

IV POLARIZABILIDAD ELECTRICA DE UN POLIELECTROLITO.

IV.1. Características generales:

Aquí se presenta la formulación de F.OOSAWA (42), extendida a tres dimensiones para calcular la polarizabilidad eléctrica de un polielectrolito.

En el equilibrio los contraiones de un macroion se distribuyen de tal manera que el sistema en conjunto no posee momento dipolar eléctrico. En cambio si se le aplica al polielectrolito un campo eléctrico la distribución de los contraiones se corre respecto de su cadena cargada y aparece en él un momento dipolar.

El valor medio de las componentes del momento dipolar eléctrico del sistema "macroion-contraiones" en un campo eléctrico se expresa de la siguiente manera:

$$\langle \mu'_i \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mu'_i \exp(-F(\mu')/KT + \mu'_i E_i / KT) d\mu'_i}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-F(\mu')/KT + \mu'_i E_i / KT) d\mu'_i} \quad (IV.1)$$

donde el índice i corresponde a las coordenadas x, y o z ; $F(\mu')$ es la energía libre del sistema en un estado con momento dipolar μ' , que tiene un mínimo $F(0)$ para $\mu'=0$. La probabilidad de un estado con momento dipolar μ' es proporcional a $e^{-F(\mu')/KT}$, aún en ausencia de campo eléctrico. Usando la ecuación (IV.1) se pueden obtener las componentes principales del tensor polarizabilidad eléctrica $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}^E$:

$$\alpha_{11}^E = (d\langle \mu'_i \rangle / dE_i)_{E_i=0} = (1/KT) \langle \mu'^2 \rangle_{E_i=0} - (1/KT) (\langle \mu'_i \rangle_{E_i=0})^2 \quad (IV.2)$$

Para $E=0$, $\langle \mu'_i \rangle_{E_i=0} = 0$ y los términos principales de $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}^E$ resultan:

$$\alpha_{11}^E = (1/KT) \langle \mu'^2 \rangle_{E_i=0} \quad (IV.3)$$

donde $\langle \mu_i'^2 \rangle_{E_1=0}$ es el promedio del cuadrado de la componente i del momento dipolar originado por las fluctuaciones térmicas de carga en el sistema (fluctuaciones de la concentración de contraiones).

IV.2. Polarizabilidad eléctrica de un macroion tipo varilla.

F.OOSAWA (43) considera un macroion tipo varilla con una densidad lineal de cargas fijas uniforme N/L . Los contraiones ligados también están distribuidos en promedio con una concentración uniforme $V_B = N_B/L$ a lo largo de la varilla.

Cuando en el intervalo $x-x+dx$ la concentración se desvía del promedio una cantidad $\delta V_B(x)$ aparece en la varilla un momento dipolar eléctrico dado por la expresión siguiente:

$$\mu' = e \int_{-L/2}^{+L/2} x \delta V_B(x) dx \quad (IV.4)$$

y la polarizabilidad eléctrica se expresa según la ec.(IV.3) de la siguiente manera:

$$\alpha_x = \langle \mu'^2 \rangle / KT = (e^2 / KT) \int_{-L/2}^{+L/2} \int_{-L/2}^{+L/2} xx' \langle \delta V_B(x) \delta V_B(x') \rangle dx dx' \quad (IV.5)$$

Los valores medios que figuran en la integral de la ecuación (IV.5) se calculan conociendo la probabilidad de que ocurra una fluctuación $\delta V_B(x)$. Esta probabilidad es proporcional a $\exp(-\delta F / KT)$, donde δF es el exceso de energía libre debida a la fluctuación de carga en todo el sistema (44) que se expresa: $\delta F = \delta U - T \delta S$ donde δU y δS son los excesos de energía interna y entropía respectivamente, T es la temperatura absoluta, constante en el sistema, y K es la constante de Boltzmann.

El dominio a lo largo de la varilla en el cual los contraiones estan ligados pero móviles se supone una "fase" solución de contraiones con una concentración promedio $\bar{V}_B = N_B/L$.

En este caso el exceso de entropía debido a las fluctuaciones de concentración puede escribirse aproximadamente (43.44):

$$T\delta S = -(KT/2)(1/\bar{V}_B) \int_{-L/2}^{+L/2} (\delta V_B(x))^2 dx \quad (IV.6)$$

Mientras que el exceso de energía interna δU se expresa:

$$\delta U = (1/2) \int_{-L/2}^{+L/2} \int_{-L/2}^{+L/2} \delta V_B(x) \delta V_B(x') \Psi(|x-x'|) dx dx' \quad (IV.7)$$

donde $\Psi(|x-x'|)$ es la energía de interacción entre los contraiones en x y x' . Esta se supone que depende unicamente de la distancia $|x-x'|$.

Desarrollando $\delta V_B(x)$ en serie de Fourier:

$$\delta V_B(x) = \sum_m c_m \exp[i(2\pi m/L)x] \quad (IV.8)$$

donde el coeficiente c_m vale:

$$c_m = (1/L) \int_{-L/2}^{+L/2} \delta V_B(x) \exp[-i(2\pi m/L)x] dx \quad (IV.9)$$

Reemplazando la ec.(IV.8) en (IV.6) resulta para $T\delta S$ la siguiente expresión:

$$T\delta S = -(KT/2)(L/\gamma_B) \sum_m c_m^2 \quad (\text{IV.10})$$

Mientras que el desarrollo en serie de Fourier de δU se obtiene reemplazando la ec.(IV.8) en la ec.(IV.7). Suponiendo que la longitud L de la varilla es mucho mayor que el rango efectivo de la interacción $\psi(|x-x'|)$ y cambiando las variables x y x' por x y $r=x'-x$, resulta:

$$\delta U = (1/2) \sum_m \sum_{m'} c_m c_{m'} \int_{-L/2}^{+L/2} \exp[i(2\pi/L)(m+m')x] dx (L\psi_{m+m'}/2) \quad (\text{IV.11})$$

donde el coeficiente de Fourier $\psi_{m'}$ vale:

$$\begin{aligned} \psi_{m'} &= (1/L) \int_{-L}^{+L} \exp[-i(2\pi m'/L)r] \psi(|r|) dr = \\ &= (2/L) \int_0^L \cos(2\pi m' r/L) \psi(|r|) dr \quad (\text{IV.12}) \end{aligned}$$

Esta integral sobre r es independiente de la localización de dx , excepto cuando está en una región de extensión despreciable de los extremos de la varilla. Con estas consideraciones se llega a la siguiente expresión para δU :

$$\delta U = (L/2)^2 \sum_m c_m^2 \psi_m \quad (\text{IV.13})$$

El exceso de energía libre $\delta F = \delta U - T\delta S$ resulta:

$$\delta F = (KT/2) \sum_m c_m^2 [(\psi_m/2KT) + 1/N_B] L^2 \quad (\text{IV.14})$$

La teoría de las fluctuaciones termodinámicas da el siguiente resultado para el valor medio del producto $c_m c_{m'}$ (43.44):

$$\langle c_m c_{m'} \rangle = \{L^2[(\psi_m/2KT)+1/N_B]\}^{-1} \delta_{(m+m')} \quad (\text{IV.15})$$

Reemplazando el desarrollo en serie de Fourier para $\delta V_B(x)$ de la ec.(IV.8) en la ec.(IV.5) se obtiene la siguiente expresión para la polarizabilidad eléctrica:

$$\alpha_x = -(eL^2/2\pi)^2 (1/KT) \sum_m \sum_{m'} [(-1)^{m+m'} \langle c_m c_{m'} \rangle / mm'] \quad (\text{IV.16})$$

Sustituyendo en la ec.(IV.16) los valores medios de los productos $c_m c_{m'}$ dados en la ec.(IV.15), la polarizabilidad eléctrica resulta:

$$\alpha_x = \sum_m \{ (eL/2\pi)^2 (N_B/KT) [1+(N_B \psi_m/2KT)]^{-1} (1/m^2) \} \quad (\text{IV.17})$$

La expresión entre llaves representa la contribución a la polarizabilidad eléctrica total, de la fluctuación de carga de modo m , $(\alpha_x)_m$. Para el caso de varillas suficientemente largas, ψ_m es independiente de m , para pequeños valores de este índice y puede ponerse:

$$\psi_m = (2/L) \int_0^L \psi(r) dr = \psi \quad (\text{IV.18})$$

F.OOSAWA (43.42) obtiene el valor de ψ , calculando la energía para construir la atmósfera de contraiones del macroion. Empleando el modelo de "dos fases" (ver sección III.5.) para describir la distribución de contraiones, resulta la siguiente expresión:

$$\psi = (4e^2/\epsilon_1 L) \ln(R/b) \quad (IV.19)$$

La fórmula final para α_x se obtiene reemplazando en la ec.(IV.17) el valor de ψ dado por la ec.(IV.19) y la suma: $\sum_{m=1}^{\infty} (1/m^2) = \pi^2/3$, resultando:

$$\alpha_x = (e^2 L^2 N_B / 12KT) [1 + (2N_B e^2 / \epsilon_1 KTL) \ln(R/b)]^{-1} \quad (IV.20)$$

IV.3. Cálculo alternativo de la polarizabilidad eléctrica de un macroion tipo varilla:

Aquí se presenta el cálculo desarrollado en la sección (IV.2), adaptado para su posterior aplicación en la Parte Cuarta: "Cálculos y Discusión".

1a.- Se calculan los valores medios $\langle \delta V_B(x) \delta V_B(x') \rangle$ expresándolos en función de los valores medios $\langle c_m c_{m'} \rangle$ empleando la ecuación (IV.8):

$$\langle \delta V_B(x) \delta V_B(x') \rangle = \sum_m \sum_{m'} \langle c_m c_{m'} \rangle \exp[i(2\pi m/L)x] \exp[i(2\pi m'/L)x'] \quad (IV.21)$$

Reemplazando los valores medios $\langle c_m c_{m'} \rangle$ dados en la ecuación (IV.15) y calculando las sumas sobre m , sustituyéndolas por integrales sobre dm , se obtiene:

$$\langle \delta V_B(x) \delta V_B(x') \rangle = (N_B/L) [1 + (\psi N_B / 2KT)]^{-1} \delta(x-x') \quad (IV.22)$$

2a.- Sustituyendo la ecuación (IV.22) en la ecuación (IV.5) y calculando la integral, se obtiene el mismo resultado para α_x que la ecuación (IV.20). Si no se tiene en cuenta la interacción entre los contraiones, las expresiones para α_x y

$\langle \delta V_B(x) \delta V_B(x') \rangle$ se obtienen suprimiendo el factor $[1 + (\psi N_B / 2KT)]^{-1}$ en las ecuaciones (IV.20) y (IV.22) respectivamente. El valor de α_x que resulta es el siguiente:

$$\alpha_x = (e^2 N_B L^2) / 12KT \quad (\text{IV.23})$$

que coincide con el calculado por MANDEL (45).

IV.4. Tiempo de crecimiento del momento dipolar inducido por un campo eléctrico en un macroion lineal.

El tiempo de crecimiento del momento dipolar inducido por un campo eléctrico es estimado por Mandel (45). Este autor calcula el tiempo necesario para que los N_B contraiones, ligados al macroion, se desplacen una distancia media $\langle \Delta x \rangle$ y originen el mismo momento dipolar que el inducido por el campo eléctrico E . Procediendo de esta manera, el momento dipolar inducido se expresa:

$$\mu' = N_B Z e \langle \Delta x \rangle = \alpha_x E \quad (\text{IV.24})$$

donde Z es la valencia de los contraiones. Si se emplea la expresión para α_x dada por la ecuación (IV.23) el desplazamiento medio $\langle \Delta x \rangle$ resulta:

$$\langle \Delta x \rangle = (Z e L^2 / 12KT) E \quad (\text{IV.25})$$

Además, la velocidad media de los contraiones se escribe:

$$\langle v \rangle = (D/KT) Z e E \quad (\text{IV.26})$$

donde D es el coeficiente de difusión de traslación de los contraiones a lo largo del valle de potencial cilíndrico del macroion.

El tiempo necesario para establecer el momento dipolar eléctrico es $t_s = \langle \Delta x \rangle / \langle v \rangle$. Reemplazando los valores de $\langle \Delta x \rangle$ y $\langle v \rangle$ dados por las ecuaciones (IV.25) y (IV.26) respectivamente se obtiene:

$$t_s = L^2 / 12D \quad (\text{IV.27})$$

F OOSAWA(43,42) tiene en cuenta que el desplazamiento de los contraiones ligados no es uniforme, sino que se realiza al azar y en distintos rangos a lo largo del macroion. Plantea la ecuación de difusión para la fluctuación de concentración $\delta V_B(x,t)$ de la siguiente manera:

$$\zeta \partial \delta V_B(x,t) / \partial t = (\partial / \partial x) [KT \partial \delta V_B(x,t) / \partial x + (N_B/L) (\partial / \partial x) \int_{-L/2}^{+L/2} \delta V_B(x',t) \psi(|x-x'|) dx'] \quad (IV.28)$$

donde ζ es la constante de fricción de traslación de los contraiones, y $\psi(|x-x'|)$ es la energía de interacción entre los contraiones en x y x' ya mencionada en la sección IV.2. Desarrollando $\delta V_B(x,t)$ en la serie de Fourier siguiente:

$$\delta V_B(x,t) = \sum_m c_m(t) \exp[i(2\pi m/L)x] \quad (IV.29)$$

donde:

$$c_m(t) = (1/L) \int_{-L/2}^{+L/2} \delta V_B(x,t) \exp[-i(2\pi m/L)x] dx \quad (IV.30)$$

Reemplazando el desarrollo dado en la ecuación (IV.29) en la ecuación (IV.28), haciendo el cambio de variables $(x,x') \rightarrow (x,r=x'-x)$, multiplicando ambos miembros de la expresión resultante por $\exp[i(2\pi m'/L)x]$ e integrando respecto de la variable x entre $-L/2$ y $+L/2$, resulta la siguiente ecuación para las componentes de Fourier $c_m(t)$:

$$\partial c_m(t) / \partial t = -(KT/\zeta) (2\pi m/L)^2 [1 + (N_B \psi_m / 2KT)] c_m(t) \quad (IV.31)$$

donde ψ_m es la transformada de Fourier de $\psi(|r|)$ ya definida en la sección IV.2. La ecuación (IV.31) implica que el

tiempo de relajación de la fluctuación de concentración de modo m es:

$$(t_3)_m = (\zeta/KT)(L/2\pi m)^2 [1 + (N_B \varphi_m / 2KT)]^{-1} \quad (\text{IV.32})$$

Como vimos arriba el coeficiente φ_m se expresa aproximadamente mediante el valor constante φ dado en la ecuación (IV.19). El tiempo de relajación mayor es el correspondiente a $m=1$ que resulta ser:

$$(t_3)_1 = (1/D)(L/2\pi)^2 [1 + (N_B \varphi / 2KT)]^{-1} \quad (\text{IV.33})$$

Aquí se empleó la relación de Einstein entre los coeficientes de fricción y de difusión de traslación:

$$\zeta/KT = 1/D \quad (\text{IV.34})$$

Como se desprende de la ecuación (IV.17), la contribución a la polarizabilidad eléctrica de la fluctuación de modo $m=1$ es el 61% del total.

Se observa que la consideración de la interacción entre los contraiones, hace disminuir el tiempo de relajación del momento dipolar inducido en un factor $[1 + (N_B \varphi / 2KT)]^{-1}$.