APENDICE

Energia de interacción eléctrica entre dos cargas fluctuantes en una solución ionica

Se calcula la energía entre dos cargas fluctuantes en presencia de un electrolito, sin la restricción de que la distancia entre ellas sea mucho mayor que κ^{-1}. Como siempre es posible expresar la dependencia temporal de una carga fluctuante como una suma de componentes armónicas, en este apéndice se encuentra la expresión analitica de la fuerza entre dos cargas con una variación armónica con el tiempo. El cálculo realizado es válido para cargas débiles separadas una distancia r arbitraria.

Modelo

Sea la carga $q_1=q_{1e}+q_{10}\cos(\omega t)$ ubicada en el origen de coordenadas y a una distancia r la carga $q_2=q_{2e}+q_{20}\cos(\omega t+\delta)$ En estas expresiones q_{1e} y q_{2e} representan las componentes estacionarias de las cargas, $\omega=2\pi\nu$ la frecuencia angular de las componentes fluctuantes de las mismas y δ una diferencia de fase. Ambas cargas están en el seno de una solución de electrolito simple tal que a distancias grandes de ellas es homogénea con una densidad numérica promedio de cationes y aniones igual a ρ_0. Se supone que tanto las componentes estacionaria como la fluctuante de las cargas son suficientemente pequeñas. Esto se hace para posibilitar la aplicación de la aproximación de Debye Hückel en la determinación de las distribuciones ionicas y de potencial eléctrico originadas por las cargas estacionarias y además para poder considerar al efecto inducido por las cargas fluctuantes como variaciones de las distribuciones ionicas con respecto a las densidades de equilibrio.

La energía de interacción entre las cargas q_1 y q_2 es el valor medio temporal del producto del potencial eléctrico, $\phi(r)$ de la carga q_1 en q_2 por la carga q_2. Este potencial eléctrico se obtiene como la suma del potencial eléctrico estacionario, ϕ_e, producido por la carga q_{1e} mas el potencial eléctrico, $\delta\phi$ de la carga fluctuante $q_{10}\cos(\omega t)$.

$$\phi(r) = \phi_e + \delta\phi \qquad (A.1)$$

El primero es el tipico resultado de Debye-Hückel

$$\phi_e = (q_{1e}/\varepsilon_1 r)P_e \qquad (A.2)$$

$$P_e = \{\exp[-\kappa(r-a)]/(\kappa a+1)\} \qquad (A.3)$$

donde P_e es un factor que determina el apantallamiento del potencial de la carga q_{1e} debido a los iones. Mientras que el segundo se encuentra aqui suponiendo que la parte fluctuante de la carga q_1 es compleja, esto es, $q_{10}\exp(i\omega t)$ y aplicando las ecuaciones de continuidad del flujo de iones y la ecuación de Poisson del sistema. En la expresión de la energia de interacción se emplea la parte real del potencial eléctrico asi calculado, es decir

$$\langle W_{12}\rangle = \langle[\phi_e+R\{\delta\phi\}]\, q_2\rangle \qquad (A.4)$$

Obtención del campo eléctrico δE

La componente armónica de la carga q_1, esto es $q_{10}\exp(i\omega t)$ induce variaciones en las densidades ionicas del electrolito circundante. Se denominan $\delta\rho^+$ y $\delta\rho^-$ a las variaciones de la densidad de cationes y aniones inducidas por el campo eléctrico, δE, con respecto a las densidades de equilibrio que existe para $q_1=q_{1e}$.

Las variaciones de las densidades de flujo de iones de cada signo, inducidas por la carga $q_{10}\exp(i\omega t)$, se obtienen mediante las ecuaciones de continuidad siguientes

$$\mathrm{div}\, j^{+-} = -\partial\delta\rho^{+-}/\partial t \qquad (A.5)$$

donde j^{+-} es la densidad de flujo de iones determinada por la expresión

$$j^{+-} = \mp D^{+-}(e/KT)\,\rho^{+-}{}_{o}\ \mathrm{grad}\,\delta\phi$$

$$\mp D^{+-}(e/KT)\,\delta\rho^{+-}\mathrm{grad}\ \phi_{e} - D^{+-}\ \mathrm{grad}\ \delta\rho^{+-} \qquad (A.6)$$

donde D^{+-} es el coeficiente de difusión de traslación de cationes (D^{+}) y aniones (D^{-}) que se suponen iduales a D, e es la carga electrónica, K la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta del sistema, $\rho^{+-}{}_{o}$ las densidades de equilibrio (originadas por q_{1e}) de cationes y aniones respectivamente, ϕ_{e} es el potencial de equilibrio correspondiente y $\delta\phi$ el potencial eléctrico inducido por la carga fluctuante $q_{1o}\exp(i\omega t)$. La expresión (A.6) se simplifica considerando que $\rho^{+-}{}_{o} = \rho_{o}(1 \pm e\,\phi_{e}/KT)$ con $e\,\phi_{e}/KT \ll 1$ y conservando en ella solamente los dos términos predominantes, resultando asi

$$j^{+-} = \mp D(e/KT)\,\rho_{o}\ \mathrm{grad}\,\delta\phi - D\ \mathrm{grad}\ \delta\rho^{+-} \qquad (A.7)$$

El potencial eléctrico $\delta\phi$ se determina mediante la ecuación de Poisson

$$\nabla^{2}\delta\phi = -(4\pi e/\varepsilon_{1}) \qquad (A.8)$$

donde ε_{1} es la constante dieléctrica del solvente,

$$e\delta\rho = e(\delta\rho^{+} - \delta\rho^{-}) \qquad (A.9)$$

es la densidad de carga.

Combinando las ecuaciones (A.5), (A.7)-(A.9) se obtienen las siguientes relaciones

$$\nabla^{2}\delta\rho = g^{2}\,\delta\rho \qquad (A.10)$$

$$\nabla^{2}\,\delta\rho_{o} = h^{2}\,\delta\rho_{o} \qquad (A.11)$$

donde $$g^2 = i(\omega/D) + \kappa^2 \tag{A.12}$$

con $$\kappa^2 = 8\pi\rho_0 e^2/\varepsilon_1 KT \tag{A.13}$$

la constante de Debye Hückel de la solución ionica.

$$h^2 = i(\omega/D) \tag{A.14}$$

$$\delta\rho_0 = \delta\rho^+ + \delta\rho^- \tag{A.15}$$

es la variación de la densidad ionica total.

Las soluciones de las ecuaciones (A.10) y (A.11) son

$$\delta\rho = (A/r)\exp(-gr) \tag{A.16}$$

$$\delta\rho_0 = (B/r)\exp(-hr) \tag{A.17}$$

Condiciones de contorno

Para determinar el campo eléctrico δE se emplean las siguientes condiciones de contorno en r=a, donde a es la distancia de aproximación mínima de los iones a la carga.

I. Valor del campo eléctrico en r=a, originado solamente por la carga $q_{10}\exp(i\omega t)$ en un medio de constante dieléctrica ε_1

$$E]_a = -d\,\delta\phi/dr]_{r=a} = (q_{10}/\varepsilon_1 a^2)\exp(i\omega t) \tag{A.18}$$

II. Valor de la densidades de flujo de iones en r=a. Dado que los iones no pueden penetrar en la region r<a la densidad de flujo de cationes y aniones deben anularse para r=a:

$$j^+ = -(De\,\rho_0/KT)[d\delta\phi/dr]_{r=a} - (D/2)[d(\delta\rho_0+\delta\rho)/dr]_{r=a} = 0 \tag{A.19}$$

$$j^- = +(De\,\rho_0/KT)[d\delta\phi/dr]_{r=a} - (D/2)[d(\delta\rho_0-\delta\rho)/dr]_{r=a} = 0 \tag{A.20}$$

Para obtener el campo eléctrico δE se integra una vez la ecuación de Poisson (A.8) y se emplea la condición de contorno I

$$\delta E=(4\pi eA/\varepsilon_1 r^2)(g^{-1})[-(r+g^{-1})\exp(-gr)+(a+g^{-1})\exp(-gr)]+$$

$$+ (q_{1o}/\varepsilon_1 r^2)\exp(i\omega t) \qquad (A.21)$$

La constante A se determina mediante la condición de contorno resultante de hacer la diferencia $j^- - j^+$ de las ecs. (A.19) y (A.20). El campo eléctrico complejo δE resulta

$$\delta E=(q_{1o}/\varepsilon_1 r^2)\exp(i\omega t)S(r,\omega) \qquad (A.22)$$

$$S(r,\omega)= \{1-(K/g)^2+(K/g)^2[(gr+1)/(ga+1)]\exp[-g(r-a)]\} \qquad (23)$$

<u>Obtención del potencial</u>

El potencial $\delta\phi$ se obtiene integrando la ecuación (A.21) del campo eléctrico

$$\delta\phi = - \int \delta E dr + cte. \qquad (A.24)$$

La constante de integración surge (cte. = 0) de la condición de contorno $\delta\phi = 0$ para $r \to \infty$.

El potencial complejo $\delta\phi$ resulta

$$\delta\phi = (q_{1o}/\varepsilon_1 r)\exp(i\omega t)\{[1-(K/g)^2]+(K/g)^2[1/(ga+1)]\exp[g(r-a)] \qquad (A.25)$$

La parte real de $\delta\phi$ vale

$$R\{\delta\phi\} = (q_{1o}/\varepsilon_1 r)[V_1\cos(\omega t)+V_2\mathrm{sen}(\omega t)] \qquad (A.26)$$

donde $$V_1 = 1-X+X(PL-QM)-Y(PM+QL) \qquad (A.27)$$

y $$V_2 = -Y+Y(PL-QM)+X(PM+QL) \qquad (A.28)$$

$$X = [1+(\nu/\nu_c)^2]^{-1} \qquad (A.29)$$

$$Y = (\nu/\nu_c)[1+(\nu/\nu_c)^2]^{-1} \qquad (A.30)$$

$$L = \exp[-(\kappa^+)(r-a)]\cos[(\kappa^-)(r-a)] \qquad (A.31)$$

$$M = \exp[-(\kappa^+)(r-a)]\,\mathrm{sen}[(\kappa^-)(r-a)] \qquad (A.32)$$

$$\kappa^{+-} = \{[1+(\nu/\nu_c)^2]^{1/2} +- 1\}^{1/2}\,(1/2)^{1/2} \qquad (A.33)$$

Aquí ν_c es la frecuencia crítica de Maxwell ya mencionada que puede expresarse en función de la constante de Debye-Hückel del medio y del coeficiente de difusión de traslación de los iones de la siguiente manera $\nu_c = \kappa^2 D/2$.

$$P = [(\kappa^+)a+1]/\{[(\kappa^+)a+1]^2 + [(\kappa^+)a]^2\} \qquad (A.34)$$

$$Q = [(\kappa^-)a]/\{[(\kappa^+)a+1]^2+[(\kappa^-)a]^2\} \qquad (A.35)$$

La energía $\langle W_{12}\rangle$ se calcula mediante la ecuación (A.4), tomando la parte real del potencial eléctrico dado en la ecuación (A.26) y teniendo en cuenta que

$$\langle\cos(\omega t)\cos(\omega t+\delta)\rangle=(1/2)\cos\delta \qquad (A.36)$$

$$\langle\mathrm{sen}(\omega t)\cos(\omega t+\delta)\rangle=-(1/2)\mathrm{sen}\,\delta \qquad (A.37)$$

$$\langle\mathrm{sen}(\omega t)\rangle = \langle\cos(\omega t)\rangle = 0 \qquad (A.38)$$

La energía total entre las dos cargas resulta

$$\langle W_{12}\rangle = W_e + \langle\delta W_{12}\rangle \qquad (A.39)$$

donde

$$W_e = \phi_e q_{2e} = (q_{1e}q_{2e}/\varepsilon_1 r)[1/(\kappa a+1)]\exp[-\kappa(r-a)] \qquad (A.40)$$

$$\langle \delta W_{12} \rangle = (q_{1o}q_{2o}/2\varepsilon_1 r)\, g(r,\nu) \qquad (A.41)$$

El factor 1/2 en la expresión de Coulomb de la energía surge en éste cálculo después de tomar el valor medio, dado que las cargas alternas intervienen con su valor eficaz $q_{1,2}/(2)^{1/2}$.
$g(r,\nu)$ es el factor de apantallamiento:

$$g(r,\nu) = \{V_1\cos\delta - V_2\mathrm{sen}\delta\} \qquad (A.42)$$

Para $\delta = 0$ y $r \gg \kappa^{-1}$, donde κ^{-1} es la distancia de apantallamiento de Debye, la expresión del factor de apantallamiento de la energía se escribe de la siguiente manera

$$g(r,\nu) = [1-X] = \{\varepsilon^2/[\varepsilon^2+(\tau/\nu)^2]\} \qquad (A.43)$$

Este resultado coincide con el obtenido por GRIGERA y otros[68].

Para $\delta = 0$ y $\nu = 0$ el factor de apantallamiento de la energía de interacción dado por la ec. (A.42) se transforma en el siguiente

$$g(r,0) = [1/(\kappa a+1)]\exp[-\kappa(r-a)] \qquad (A.44)$$

que coincide con el factor de apantallamiento de la energía W_o para cargas estacionarias dado por la ec. (A.40).