:,4))*0.225)/(contadorfilas);
162. if velocidad > 0.1
163.     piti=piti+1;
164.     vellong(piti,1)=velocidad;
165.     vellong(piti,2)=long;
166. end
167. end
168. super=size(vellong);
169. for i=1:super(1)
170.     if vellong(i,1)<1000
171.         pero=0;
172.     else
173.         pero=1;

```

```

174. end
175. if pero~=0
176.   vellong(i,1)=0;
177.   vellong(i,2)=0;
178. end
179. end
180. seleccion=zeros(1,2,20);
181. contad=zeros(1,20);
182. for k=1:10
183.   for j=1:super(1)
184.     if vellong(j,1)~=0 && vellong(j,2)~=0
185.       if vellong(j,2) > k-0.5 && vellong(j,2) < k
186.         contad(1,2*k-1)=contad(1,2*k-1)+1;
187.         seleccion(contad(1,2*k-1),1,2*k-1)=vellong(j,1);
188.         seleccion(contad(1,2*k-1),2,2*k-1)=vellong(j,2);
189.       elseif vellong(j,2) >= k && vellong(j,2) < k+0.5
190.         contad(1,2*k)=contad(1,2*k)+1;
191.         seleccion(contad(1,2*k),1,2*k)=vellong(j,1);
192.         seleccion(contad(1,2*k),2,2*k)=vellong(j,2);
193.       end
194.     end
195.   end
196. end
197. startrek=size(seleccion);
198. matrizfinal=zeros(1,40);
199. for i=1:20
200.   for j=1:startrek(1)
201.     if seleccion(j,1,i) ==0
202.       matrizfinal(j,2*i-1)=seleccion(j,1,i);
203.       matrizfinal(j,2*i)=seleccion(j,2,i);
204.     end
205.   end
206. end
207. end
208. end

```

## Programa para analizar los vídeos sobre la electroorientación de nanovarillas

1. function [particulagrande,FR,longer]=EO(video)
2. imagenes=VideoReader(video); **% Con este comando leemos el vídeo .avi.**
3. FR=imagenes.FrameRate; **% Con este comando hallaremos el Frame Rate del vídeo, que nos servirá para calcular la frecuencia de rotación.**
4. mov(1).cdata=read(imagenes,1); **% Abrimos el primer frame, sobre este frame haremos el crop que nos servirá para el resto de los frames del vídeo.**
5. I = mov(1).cdata;
6. I=im2bw(I);
7. [I1,rect] =imcrop(I); **% Aquí hacemos un crop sobre el primer frame del vídeo.**
8. imtool(I1); **% Mostramos la parte seleccionada en el crop en una ventana aparte.**

**% A partir de ahora vamos a obtener la información sobre las partículas que aparecen en el vídeo, esta información consiste en la posición del centroide, dada por  $\langle x \rangle$  e  $\langle y \rangle$  junto con los valores del ángulo (medido con respecto a la horizontal) y la longitud de la varilla.**

9. `informacion=zeros(1,4,imagenes.NumberOfFrames);` **% Creamos la matriz información.**

10. `for i=1:imagenes.NumberOfFrames` **% Para todos los frames del vídeo.**

11. `mov(i).cdata=read(imagenes,i);` **% Leemos el frame i.**

12. `I= mov(i).cdata;` **% Creamos I, que es la matriz que contiene la imagen del frame i-ésimo.**

13. `I=im2bw(I);` **% La pasamos a binario (blanco y negro).**

14. `I=imcrop(I,rect);` **% Se hace el mismo crop que hicimos al principio, esta vez automáticamente.**

15. `I = bwareaopen(I,15);` **% Limpiamos de la imagen todos aquellos objetos cuyo área sea inferior a 15 píxeles.**

16. `cc=bwconncomp(I,8);` **% Con este comando encontramos todos los objetos conectados de la imagen, es decir, las islas de píxeles en blanco.**

17. `KGB=0;` **% KGB nos sirve para rellenar la matriz información.**

18. `for j=1:cc.NumObjects` **% Para todos los objetos que se encuentran en la imagen.**

19. `B=false(size(I));`

20. `B(cc.PixelIdxListj)=true;` **% En este caso B es una matriz que contiene un sólo frame donde está la imagen del objeto j-ésimo aislado del resto.**

21. `x=zeros(1,1);` **% x va a contener las coordenadas x de la partícula j-ésima.**

22. `y=zeros(1,1);` **% y va a contener las coordenadas y de la partícula j-ésima.**

23. `n=0;` **% Contador para ir llenando x e y.**

24. `for ii=1:size(B,1)`

25. `for jj=1:size(B,2)`

26. `if B(ii,jj)==1;`

27. `n=n+1;`

28. `x(n)=jj;`

29. `y(n)=-ii;`

30. `end`

31. `end`

32. `end`

**% Con lo escrito desde 24 a 32 hemos llenado los vectores x e y.**

35. `cu=0;`

36. `co=0;`

37. `for kk=1:n`

38. `if x(kk)== 1 || x(kk)== rect(1,3);`

39. `cu=cu+1;`

40. `end`

41. `end`

42. `for ll=1:n`

43. `if -y(ll)== 1 || -y(ll)== rect(1,4);`

44. `co=co+1;`

45. `end`

46. `end`

47. `if co == 0 && cu == 0`

```

48.     if (max(x)-min(x))/(max(y)-min(y)) >=1;  % Si se cumple, hacemos
el ajuste de y=mx+ordenada porque el ángulo no es muy próximo a pi/2.
49.     S_y = sum(y);
50.     S_x=sum(x);
51.     S_xx=x*x';
52.     S_xy=x*y';
53.     xmedio=S_x/n;  % Posición x del centroide.
54.     ymedio=S_y/n;  % Posición y del centroide.
55.     m = (n*S_xy - S_x*S_y) / (n*S_xx - (S_x)^2);  % Pendiente según el
ajuste.
56.     ordenada=(S_xx*S_y - S_x*S_xy) / (n*S_xx-(S_x)^2);  % Ordenada en el
origen por el ajuste.
57.     theta=atan(m);
58.     if theta>0
59.         angulo=theta;
60.     elseif theta<0
61.         angulo=pi+theta;
62.     elseif theta==0
63.         angulo=0;
64.     end
65.     distanciarecta=zeros(1,n);
66.     for kk=1:n
66.         distanciarecta(kk) = abs(m*x(kk) - y(kk)+ordenada). / sqrt (m^2+1); % Dis-
tancia de los puntos del objeto a la recta de mejor ajuste.
67.     end
68.     if max(distanciarecta)<=4  % Si se cumple que el píxel más alejado
no lo está más de 4 píxeles el objeto se considera y se toma la información
sobre dicho objeto.
69.         KGB=KGB+1;
70.         longitud=sqrt((max(x) - min(x))^2+(m*(max(x) - min(x)))^2);
71.         informacion(KGB,1,i)=xmedio;
72.         informacion(KGB,2,i)=abs(ymedio);
73.         informacion(KGB,3,i)=angulo;
74.         informacion(KGB,4,i)=longitud;
75.     end
76.     else  % Si no se cumple que (max(x)-min(x))/(max(y)-min(y))>=1
entonces se hace el ajuste de x=my+ordenada.
77.     y=-1*y;
78.     S_y=sum(y);
79.     S_x=sum(x);
80.     S_xy=x*y';
81.     S_yy=y*y';
82.     xmedio=S_x/n;
83.     ymedio=S_y/n;
84.     m=(n*S_xy - S_x*S_y) / (n*S_yy - (S_y)^2);
85.     ordenada=(S_yy*S_x - S_y*S_xy)/(n*S_yy - (S_y)^2);
86.     theta=atan(m);
87.     if theta>0
88.         angulo= pi/2+theta;
89.     elseif theta<0
90.         angulo=pi/2+theta;

```

```

91.     elseif theta==0
92.         angulo=pi/2;
93.     end
94.     distanciarecta=zeros(1,n);
95.     for kk=1:n
96.         distanciarecta(n)=abs(m*y(n)-x(n)+ordenada)./sqrt (m^2+1);
97.     end
98.     if max(distanciarecta)<=4 % De nuevo el criterio de que la máxima
distancia de un píxel a una recta no sea mayor que 4.
99.         KGB=KGB+1;
100.        longitud=sqrt((max(y)-min(y))^2+(m*(max(y)-min(y)))^2);
101.        informacion(KGB,1,i)=xmedio;
101.        informacion(KGB,2,i)=abs(ymedio);
102.        informacion(KGB,3,i)=angulo;
103.        informacion(KGB,4,i)=longitud;
104.    end
105. end
106. end
107. end
108. end
% Ya tenemos la matriz información completamente llena, ahora se trata
de hacer el seguimiento de una misma partícula a lo largo de todos los
frames.
109. particulagrande=zeros(taminformacion(3),taminformacion(2),1);
110. piti=0;
110. for i=1:taminformacion(1) % Para todas las filas de información
111.     particula=zeros(taminformacion(3),taminformacion(2)); % Creamos una matriz
llamada partícula que nos servirá para seguir a una partícula por todos los frames
112.     distancia=zeros(1,1);
113.     particula(1,:)=informacion(i,:,1); % En la primera fila de partícula colocamos
la fila i-ésima de la primera hoja de la matriz información
114.     I=i;
115.     for j=1:taminformacion(3)-1 % para todos los frames del vídeo
116.         for k=1:taminformacion(1)
117.             distancia(1,k)=sqrt((informacion(I,1,j)-informacion(k,1,j+1))^2+(informacion(I,2,j)-
informacion(k,2,j+1))^2); % con esto encontramos la distancia que hay entre los cen-
troides de la partícula que está situada en la fila I del framej-ésimo y la partícula que
está en la fila k-ésima del frame j+1
118.         end
119.         [Y,I]= min(distancia); % con esto sabremos cual es la partícula que está más
cerca y el valor de I cambiará
120.         if min(distancia)<= 10 && abs(informacion(I,4,j+1)-particula(j,4))<=0.6*particula(j,4) %
si la distancia entre centroides es menor que 10 (en pixels) y la diferencia en longitudes
es menor que un 30 por ciento, la condición se satisface
121.             particula(j+1,:)=informacion(I,:,j+1);
122.         end
123.     end
124.     particula1=zeros(taminformacion(3),taminformacion(2));
125.     particula1(1,:)=particula(1,:);
126.     for q=1:taminformacion(3)-1
127.         if particula(q+1,3) < particula(q,3) && (particula(q,3)-particula(q+1,3))>pi/2

```

```

128.   particula1(q+1,1)=particula(q+1,1);
129.   particula1(q+1,2)=particula(q+1,2);
130.   particula1(q+1,4)=particula(q+1,4);
131.   particula1(q+1,3)= particula1(q,3)+ (pi-particula(q,3))+particula(q+1,3);
132.   elseif particula(q+1,3) < particula(q,3) && (particula(q,3)-particula(q+1,3))<pi/2
133.   particula1(q+1,1)=particula(q+1,1);
134.   particula1(q+1,2)=particula(q+1,2);
135.   particula1(q+1,4)=particula(q+1,4);
136.   particula1(q+1,3)= particula1(q,3)- (particula(q,3)-particula(q+1,3));
137.   elseif particula(q+1,3) > particula(q,3) && (particula(q+1,3)-particula(q,3))<pi/2
138.   particula1(q+1,1)=particula(q+1,1);
139.   particula1(q+1,2)=particula(q+1,2);
140.   particula1(q+1,4)=particula(q+1,4);
141.   particula1(q+1,3)= particula1(q,3)+(particula(q+1,3)-particula(q,3));
142.   elseif particula(q+1,3)> particula(q,3) && (particula(q+1,3)-particula(q,3))>pi/2
143.   particula1(q+1,1)=particula(q+1,1);
144.   particula1(q+1,2)=particula(q+1,2);
145.   particula1(q+1,4)=particula(q+1,4);
146.   particula1(q+1,3)= particula1(q,3)-(pi-particula(q+1,3))-particula(q,3);
147.   elseif particula(q+1,3)== particula(q,3)
148.   particula1(q+1,1)=particula(q+1,1);
149.   particula1(q+1,2)=particula(q+1,2);
150.   particula1(q+1,4)=particula(q+1,4);
151.   particula1(q+1,3)= particula1(q,3);
152.   end 153.   end 154.   if particula1(1,1)~=0 % Ahora vamos a filtrar la ma-
matriz partícula quedándonos con aquellas partículas que aparecen desde el principio
155.   if particula1(1,4)*0.45 > 6 && particula1(1,4)*0.45 < 7 % Si la varilla mide
entre 6 y 7 micras
156.   if particula1(taminformacion(3),1) =0
157.   numero=numero+1;
158.   longer(1,numero)= particula(1,4)*0.45;
159.   piti=piti+1;
160.   particulagrande(:,:,piti)=particula1(:,:);
161.   end
162.   end
163.   end
164.   end
165. end

```

## Programa para analizar los vídeos sobre la electroorientación de nanovarillas sometidas a fluctuaciones térmicas

1. function [particulagrande,matrizdifusion]=EOcampofijo(video)
2. imagenes=VideoReader(video); % Con este comando leemos el vídeo .avi.
3. FR=imagenes.FrameRate; % Con este comando hallaremos el Frame Rate del vídeo, que nos servirá para calcular la frecuencia de rotación.
4. mov(1).cdata=read(imagenes,1); % Abrimos el primer frame, sobre este frame haremos el crop que nos servirá para el resto de los frames del vídeo.
5. I = mov(1).cdata;
6. I=im2bw(I);

```

7. [I1,rect] =imcrop(I);   % Aquí hacemos un crop sobre el primer frame del
   vídeo.
8. imshow(I1);           % Mostramos la parte seleccionada en el crop en una
   ventana aparte.
% A partir de ahora vamos a obtener la información sobre las partículas
% que aparecen en el vídeo, esta información consiste en la posición del cen-
% troide, dada por  $\langle x \rangle$  e  $\langle y \rangle$  junto con los valores del ángulo (medido
% con respecto a la horizontal) y la longitud de la varilla.
9. informacion=zeros(1,4,imagenes.NumberOfFrames);   % Creamos la matriz
   información.
10. for i=1:imagenes.NumberOfFrames   % Para todos los frames del vídeo.
11.   mov(i).cdata=read(imagenes,i);   % Leemos el frame i.
12.   I= mov(i).cdata;   % Creamos I, que es la matriz que contiene la ima-
   gen del frame i-ésimo.
13.   I=im2bw(I);   % La pasamos a binario (blanco y negro).
14.   I=imcrop(I,rect);   % Se hace el mismo crop que hicimos al principio,
   esta vez automáticamente.
15.   I = bwareaopen(I,15);   % Limpiamos de la imagen todos aquellos ob-
   jetos cuyo área sea inferior a 15 píxeles.
16.   cc=bwconncomp(I,8);   % Con este comando encontramos todos los ob-
   jetos conectados de la imagen, es decir, las islas de píxeles en blanco.
17.   KGB=0;   % KGB nos sirve para rellenar la matriz información.
18.   for j=1:cc.NumObjects   % Para todos los objetos que se encuentran
   en la imagen.
19.     B=false(size(I));
20.     B(cc.PixelIdxListj)=true;   % En este caso B es una matriz que contie-
   ne un sólo frame donde está la imagen del objeto j-ésimo aislado del resto.
21.     x=zeros(1,1);   % x va a contener las coordenadas x de la partícula
   j-ésima.
22.     y=zeros(1,1);   % y va a contener las coordenadas y de la partícula
   j-ésima.
23.     n=0;   % Contador para ir llenando x e y.
24.     for ii=1:size(B,1)
25.       for jj=1:size(B,2)
26.         if B(ii,jj)==1;
27.           n=n+1;
28.           x(n)=jj;
29.           y(n)=-ii;
30.         end
31.       end
32.     end
% Con lo escrito desde 24 a 32 hemos llenado los vectores x e y.
35.   cu=0;
36.   co=0;
37.   for kk=1:n
38.     if x(kk)== 1 || x(kk)== rect(1,3);
39.       cu=cu+1;
40.     end
41.   end
42.   for ll=1:n
43.     if -y(ll)== 1 || -y(ll)== rect(1,4);

```

```

44.     co=co+1;
45.     end
46. end
47. if co == 0 && cu == 0
48.     if (max(x)-min(x))/(max(y)-min(y)) >=1;    % Si se cumple, hacemos
el ajuste de y=mx+ordenada porque el ángulo no es muy próximo a pi/2.
49.     S_y = sum(y);
50.     S_x=sum(x);
51.     S_xx=x*x';
52.     S_xy=x*y';
53.     xmedio=S_x/n;    % Posición x del centroide.
54.     ymedio=S_y/n;    % Posición y del centroide.
55.     m = (n*S_xy - S_x*S_y) / (n*S_xx - (S_x)^2);    % Pendiente según el
ajuste.
56.     ordenada=(S_xx*S_y - S_x*S_xy) / (n*S_xx-(S_x)^2);    % Ordenada en el
origen por el ajuste.
57.     theta=atan(m);
58.     if theta>0
59.         angulo=theta;
60.     elseif theta<0
61.         angulo=pi+theta;
62.     elseif theta==0
63.         angulo=0;
64.     end
65.     distanciarecta=zeros(1,n);
66.     for kk=1:n
66.         distanciarecta(kk) = abs(m*x(kk) - y(kk)+ordenada). / sqrt (m^2+1); % Dis-
tancia de los puntos del objeto a la recta de mejor ajuste.
67.     end
68.     if max(distanciarecta)<=4    % Si se cumple que el píxel más alejado
no lo está más de 4 píxeles el objeto se considera y se toma la información
sobre dicho objeto.
69.         KGB=KGB+1;
70.         longitud=sqrt((max(x) - min(x))^2+(m*(max(x) - min(x)))^2);
71.         informacion(KGB,1,i)=xmedio;
72.         informacion(KGB,2,i)=abs(ymedio);
73.         informacion(KGB,3,i)=angulo;
74.         informacion(KGB,4,i)=longitud;
75.     end
76.     else    % Si no se cumple que (max(x)-min(x))/(max(y)-min(y))>=1
entonces se hace el ajuste de x=my+ordenada.
77.         y=-1*y;
78.         S_y=sum(y);
79.         S_x=sum(x);
80.         S_xy=x*y';
81.         S_yy=y*y';
82.         xmedio=S_x/n;
83.         ymedio=S_y/n;
84.         m=(n*S_xy - S_x*S_y) / (n*S_yy - (S_y)^2);
85.         ordenada=(S_yy*S_x - S_y*S_xy)/(n*S_yy - (S_y)^2);
86.         theta=atan(m);

```

```

87.     if theta>0
88.         angulo= pi/2+theta;
89.     elseif theta<0
90.         angulo=pi/2+theta;
91.     elseif theta==0
92.         angulo=pi/2;
93.     end
94.     distanciarecta=zeros(1,n);
95.     for kk=1:n
96.         distanciarecta(n)=abs(m*y(n)-x(n)+ordenada)./sqrt (m^2+1);
97.     end
98.     if max(distanciarecta)<=4  % De nuevo el criterio de que la máxima
distancia de un píxel a una recta no sea mayor que 4.
99.         KGB=KGB+1;
100.        longitud=sqrt((max(y)-min(y))^2+(m*(max(y)-min(y)))^2);
101.        informacion(KGB,1,i)=xmedio;
101.        informacion(KGB,2,i)=abs(ymedio);
102.        informacion(KGB,3,i)=angulo;
103.        informacion(KGB,4,i)=longitud;
104.    end
105. end
106. end
107. end
108. end
% Ya tenemos la matriz información completamente llena, ahora se trata
de hacer el seguimiento de una misma partícula a lo largo de todos los
frames.
109. taminformacion=size(informacion); % Con esto sabemos el tamaño de la matriz
información
110. particulagrande=zeros(1,4,1);
111. t=0;
112. for i=1:taminformacion(1) % Para todas las filas de información
113.     particula=zeros(taminformacion(3),taminformacion(2)); % creamos una matriz
llamada partícula que nos servirá para seguir a una partícula por todos los frames
114.     distancia=zeros(1,1);
115.     particula(1,:)=informacion(i,:,1); % En la primera fila de partícula colocamos
la fila i-ésima de la primera hoja de la matriz información
116.     I=i;
117.     for j=1:taminformacion(3)-1 % Para todos los frames del vídeo
118.         for k=1:taminformacion(1)
119.             distancia(1,k)=sqrt((informacion(I,1,j)-informacion(k,1,j+1))^2+(informacion(I,2,j)-
informacion(k,2,j+1))^2); % Con esto encontramos la distancia que hay entre los cen-
troides de la partícula que está situada en la fila I del frame j-ésimo y la partícula que
está en la fila k-ésima del frame j+1
120.         end
121.         [Y,I]= min(distancia); % Con esto sabremos cual es la partícula que está más
cerca y el valor de I cambiará
122.         if min(distancia)<= 10 && abs(informacion(I,4,j+1)-particula(j,4))<=0.3*particula(j,4) %
si la distancia entre centroides es menor que 10 (en pixels) y la diferencia en longitudes
es menor que un 30 por ciento, la condición se satisface
123.             particula(j+1,:)=informacion(I,:,j+1);

```

```

116.     end
117.     end
118.     if particula(1,1)~=0 && particula(1,2)~=0 % ahora vamos a filtrar la matriz
partícula quedándonos con aquellas partículas que aparecen desde el principio
119.         for ii=2:taminformacion(3)
120.             if particula(ii,1)==0 && particula(ii,2)==0
121.                 for jj=1:taminformacion(3)
122.                     particula(jj,:)=0;
123.                 end
124.             end
125.         end
126.     end
127.     if particula(1,4)*0.225 > 6 && particula(1,4)*0.225 < 7
128.         t=t+1;
129.         for pppp=1:size(particula,1)
130.             for qqq=1:size(particula,2)
131.                 particulagrande(pppp,qqq,t)= particula(pppp,qqq);
132.             end
133.         end
134.     end
135. end
136. numerointervalos=11; % se especifica el número de intervalos
137. limite=0.5; % establece los límites
138. matrizdifusion=zeros(3,numerointervalos,size(particulagrande,3));
139. for PPP=1:numerointervalos
140.     for NNN=1:size(particulagrande,3);
141.         matrizdifusion(1,PPP,NNN)=-limite+((PPP-1)*2*limite)/(numerointervalos-
1);
142.         matrizdifusion(2,PPP,NNN)=0;
143.         matrizdifusion(3,PPP,NNN)=0;
144.     end
145. end
146. for yyy=1:size(particulagrande,3)
147.     vector_angulos=particulagrande(:,3,yyy);
148.     vector_longitud=particulagrande(:,4,yyy);
149.     direccion=sum(vector_angulos)/size(particulagrande,1);
150.     longitudpromedio=sum(vector_longitud)/size(particulagrande,1);
151.     matrizdifusion(3,2,yyy)=direccion;
152.     matrizdifusion(3,1,yyy)=longitudpromedio*0.225;
153.     for zzz=1:size(particulagrande,1)
154.         incremento = particulagrande(zzz,3,yyy)-direccion;
155.         for QQQ=1:numerointervalos
156.             if incremento>=-limite+((QQQ-1)*2*limite)/(numerointervalos-1)-(limite)/(numerointervalos-
1) && incremento<=-limite+((QQQ-1)*2*limite)/(numerointervalos-1)+(limite)/(numerointervalos-
1)
157.                 matrizdifusion(2,QQQ,yyy)=matrizdifusion(2,QQQ,yyy) +1 ;
158.             end
159.         end
160.     end
161. end
162. end

```



## Apéndice C

### Publicaciones durante los estudios de doctorado

**Título:** Alternating current electrokinetic properties of gold-coated microspheres

**Autores:** P. García-Sánchez, Y. Ren, Juan. J. Arcenegui, H. Morgan y A. Ramos

**Revista:** Langmuir, volumen 28, páginas 13861-13870

**Año:** 2012

**Título:** Electrorotation of titanium microspheres

**Autores:** Juan. J. Arcenegui, P. García-Sánchez, H. Morgan y A. Ramos

**Revista:** Electrophoresis, volumen 34, páginas 979-986

**Año:** 2013

**Título:** Electric-field-induced rotation of brownian metal nanowires

**Autores:** Juan. J. Arcenegui, P. García-Sánchez, H. Morgan y A. Ramos

**Revista:** Physical Review E, volumen 88, artículo número 033025

**Año:** 2013

**Título:** Electro-orientation and electro-rotation of metal nanowires

**Autores:** Juan. J. Arcenegui, P. García-Sánchez, H. Morgan y A. Ramos

**Revista:** Physical Review E, volumen 88, artículo número 063018

**Año:** 2014

**Título:** Electro-orientation of a metal nanowire counterbalanced by thermal torques

**Autores:** Juan J. Arcenegui, Pablo García-Sánchez, Hywel Morgan y Antonio Ramos

**Revista:** Physical Review E, volumen 89, artículo número 062306

**Año:** 2014

**Título:** Self-assembly of metal nanowires induced by alternating current electric fields

**Autores:** Pablo García-Sánchez, Juan J. Arcenegui, Hywel Morgan y Antonio Ramos

**Revista:** Applied Physics Letters, volumen 106, artículo número 023110

**Año:** 2015



# Bibliografía

J. J. ARCENEGUI, P. GARCÍA-SÁNCHEZ, H. MORGAN & A. RAMOS, 2013a. Electrorotation of titanium microspheres. *Electrophoresis*, **34**, 979–986.

J. J. ARCENEGUI, P. GARCÍA-SÁNCHEZ, H. MORGAN & A. RAMOS, 2013b. Electric-field-induced rotation of brownian metal nanowires. *Physical Review E*, **88**, 033025.

J. J. ARCENEGUI, P. GARCÍA-SÁNCHEZ, H. MORGAN & A. RAMOS, 2014. Electro-orientation and Electro-rotation of metal nanowires. *Physical Review E*, **88**, 063018.

R. ARNO, 1892. Campo elettrico rotante per mezzo di differenze di potenziali alternative. *Atti Accad. Naz. Lincei Rend.*, **1**, 139–142.

M. Z. BAZANT & T. M. SQUIRES, 2004. Induced-charge electrokinetic phenomena: theory and microfluidic applications. *Physical Review Letters*, **92**, 066101.

M. Z. BAZANT & T. M. SQUIRES, 2010. Induced-charge electrokinetic phenomena. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **15**, 203–213.

M. Z. BAZANT, M. S. KILIC, B. D. STOREY & A. AJDARI, 2009. Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, **152**, 48–88.

- J. BOOTE & S. EVANS, 2005. Dielectrophoretic manipulation and electrical characterization of gold nanowires. *Nanotechnology*, **16**, 1500–1505.
- Y. CHEN & C. YU, 1992. Monte Carlo simulation of fiber orientation in a shear flow with Brownian rotation. *Aerosol science and technology*, **16**, 255–264.
- Y. CUI, Q. WEI, H. PARK & C. M. LIEBER, 2001. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, **293**, 1289–1292.
- M. C. FAIR & J. L. ANDERSON, 1989. Electrophoresis of nonuniformly charged ellipsoidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **127**, 388–400.
- D. L. FAN, F. Q. ZHU, R. C. CAMMARATA & C. L. CHIEN, 2005. Controllable high-speed rotation of nanowires. *Physical Review Letters*, **94**, 247208.
- A. Y. FU, C. SPENCE, A. SCHERER, F. H. ARNOLD & S. R. QUAKE, 1999. A microfabricated fluorescence-activated cell sorter. *Nature Biotechnology*, **17**, 1109.
- N. I. GAMAYUNOV, V. A. MURTSOVKIN & A. S. DUKHIN, 1986. Pair interaction of particles in electric field. 1. features of hydrodynamic interaction of polarized particles. *Colloid J. USSR*, **48**, 197–203.
- P. GARCÍA-SÁNCHEZ, Y. REN, J. J. ARCENEGUI, H. MORGAN & A. RAMOS, 2012. Alternating current electrokinetic properties of gold-coated microspheres. *Langmuir*, **28**, 13861–13870.
- G.B. JEFFERY, 1915. On the steady rotation of a solid of revolution in a viscous fluid. *Proceedings of the London Mathematical*, **14**, 327–338.
- R. GEORGIEVA, B. NEU, V. M. SHILOV, E. KNIPPEL, A. BUDDE, R. LATZA, E. DONATH, H. KIESEWETTER &

- H. BAUMLER, 1998. Low frequency electrorotation of fixed red blood cells. *Biophysical Journal*, **74**, 2114–2120.
- B. GIERHART, D. HOWITT, S. CHEN, R. SMITH & S. COLLINS., 2007. Frequency dependence of gold nanoparticle superassembly by dielectrophoresis. *Langmuir*, **23**, 12450–12456.
- A. GOLDMAN, R. COX & H. BRENNER, 1967. Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall-i. motion through a quiescent fluid. *Chemical Engineering Science*, **22**, 637–651.
- A. GONZÁLEZ, A. RAMOS, N. GREEN, A. CASTELLANOS & H. MORGAN, 2000. Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. ii. a linear double-layer analysis. *Physical Review E*, **61**, 4019–4028.
- N. GREEN, A. RAMOS, A. GONZÁLEZ, H. MORGAN & A. CASTELLANOS, 2000. Fluid flow induced by non-uniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes i: Experimental measurements. *Phys. Rev. E*, **61**, 4011–4018.
- N. GREEN, A. RAMOS, A. GONZÁLEZ, H. MORGAN & A. CASTELLANOS, 2002. Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. iii. observation of streamlines and numerical simulation. *Physical Review E*, **66**, 026305.
- C. GROSSE & V. N. SHILOV, 1996. Theory of the low-frequency electrorotation of polystyrene particles in electrolyte solution. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 1771–1778.
- E. J. HINCH, 1991. *Perturbation methods*. Cambridge University Press.
- M. M. HOHMAN, M. SHIN, G. RUTLEDGE & M. P. BRENNER, 2001. Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Physics of Fluids*, **13**, 2201–2220.

- D. HOLMES, N. G. GREEN & H. MORGAN, 2003. Microdevices for dielectrophoretic flow-through cell separation. *Engineering in Medicine and Biology magazine*, **22**, 85–90.
- M. P. HUGHES, S. ARCHER & H. MORGAN, 1999. Mapping the electrorotational torque in planar microelectrodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **32**, 1548.
- A. J. HUNT, F. GITTES & J. HOWARD, 1994. The force exerted by a single kinesin molecule against a viscous load. *Biophysical Journal*, **67**, 766–781.
- R. HUNTER, 1993. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press.
- J. N. ISRAELACHVILI, 2011. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press.
- J. D. JACKSON, 1999. *Classical Electrodynamics, 3rd edition*. Wiley.
- D. JEFFREY & Y. ONISHI, 1981. The slow motion of a cylinder next to a plane wall. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, **34**, 129–137.
- T. B. JONES, 1995. *Electromechanics of Particles*. Cambridge University Press.
- Z. KERNER & T. PAJKOSSY, 2000. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes. *Electrochimica Acta*, **46**, 207–211.
- M. S. KILIC & M. Z. BAZANT, 2011. Induced-charge electrophoresis near a wall. *Electrophoresis*, **32**, 614–628.
- M. LAW, L. E. GREENE, J. C. JOHNSON, R. SAYKALLY & P. YANG, 2005. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, **4**, 455–459.
- Y. LI, F. QIAN, J. XIANG & C. M. LIEBER, 2006. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Materials Today*, **9**, 18–27.

- J. LIM, A. EGGEMAN, F. LANNI, R. D. TILTON & S. A. MAJETICH, 2008. Synthesis and single-particle optical detection of low-polydispersity plasmonic-superparamagnetic nanoparticles. *Advanced Materials*, **20**, 1721–1726.
- Q. LIU & A. PROSPERETTI, 2010. Wall effects on a rotating sphere. *Journal of Fluid Mechanics*, **657**, 1–21.
- S. LOBO, C. ESCAURIAZA & A. CELEDON, 2011. Measurement of surface effects on the rotational diffusion of a colloidal particle. *Langmuir*, **27**, 2142–2145.
- J. LYKLEMA, 1995. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Academic Press Limited.
- R. MESSINGER & T. SQUIRES, 2010. Suppression of electro-osmotic flow by surface roughness. *Physical Review Letters*, **105**, 144503.
- R. D. MILLER & T. B. JONES, 1993. Electro-orientation of ellipsoidal erythrocytes. theory and experiment. *Biophysical Journal*, **64**, 1588–1595.
- T. MILOH, 2008. A unified theory of dipolophoresis for nanoparticles. *Physics of Fluids*, **20**, 107105.
- T. MILOH, 2009. Nonlinear alternating electric field dipolophoresis of spherical nanoparticles. *Physics of Fluids*, **21**, 072002.
- H. MORGAN & N. G. GREEN, 2003. *AC Electrokinetics: colloids and nanoparticles*. Research Studies Press Ltd.
- O. SCHNITZER & E. YARIV, 2012. Macroscale description of electrokinetic flows at large zeta potentials: Nonlinear surface conduction. *Physical Review E*, **86**, 061506.
- J. PAN, D. THIERRY & C. LEYGRAF, 1996. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta*, **41**, 1143–1153.

- A. J. PASCALL & T. M. SQUIRES, 2010. Induced charge electro-osmosis over controllably contaminated electrodes. *Physical Review Letters*, **104**, 088301.
- A. RAMOS, 2011. *Electrokinetics and Electrohydrodynamic in Microsystems*. Springer Vienna.
- A. RAMOS, H. MORGAN, N. GREEN & A. CASTELLANOS, 1999. Ac electric-field-induced fluid flow in microelectrodes. *J. Colloid and Interface Science*, **217**, 420–422.
- Y. REN, D. MORGANTI, H. Y. JIANG, A. RAMOS & H. MORGAN, 2011. Electrorotation of metallic microspheres. *Langmuir*, **27**, 2128–2131.
- K. A. ROSE, J. A. MEIER, G. M. DOUGHERTY & J. G. SANTIAGO, 2007. Rotational electrophoresis of striped metallic microrods. *Physical Review E*, **75**, 011503.
- K. A. ROSE, B. HOFFMAN, D. SAINTILLAN, E. S. SHAQFEH & J. G. SANTIAGO, 2009. Hydrodynamic interactions in metal rodlike-particle suspensions due to induced charge electroosmosis. *Physical Review E*, **79**, 011402.
- I. RUBINSTEIN & B. ZALTZMAN, 2001. Electro-osmotic slip of the second kind and instability in concentration polarization at electrodialysis membranes. *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*, **11**, 263–300.
- D. SAINTILLAN, E. DARVEL & E. SHAQFEH, 2006. Hydrodynamic interactions in the induced-charge electrophoresis of colloidal rod dispersions. *Journal of Fluid Mechanics*, **563**, 223–259.
- V. SHILOV & T. SIMONOVA, 1981. Polarization of electric double-layer of disperse particles and dipolephoresis in a steady (dc) field. *Colloid Journal USSR*, **43**, 90–96.
- Y. SOLOMENTSEV & J. L. ANDERSON, 1994. Electrophoresis of slender particles. *Journal of Fluid Mechanics*, **279**, 197–216.

- T. SQUIRES & M. BAZANT, 2006. Breaking symmetries in induced-charge electro-osmosis and electrophoresis. *Journal of Fluid Mechanics*, **560**, 65–101.
- H. A. STONE, J. R. LISTER & M. P. BRENNER, 1999. Drops with conical ends in electric and magnetic fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **455**, 329–347.
- V. STUDER, A. PÉPIN, Y. CHEN & A. AJDARI, 2004. An integrated ac electrokinetic pump in a microfluidic loop for fast and tunable flow control. *Analyst*, **129**, 944–949.
- Y. SUH & S. KANG, 2009. Numerical prediction of ac electro-osmotic flows around polarized electrodes. *Physical Review E*, **79**, 046309.
- Y. SUN, B. GATES, B. MAYERS & Y. XIA, 2002. Crystalline silver nanowires by soft solution processing. *Nano Letters*, **2**, 165–168.
- M. M. TIRADO, C. L. MARTÍNEZ & J. G. D. L. T. TORRE, 1984. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rodlike macromolecules. application to short DNA fragments. *The Journal of Chemical Physics*, **81**, 2047–2052.
- N. VIANA, R. FREIRE & O. MESQUITA, 2002. Dynamic light scattering from an optically trapped microsphere. *Physical Review E*, **65**, 041921.
- M. C. WANG & G. E. UHLENBECK, 1945. On the theory of the brownian motion II. *Reviews of Modern Physics*, **17**, 323–342.
- L. ZHANG & Y. ZHU, 2010. Dielectrophoresis of janus particles under high frequency ac-electric fields. *App. Phys. Lett.*, **96**, 141902.