

Distribución Espacial de Núcleos Electrocrystalizados. PARTE 1

J. Mostany

B.R. Scharifker

A. Serruya

*Departamento de Química, Escuela de Ingeniería Industrial,
Universidad Católica Andrés Bello, Apartado 29068, Caracas 1021, Venezuela*

J. Mostany y B.R. Scharifker

Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela

Se compararon las distribuciones de las distancias de los vecinos más cercanos para distintos ordenamientos de partículas sobre el plano: distribución aleatoria, discos impenetrables, redes cuadradas y hexagonales. Estas fueron representadas en unidades de longitud adimensional definidas como la distancia más probable de encontrar al vecino más cercano para partículas uniformemente distribuidas. La representación adimensional presenta la ventaja de eliminar la densidad de partículas como variable de la distribución; de esta forma es posible determinar, a partir de las distribuciones de las distancias entre los vecinos más cercanos, las reglas de colocación de las partículas en el plano,

INTRODUCCIÓN

La etapa inicial de los procesos donde se desarrollan transformaciones de fases, como la condensación de un gas o la aparición de un precipitado en solución, corresponde a la formación de pequeñas estructuras denominadas núcleos. Este proceso se conoce como nucleación y se presenta en todas las transformaciones de fases de primer orden.

La nucleación de una fase nueva puede producirse por variación ya sea en la composición, la presión o la temperatura y en sistemas electroquímicos por variaciones en el potencial eléctrico. Experimentalmente los procesos de nucleación electroquímica se estudian mediante técnicas potenciostáticas. La respuesta del sistema a

un pulso o escalón de potencial es un transitorio de corriente que presenta una forma característica, mostrando, después del decaimiento de la corriente debido a la carga de la doble capa electroquímica, un aumento de la corriente producido por la formación y crecimiento de núcleos y una caída posterior originada por la disminución de la concentración de la especie electroactiva en las cercanías de la superficie del electrodo [1].

Una vez establecidas las condiciones termodinámicas que garantizan la viabilidad de la fase nueva, aparecen sobre un determinado número de sitios activos en la superficie del electrodo los gérmenes de dicha fase. La velocidad de aparición de los núcleos puede estar limitada por el número de sitios o por la disminución del área disponible de la superficie para la nucleación. Un núcleo es un conjunto de átomos, termodinámicamente estable con un tamaño mayor al crítico y que crece tridimensionalmente a una velocidad determinada por el transporte de masa desde el seno de la solución hacia él. Las condiciones locales del flujo de masa generan un campo difusional hemisférico alrededor de cada núcleo, dentro del cual la concentración de la especie electrodepositante es menor que la correspondiente en el seno de la solución. Para tiempos lo suficiente mente largos, la única fuente de material es la que proviene perpendicularmente al electrodo. El resultado es que alrededor de los núcleos en crecimiento se genera una zona de inhibición del proceso de nucleación que afecta la distribución espacial de los núcleos que se van generando[2-6]. Un esquema de este fenómeno se presenta en la Fig. 1.

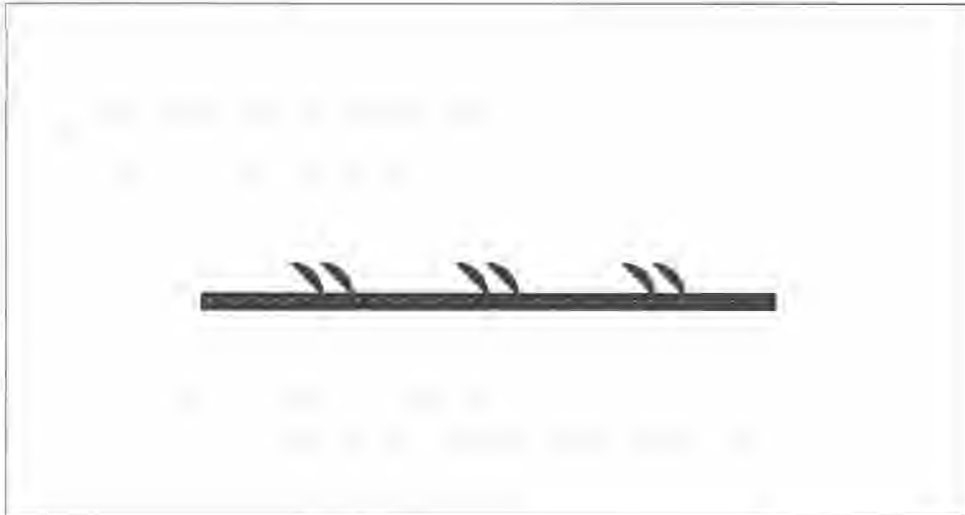


Figura 1: Representación de la superposición de campos difusiones alrededor de núcleos en crecimiento provocando cambios en la simetría del proceso de transporte de masa de esférica a plana y zonas de inhibición de la nucleación alrededor de los núcleos.

A medida que la nucleación avanza las zonas de inhibición del proceso recubren cada vez más área de la superficie del electrodo, provocando por un lado un valor de saturación de la densidad numérica nuclear y, por otro, una distribución espacial característica de los núcleos sobre la superficie. Este arreglo espacial se puede estudiar mediante el análisis de la distribución de las distancias de los vecinos más cercanos a cada núcleo [4,5,7,8].

las a una distancia menor que r y la probabilidad de encontrar una partícula en la zona comprendida entre r y $r + dr$:

$$dP(r) = p(r)dr = \left[1 - \int_0^r p(x)dx \right] 2\pi Nr dr \quad (1)$$

donde N es la densidad numérica de partículas. La ecuación anterior puede expresarse en función de $P(r)$ e integrarse obteniéndose:

$$P(r) = 1 - \exp(-\pi Nr^2) \quad (2)$$

como $dP(r) = p(r)dr$, la ecuación anterior se transforma en:

$$p(r)dr = 2\pi Nr \cdot \exp(-\pi Nr^2) \quad (3)$$

esta expresión corresponde a la función de densidad de probabilidad de los vecinos más cercanos para partículas distribuidas bidimensionalmente según Poisson.

Distribución espacial de núcleos. Distribución de las distancias de los vecinos más cercanos

El efecto del vecino más cercano sobre una partícula es de importancia en sistemas de varios cuerpos donde las partículas interactúan entre sí. Para cuantificar este fenómeno se requiere conocer la probabilidad de encontrar al vecino más cercano a cierta distancia de una partícula de referencia. Evaluando las probabilidades sobre todas las partículas del sistema se obtiene la distribución de las distancias de los vecinos más cercanos. Hertz fue el primero en describir la distribución de los vecinos más cercanos para un sistema de partículas puntuales uniformemente distribuidas [9,10]. Sea $P(r)$ la probabilidad de encontrar al vecino más cercano de una partícula a una distancia r , puede evaluarse considerando el producto de la probabilidad de no encontrar partícula

A partir de la función de distribución se pueden determinar parámetros como la distancia promedio entre los vecinos más cercanos:

$$\langle D \rangle = \int_0^{\infty} r p(r) dr = \frac{1}{(\pi N)^{1/2}} \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{1}{2\sqrt{N}} \quad (4)$$

La función de probabilidad (3) de vecinos más cercanos cuyos centros de crecimiento se encuentran distribuidos uniformemente en el plano presenta un máximo a una distancia $r_m = (2\pi N)^{1/2}$, lo cual permite representarla adimensionalmente en función de esta longitud, Fig. 2,

$$(2\pi N)^{-1/2} p(r) = (2\pi N)^{1/2} r \cdot \exp\left[-1/2 \left\{ (2\pi N)^{1/2} r \right\}^2\right] \quad (5)$$

con lo que la distribución se hace independiente de la densidad de partículas. Esta representación también normaliza la distribución, obteniéndose:

$$\int_0^{\infty} (2\pi N)^{1/2} r \cdot \exp\left[-1/2 \left\{ (2\pi N)^{1/2} r \right\}^2\right] (2\pi N)^{-2} dr = 1. \quad (6)$$

La expresión de las distribuciones en unidades $(2\pi N)^{-1/2}$ las hacen extremadamente útiles para la discusión de las funciones de probabilidad que son importantes en la descripción de la distribución espacial de núcleos sobre electrodos ya que eliminan la densidad de partículas como parámetro de la distribución y sólo reflejan el ordenamiento de los núcleos sobre el plano [7, 11-14]. En otros sistemas electroquímicos, por ejemplo corrosión [15, 16], se ha estudiado la distribución espacial de picaduras a partir de la distribución de las distancias de los vecinos más cercanos.

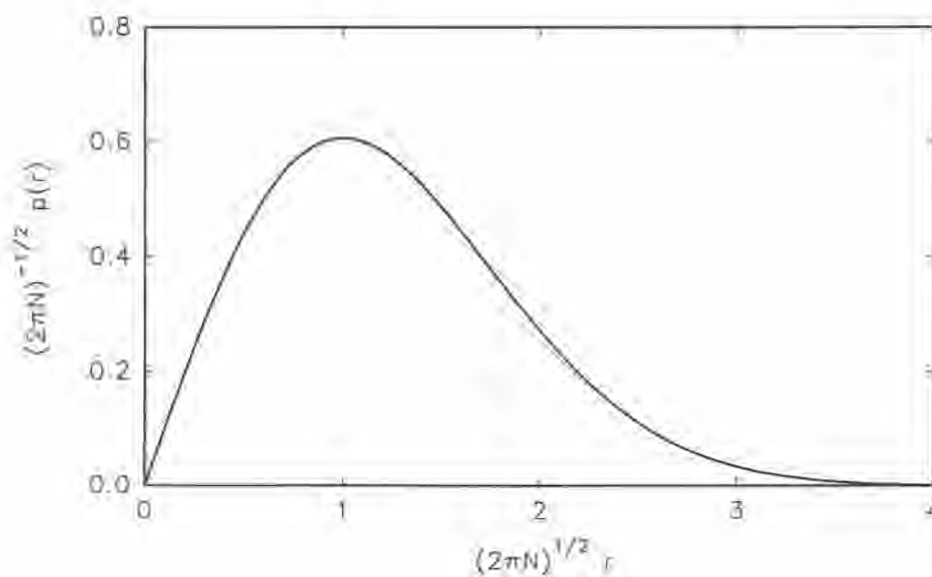


Figura 2: Representación adimensional de la distribución de las distancias de los vecinos más cercanos para un conjunto de partículas uniformemente distribuidas. Presenta un máximo a la distancia $r_m = (2\pi N)^{-1/2}$.

En sistemas perfectamente ordenados tales como las redes cuadradas o hexagonales, la distancia que se para a cada centro de su vecino más cercano será la micra Para todos los centros y la probabilidad de encontrarlo será ala distancia adimensional $N^{-1/2}/(2pN)^{1/2} = (2p)^{1/2} \approx 2.507$ para la red cuadrada. y $(4p/\sqrt{3})^{1/2} = 2.694$ para la red hexagonal. Así, la densidad de probabilidad de encontrar al vecino más cercano a distancias menores o mayores a la característica es 0, mientras que a la distancia característica es 8.

En el caso de discos impenetrables de radio $s/2$ que presentan libertad de movimiento, Torquato y colaboradores [17] han deducido la siguiente expresión para la distribución de las distancias de los vecinos más cercanos:

$$p(r') = \frac{4\theta[2(r') + \theta]}{(1-\theta)^2} \exp\left[\frac{-4\theta}{(1-\theta)^2} [(r')^2 - 1] + \theta(r'-1)\right] \quad (7)$$

donde $r' = r/s$ y $q = Np(s/2)^2$, es la fracción de superficie recubierta por los discos. La ec. (7) se cumple para $r' > 1$, si $r' < 1$ entonces $p(r') = 0$. El valor de la coa-

bertura de interés para nosotros corresponde al empaquetamiento compacto aleatorio de los discos, q_c , el cual se ha estimado que está dentro del intervalo 0.79 a 0.84 [18]. Otra distribución correspondiente a discos impenetrables es aquella en que se encuentra restringido su movimiento. Para discos estáticos de tamaño uniforme ubicados aleatoriamente o al azar el empaquetamiento máximo estimado es q_m o 0.5 [7].

En la Fig. 3 se muestran en unidades de longitud adimensional la distribución de los vecinos más cercanos para los distintos ordenamientos de partículas descritos anteriormente. El arreglo con el mínimo grado de restricciones corresponde al de partículas distribuidas al azar (Poisson). La distribución de los vecinos más cercanos es ancha con un máximo de probabilidad a distancias más cortas. Al imponer la restricción de que cada partícula esté rodeada de una región en donde no puede existir otra, discos impenetrables de tamaño uniforme, se reduce el intervalo de valores de r donde la función de densidad adopta valores no nulos y aumenta la distancia del máximo de densidad, así como su valor. Para arreglos ordenados las funciones de densidad se comportan como una función δ , que presenta un valor fijo para la distancia interparticular, la cual es mayor para la distribución hexagonal que para la cuadrada.

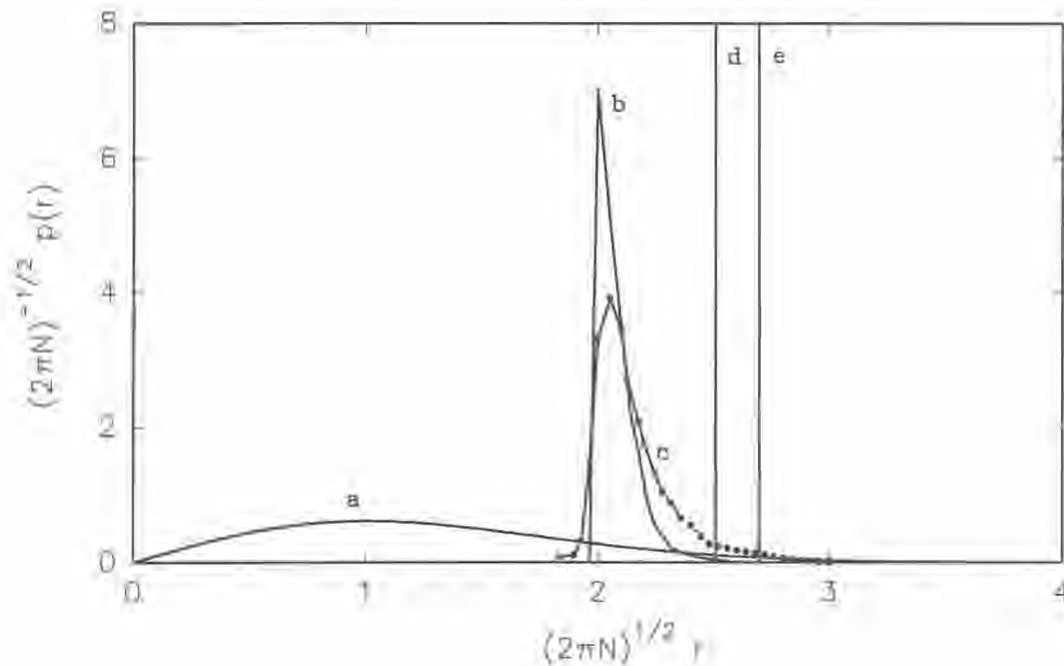


Figura 3: Distribuciones de probabilidad de las distancias de los vecinos más cercanos, en unidades adimensionales, para partículas uniformemente distribuidas (a); discos duros móviles, ec. (7), con $q = 0.49$ (b); discos estáticos de tamaño uniforme con empaquetamiento máximo aleatorio [7]. (c); partículas en red cuadrada (d) y hexagonal (e).

Las características propias del crecimiento de núcleos hemisféricos controlados por el transporte masa provoca inhibición de la nucleación alrededor de los núcleos en crecimiento o, si se quiere dispersión de las velocidades de nucleación a lo largo de la superficie [19-21]. Las interacciones entre los núcleos generan por lo tanto correlaciones en sus posiciones que, como hemos descrito aquí, pueden ser estudiadas a partir de la distribución de las distancias de los vecinos más cercanos, dado que está claro que estas funciones de distribución son sensibles al ordenamiento de las partículas en el plano. Por otro lado, la ventaja primordial de la representación adimensional es que podemos comparar cada distribución experimental con la distribución teórica correspondiente a casos hipotéticos: distribución aleatoria de puntos en el plano, discos impenetrables, redes cuadradas o hexagonales y otras, eliminando así la necesidad de tomar en cuenta el valor de la densidad numérica nuclear para el análisis de cada distribución experimental. En su forma adimensional, la distribución de los vecinos más cercanos sólo representa la regla de colocación de las partículas. A medida que aumenta el ordenamiento de las partículas, la distancia más probable para encontrar al vecino más cercano, en unidades $(2pN)^{-1/2}$, también aumenta.

REFERENCIAS

- 1.-M. PALOMAR-PARDAVÉ, M.T. RAMÍREZ, I. GONZÁLEZ, A. Serruya y B.R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1551
- 2.-I. MARKOV, A. BOYNOV Y S. TOSCHEV, *Electrochim. Acta*, 18 (1973) 377.
- 3.- I. MARKOV, THIN SOLID FILMS, 35 (1976) 11.
- 4.- A. MILCHEV, E. VASSILEVA Y V. KERTOV, J. *Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 323.
- 5.- B.R. SCHARIFKER, *ACTA CIENT VENEZ.*, 35 (1984) 211.
- 6.- J.H.O.J. WIJENBERG, W.H. MULDER, M. SLUYTERS-Rehbach y J.H. Sluyters, J. *Electroanal. Chem.*, 256 (1988) 1.
- 7.- B.R. SCHARIFKER, J. MOSTANY Y A. SERRUYA, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2503.
- 8.- A. MILCHEV, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 947.
- 9.- P. HERTZ, *MATH. ANN.*, 67 (1909) 387.
- 10.- S. CHANDRASEKHAR, *Rev. Mod. Phys.*, 15 (1943) 1.
- 11.- A. SERRUYA, J. MOSTANY Y B.R. SCHARIFKER, J. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 255.
- 12.- J. MOSTANY, A. SERRUYA Y B.R. SCHARIFKER, J. *Electroanal. Chem.*, 383 (1995) 37.
- 13.- A. SERRUYA, B.R. SCHARIFKER, I. GONZÁLEZ, M.T. OROPEZA Y M. Palomar-Pardavé, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 451.
- 14.- A. MILCHEV, W.S. KRUIJT, M. SLUYTERS-REHBACH Y J.H. SLUYTERS, *J. Electroanal. Chem.*, 362 (1993) 21.
- 15.- R.C. Salvarezza, A.J. Arvia y A. Milchev, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 289.
- 16.- M. REUTER Y E. HEUSLER, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1809.
- 17.- S. TORQUATO, B. LU Y J. RUBINSTEIN, *Phys. Rev. A*, 41 (1990) 2059.
- 18.- J. G. BERRYMAN, *PHYS. REV A*, 27 (1983) 1053.
- 19.- I. MARKOV Y D. KASHCHIEV J. CRYST. **GROWTH**, 16 (1972) 170.
- 20.- R.L. DEUTSCHER Y S. FLETCHER, *J. Electroanal. Chem.*, 299 (1990) 1.
- 21.- S. FLETCHER, *ELECTROCHIM. Acta*, 28 (1983) 917.