

MECANICA ESTADISTICA DE UN MODELO PARA PARTICULAS CARGADAS

CON GEOMETRIA CILINDRICA

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

TESIS DE MAESTRIA PRESENTADA POR: ENRIQUE GONZALEZ TOVAR

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

C B I

1986

"Gracias quiero dar al divino
laberinto de los efectos y de las causas
por la diversidad de las criaturas
que forman este singular universo,
por la razón, que no cesara de soñar
con un plano del laberinto..."

Jorge Luis Borges

INDICE

	PAG.
1 .- AGRADECIMIENTOS	0
2 .- INTRODUCCION	1
3 .- CAPITULO 1: TEORIAS PARA LA DOBLE CAPA CILINDRICA (DCC) Y LA TEORIA DE LA ELECTROFORESIS	4
SECCION 1.1: LA DCC Y ALGUNAS PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES POLIELECTROLITICAS	4
SECCION 1.2: TEORIAS DE FUNCIONES DE DISTRIBUCION	10
SECCION 1.3: LA TEORIA DE POISSON-BOLTZMANN	21
SECCION 1.4: LA TEORIA DE CONDENSACION DE CONTRAIONES DE MANNING	28
SECCION 1.5: LA ELECTROFORESIS Y LA DCC	33
4.- CAPITULO 2: ECUACIONES HNC/MSA PARA LA DCC Y SU SOLUCION NUMERICA	47
SECCION 2.1: EL MODELO FISICO	47
SECCION 2.2: EL METODO DIRECTO	50
SECCION 2.3: DERIVACION DE LAS ECUACIONES HNC/MSA PARA LA DCC	52
SECCION 2.4: SOLUCION NUMERICA DE LAS ECUACIONES	60

5.-	CAPITULO 3: RESULTADOS	65
	SECCION 3.1: RESULTADOS GENERALES	65
	SECCION 3.2: RESULTADOS PARA ADN	73
	SECCION 3.3: COMPARACION CON DATOS DE MONTECARLO	78
6.-	CAPITULO 4: CONCLUSIONES	80
	SECCION 4.1: CONCLUSIONES FINALES	80
7.-	APENDICES	
8.-	REFERENCIAS	
9.-	PIES DE FIGURAS Y FIGURAS	

Quiero agradecer profundamente a mi asesor Dr. Marcelo Lozada Cassou por su apoyo y guía ilimitados durante la realización de este trabajo.

Deseo asimismo expresar mi gratitud a todos aquellos, profesores, amigos y familiares, que de alguna u otra manera contribuyeron a hacer posible esta tesis.

La elaboración de esta tesis fué apoyada por el CONACYT, a través de su programa de becas para maestría en el país.

INTRODUCCION

En esta tesis presentamos el primer estudio extenso de la doble capa cilíndrica (DCC) mediante la teoría de funciones de distribución para el Modelo Simple (Modelo Primitivo Restringido + cilindro rígido infinito). Se obtienen diversas propiedades termodinámicas e hidrodinámicas para dos tipos de aproximaciones: HNC/MSA y Poisson-Boltzmann (PB). Los resultados se comparan con datos experimentales.

El tema de la DCC y de las soluciones polielectrolíticas es un tópico de gran interés en la actualidad, en el cual, hasta muy recientemente, se seguían manejando teorías con serias limitaciones. Nuestro trabajo incorpora a este problema teorías de líquidos ampliamente estudiadas en sistemas de electrolitos simples.

La tesis se divide en cuatro capítulos que constan de lo siguiente:

CAPITULO 1.- En el se hace una descripción de lo que es la doble capa eléctrica, un concepto fundamental en este trabajo. Se revisa la teoría de funciones de distribución y se introducen la ecuación de Ornstein-Zernike y la aproximación HNC. Presentamos la teoría de Poisson-Boltzmann para la doble capa cilíndrica y discutimos sus limitaciones y aciertos, ya que será punto de comparación para la teoría de HNC/MSA, resuelta por primera vez en esta tesis.

Además, se establecen los resultados fundamentales de la teoría de Condensación de Contraiones de Manning, teoría que ha sido utilizada ampliamente en el pasado. En la sección final de este capítulo, presentamos la teoría de la electroforesis que relaciona la estructura

de la doble capa (funciones de distribución) con la cantidad hidrodinámica llamada movilidad electroforética. Esta relación permitirá comparar nuestros resultados numéricos con datos experimentales.

CAPITULO 2.- En este capítulo describimos las características del modelo que usaremos para representar una solución polielectrolítica (Modelo Simple). Presentamos el Metodo Directo (MD) que es un formalismo para incorporar el efecto de un campo eléctrico en un fluido homogéneo. Se aplica el MD al problema de un electrolito en presencia de un campo externo de geometría cilíndrica (DCC) y, usando las aproximaciones HNC/MSA y PB, se establecen las ecuaciones integrales correspondientes para las funciones de distribución. Incluimos además el método de solución numérica de las ecuaciones integrales para la DCC.

CAPITULO 3.- Presentamos los resultados de la solución de las ecuaciones integrales de PB y HNC/MSA, y discutimos la dependencia de las funciones de distribución, el potencial zeta, las isothermas de adsorción y el potencial electrostático promedio, en función del radio del cilindro, de su densidad de carga y de la distancia entre los iones y la superficie cargada. Las movilidades electroforéticas calculadas a partir de los resultados para las funciones de distribución se comparan con datos experimentales para el ADN a diferentes concentraciones electrolíticas y examinamos la concordancia de nuestros datos con recientes simulaciones de Montecarlo para la DCC.

CAPITULO 4.- En el capítulo final presentamos las conclusiones de este trabajo y las consecuencias de los resultados del capítulo 3.

Asimismo, hacemos algunas sugerencias para trabajo futuro.

1 TEORIAS PARA LA DCC Y LA TEORIA DE LA ELECTROFORESIS

1.1 LA DOBLE CAPA CILINDRICA Y ALGUNAS PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES POLIELECTROLITICAS

Un gran número de macromoléculas existe en soluciones acuosas, o en otras soluciones polares, en la forma de macroiones (moléculas de gran tamaño con carga eléctrica). Incluidos en este grupo están, p.ej, los polielectrolitos sintéticos y diversas proteínas como los ácidos nucleicos (ADN y ARN). En estos sistemas las fuerzas electrostáticas juegan un papel determinante en la configuración del sistema, así como en sus propiedades termodinámicas e hidrodinámicas.¹

En la interfase entre dos estados de agregación (p.ej. una partícula coloidal y el electrolito en que se halla inmersa) se forma lo que se denomina como la Doble Capa Eléctrica (DCE ó DC). El origen de la DCE puede explicarse en la forma siguiente:^{2,3,4} Las macromoléculas (neutras fuera de la solución electrolítica) adquieren carga superficial, ya sea por la ionización de grupos superficiales de carga (p.ej. el ADN) o por la absorción de iones (p.ej. carbón coloidal o burbujas de aire), cuando están en contacto con el medio acuoso. De hecho, Reuss² (1809) demostró experimentalmente que tan sólo por el contacto entre un líquido y un sólido es posible electrificar las dos fases.

Entonces, un sistema de DC que contiene macropartículas en suspensión es similar a una solución electrolítica simple, la cual en conjunto es eléctricamente neutra. Sin embargo, en el sistema de DC una

de las especies tiene dimensiones mucho mayores que los iones simples en el líquido y una carga neta (densidad superficial σ) muchas veces más grande que la de un ion univalente. Los iones de carga opuesta a la de la partículas grandes, y que deben estar presentes para mantener la neutralidad eléctrica, son denominados "contraiones" o "gegeniones". Los iones de signo similar al de la carga de la macropartícula, siempre presentes en cualquier solución real, se llaman "coiones". Debe haber un exceso de contraiones en relación a los coiones, en la vecindad del cilindro, que garantice la electroneutralidad. Esta disposición de la carga eléctrica es lo que se conoce, comúnmente, como doble capa eléctrica, aunque en ocasiones, y esto ocurrirá en este trabajo, se dara el nombre de DC a la distribución de los iones en todo el fluido y no sólo en las proximidades de la superficie cilíndrica.

La estructura general de la DC, aceptada en la actualidad, es la desarrollada por Stern, quien incorporó los principios establecidos por Helmholtz, Perrin, Gouy y Chapman.² Helmholtz predijo que la DC formaba un condensador de placas paralelas, donde una de las placas estaba constituida por las cargas en el cilindro, y la otra consistía de las cargas en el fluido. Esta hipótesis fue criticada por Gouy y Chapman, quienes propusieron que la energía térmica debería prevenir la formación de tal estructura y tendería a distribuir los iones en todo el espacio adyacente a la interfase. En su lugar, ellos postulaban una atmosfera iónica difusa en la cual el potencial electrostático (funciones de distribución) tendería a cero (uno) sobre la distancia $1/\kappa$.

Los contraiones en exceso cercanos a la superficie cargada "apantallan" la fuerza de atracción electrostática sobre los iones que

se encuentran mas lejanos. Esto resulta en un decrecimiento rápido del potencial electrostático promedio⁵ para distancias pequeñas a la macropartícula y más lento para distancias mayores. Pero, no obstante que este modelo es mas adecuado que el de Helmholtz, predice una capacitancia de la DC que es mucho mayor que la reportada en experimentos, lo que lleva a un valor absurdo de la concentración iónica cerca de la interfase.

Stern atribuyó esta discrepancia al tratamiento de los iones como cargas puntuales. Además, mostró que ni la descripción de Helmholtz ni la de Gouy y Chapman eran correctas, desarrollando una teoría que incorpora las características principales de ambas. Stern consideró la posibilidad de adsorción específica de iones, la cual produce una capa de contraiones unidos a la superficie, en parte por fuerzas electrostáticas y en parte por fuerzas de Van der Waals, de manera tan firme que no es disgregada por la agitación térmica. En este modelo, la DC esta dividida en dos partes (véanse las figuras 1-3). La primera capa, conocida como la capa de Stern, de aproximadamente un ion de grueso, es aquella que permanece en contacto con la macropartícula; en esta región hay un rapido decrecimiento del potencial electrostático promedio de Ψ_0 a Ψ_δ . Otra manera de ver la capa de Stern es considerarla como la representación de la interacción entre la macropartícula y los iones a través de un potencial de esfera dura.

La segunda parte, que se extiende en la fase líquida, es una capa difusa en la cual el potencial cae de Ψ_δ a 0. En esta atmósfera difusa la agitación térmica permite el movimiento libre de los iones. Sin embargo, la distribución de los iones positivos y negativos no es

uniforme. El cambio en el potencial en la capa de Stern aumenta con la concentración y la valencia del electrolito. Con iones polivalentes es posible invertir el signo del potencial ($\psi_0 \psi_s < 0$). La figura 3 resume el comportamiento del potencial.

La carga en la superficie es igual en magnitud pero de signo opuesto a la suma de las cargas en las regiones fija y difusa de la DC.

Una vez que se tiene una imagen general de lo que es la DC, es necesaria la descripción detallada de la distribución iónica. Desde principios de siglo, Hardy (1899) estableció la estrecha relación que guardan los fenómenos electrocinéticos (ver sección 1.5) y la estabilidad de los coloides, con la existencia de la DC.² Además, los avances en la teoría de las funciones de distribución han permitido establecer la dependencia fundamental de las propiedades termodinámicas en función de la estructura de la DCE.

Podemos concluir entonces que, el avance en la descripción de lo que llamamos sistemas con carga eléctrica⁶ depende del correcto entendimiento de la DCE.

* * *

Como parte final de esta sección deseamos establecer algunas definiciones relacionadas con las soluciones de macromoléculas cilíndricas que queremos modelar, así como algunos valores de los parámetros de los sistemas: radios moleculares, concentraciones iónicas, etc.

El objetivo final de un estudio de la DCC es aplicarlo a la descripción de soluciones electrolíticas de macropartículas cilíndricas.

Existen diversos sistemas que pueden modelarse, por ejemplo, soluciones de partículas coloidales, proteínas fibrosas, microelectrodos cilíndricos y moléculas polielectrolíticas.

Los polielectrolitos¹ son polímeros lineales con monómeros que contienen grupos iónicos (cargados). Otro tipo de moléculas con simetría cilíndrica son los polinucleótidos que incluyen el ADN y el ácido ribonucleico (ARN). Sin embargo, se utiliza comúnmente⁷ el término de solución polielectrolítica para referirse tanto a los polímeros como a los polinucleótidos.

De entre las proteínas que se encuentran en la naturaleza, las proteínas fibrosas tienen una estructura que se asemeja a la forma helicoidal del ADN (véase la figura 4), y pueden representarse, en primera aproximación, como cilindros cargados. Ejemplos de ellas son: el colágeno, la fibrina y la miosina.

Otras moléculas cilíndricas son el virus del tabaco y los ya mencionados ácidos nucleicos. Estos últimos han sido estudiados ampliamente por su importancia en los sistemas biológicos. En particular, el ADN será objeto de especial atención en este estudio (véase la sección 3.2).

Los radios de algunas de las moléculas cilíndricas referidas son

	R (Å)
MIOSINA	80
VIRUS DEL TABACO	80-90
ADN	9.8-10

Las características del electrolito en el cual se hallan inmersas las partículas cilíndricas son otro aspecto importante. Una solución que contenga macroiones, necesariamente, contiene contraiones para conservar el conjunto eléctricamente neutro. Mas aún, en cualquier solución existen, inevitablemente, tanto iones positivos como negativos además de las macropartículas, a pesar de que en principio sólo es necesaria la presencia de contraiones por la electroneutralidad.¹ No obstante, en la teoría de soluciones iónicas se distingue entre dos tipos de ellas. Las soluciones con sal añadida que contienen macroiones, contraiones y coiones (macroiones + electrolito). Y las soluciones sin sal añadida que están constituidas tan sólo por macroiones y contraiones. Estas últimas son una idealización, aunque se han realizado tanto estudios teóricos,⁸ como de simulaciones en computadora⁹ para tales sistemas. En esta tesis consideramos soluciones polielectrolíticas con sal añadida.

Por último, las concentraciones usualmente estudiadas en las soluciones polielectrolíticas están en el intervalo [0.001 M, 1 M]. Para los diámetros de los iones del electrolito, podemos tener una estimación a partir de los diámetros hidratados de K^+ y Li^+ , que serán empleados en esta tesis (ver sección 3.2)

	R (Å)
K^+	4.25
Li^+	7.4

1.2 TEORIAS DE FUNCIONES DE DISTRIBUCION

Para la descripción de un sistema a través de la mecánica estadística es suficiente conocer la función de partición correspondiente. Las condiciones físicas que prevalecen en el sistema (p.ej. temperatura, presión o energía constante) determinan la manera de calcular la función de partición (ensamble canónico, isobárico o microcanónico).

En sistemas con interacción compuestos de muchas partículas (p. ej. un líquido) es virtualmente imposible obtener la función de partición asociada. Una manera alternativa para enfrentar el problema de la descripción termodinámica de tales sistemas es utilizar la teoría de funciones de distribución que ha sido utilizada ampliamente, desde hace muchos años, en el estudio de sólidos y líquidos y, mas recientemente, para sistemas con carga eléctrica.

Ya que en este trabajo se emplea, de manera fundamental, el formalismo de las funciones de distribución para sistemas clásicos en equilibrio, presentaremos en esta sección una somera introducción al tema, incluyendo la ecuación integral de Ornstein-Zernike y la aproximación de cadena hipertejida (HNC), que será utilizada en nuestro estudio.

En el ensamble canónico la función de partición para un sistema en equilibrio de N partículas está dada por la siguiente expresión

$$Q_N = \int e^{-\beta H} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \quad (1.2.1)$$

En el caso en que el potencial entre partículas U_N no depende de los impulsos, las propiedades del sistema pueden expresarse en términos de la integral configuracional Z_N

$$Z_N = \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (1.2.2)$$

Esta integral es, en general, imposible de realizar directamente para potenciales que modelen sistemas reales (p.ej. sistemas con carga eléctrica ó líquidos), por lo que debe usarse algún camino alternativo y equivalente para obtener la información contenida en Z_N . Este camino es el de las funciones de distribución.⁵

En un sistema como el que nos ocupa, la probabilidad de encontrar a la partícula 1 en el elemento de volumen $d\vec{r}_1$ alrededor de la posición \vec{r}_1 , a la partícula 2 en $d\vec{r}_2$ alrededor de \vec{r}_2 , ..., a la partícula n en $d\vec{r}_n$ alrededor de \vec{r}_n , sin importar la posición de las restantes $(N-n)$ partículas, está dada por la siguiente expresión que involucra la integral configuracional Z_N

$$P_{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \frac{\left[\int \dots \int e^{-\beta H} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \right]}{Z_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (1.2.3)$$

Relacionada con la anterior, la probabilidad de encontrar cualquier partícula en el elemento de volumen $d\vec{r}_1$ alrededor de la posición \vec{r}_1 , cualquier partícula en $d\vec{r}_2$ alrededor de \vec{r}_2 , ..., cualquier partícula en $d\vec{r}_n$ alrededor de \vec{r}_n , sin importar la posición de las restantes $(N-n)$ partículas es

$${}^n P_{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!} {}^n P_{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (1.2.4)$$

La densidad de probabilidad (o función de distribución) mas simple que podemos considerar es ${}^1 P_{(n)}(\vec{r}_1)$, por medio de la cual podemos calcular la probabilidad de hallar a la partícula 1 en $d\vec{r}_1$ alrededor de \vec{r}_1 . En un sólido ordenado como seria un cristal esta densidad es periódica y con máximos pronunciados en ciertos sitios, pero en un fluido isotrópico y homogéneo (despreciando los efectos de las paredes) será una constante

$${}^1 P_{(n)}(\vec{r}_1) = C \quad (1.2.5)$$

la condición de normalización de la función de partición nos dice que

$$\int {}^1 P_{(n)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = 1 \quad (1.2.6)$$

por lo que

$$\int c d\vec{r}_i = 1 \quad (1.2.7)$$

$$cV = 1 \quad (1.2.8)$$

Así

$$c = V^{-1} \quad (1.2.9)$$

$${}^s P_{(i)}(\vec{r}_i) = V^{-1} \quad (1.2.10)$$

Definimos, ahora, la función de correlación de n partículas

$g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ como

$$g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{{}^s P_{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)}{{}^s P_{(1)}(\vec{r}_1) \dots {}^s P_{(1)}(\vec{r}_n)} \quad (1.2.11a)$$

o

$$g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta H} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\prod_{k=1}^{k=n} \int \dots \int e^{-\beta H} \left(\prod_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N dr_l \right)} \quad (1.2.11b)$$

Para una partícula se tiene

$$g_1(\vec{r}_1) = 1 \quad (1.2.12)$$

Y para n partículas en un líquido, por (1.2.10)

$$g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = V^n {}^s P_{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (1.2.13)$$

en términos de ${}^s P_{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$

$${}^s P_{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{V^n (N-n)!} g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (1.2.14)$$

$$= \int_N^n g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \prod_{i=0}^{n-1} \left(1 - \frac{i}{N}\right) \quad (1.2.15)$$

Si $n \ll N$ ($N \rightarrow \infty$)

$${}^s P_{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \cong \int_N^n g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (1.2.16)$$

En particular, si tenemos un sistema de partículas independientes, tal que: $U_N = 0$

$${}^s P_{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = V^{-n} \quad (1.2.17)$$

por lo tanto de la ec. (1.2.11.b) obtenemos que

$$g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = 1 \quad (1.2.18)$$

para cualquier n . Además, si $n \ll N$ y $N \rightarrow \infty$

$$\rho P_{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho_N^n \quad (1.2.19)$$

De lo anterior se puede ver que el origen del nombre función de correlación que se da a $g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ está en el hecho de que es "una medida" de la correlación que guardan las partículas en el sistema.

La probabilidad de encontrar una partícula en $d\vec{r}_2$ alrededor de \vec{r}_2 dado que existe otra partícula en $d\vec{r}_1$ alrededor de \vec{r}_1 está dada por la probabilidad condicional $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, que involucra la función de distribución para dos partículas $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\int \rho_{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{\int \rho_{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1} \quad (1.2.20)$$

$$= \rho_N \left(1 - \frac{1}{N}\right) g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (1.2.21)$$

Si tenemos un sistema con interacciones que dependen únicamente de la distancia relativa entre las partículas, tal que

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \quad (1.2.22)$$

la ecuación (1.2.21) puede reescribirse como

$$\rho(r_{12}) = \rho_N \left(1 - \frac{1}{N}\right) g_2(r_{12}) d\vec{r}_{12} \quad (1.2.23)$$

con la definición $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$.

Por último, poniendo a la partícula 1 en el origen de coordenadas, la expresión

$$P(r) \equiv \int_N g_2(r) d\vec{r} \quad (1.2.24)$$

nos da la probabilidad condicional de tener una partícula en $d\vec{r}$ alrededor de \vec{r} dado que hay otra en el origen de coordenadas.

La función $g(r)$ recibe también el nombre de función radial de distribución.

La función de distribución $g_2(r_1, r_2)$ (o bien, $g(r)$) tiene un papel primordial puesto que es posible escribir las propiedades termodinámicas del sistema en términos de esta función de correlación. Por otra parte esta importancia se acentúa debido a que esta función puede determinarse experimentalmente.¹⁰

Introducimos ahora la función de correlación total

$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$. Ornstein y Zernike (1904) propusieron que $h(r_{12})$ podía dividirse en dos contribuciones, una parte debida a la interacción directa entre las dos partículas, dada por $c(r_{12})$ llamada la función de correlación directa. Y otra parte indirecta que representa la interacción entre 1 y 2 ejercida a través de una tercera partícula.

Este efecto indirecto esta pesado por la densidad numérica y es promediado sobre todas las posibles posiciones de la partícula 3. Con esta descomposición de $h(r_{12})$, podemos escribir

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho_N \int c(r_{13}) h(r_{32}) d\vec{r}_3 \quad (1.2.25)$$

Esta ecuación es llamada la ecuacion de Ornstein-Zernike (OZ) que puede ser considerada como una definición de $c(r_{12})$.

Si pudiésemos establecer alguna relación entre $c(r_{12})$ y $h(r_{12})$ (o $g(r_{12})$), al sustituirla en la ecuación OZ obtendríamos una ecuación integral cerrada para $h(r_{12})$ y al resolver OZ para la función de correlación total lograríamos la descripción del sistema.

La cerradura para OZ puede hacerse de manera aproximada en varias formas. Las maneras de relacionar $c(r_{12})$ y $h(r_{12})$ dan lugar a diversas ecuaciones integrales para obtener $g(r_{12})$. Por un análisis detallado del desarrollo diagramático de $g(r_{12})$ y $h(r_{12})$, se han establecido diferentes aproximaciones para la cerradura,⁵ p.ej la aproximación Percus-Yevick (PY), esférica promedio (MSA) o de cadena hipertejida (HNC). La idea detrás de las aproximaciones es despreciar o retener ciertos tipos de gráficas en los desarrollos mencionados, dependiendo de distintos criterios. En algunos casos el nombre de la aproximación refleja el tipo de gráficas retenidas o despreciadas (v.gr. HNC).

La aproximación HNC, que será empleada en este trabajo, es el resultado de numerosos autores, aunque el impulso inicial puede atribuirse a Rushbrooke y Scoins.^{11,12}

Incluimos enseguida una derivación no rigurosa de la ecuación de HNC (que es la ecuación de OZ bajo la aproximación de HNC) para $g(r_{12})$ (o $h(r_{12})$).

Primeramente, consideremos la definición de $w_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$

$$w_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = -\frac{1}{\beta} \ln(q_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)) \quad (1.2.26)$$

Sustituyendo la anterior ecuación en (1.2.11b), tomando el logaritmo de ambos lados y después el gradiente con respecto a la posición de una de las n moléculas

$$-\nabla_j w_n = \frac{\int \dots \int \bar{e}^{\beta u_n} (-\nabla_j u_n) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int \bar{e}^{\beta u_n} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N} \quad (1.2.27)$$

Ya que el lado derecho de la expresión anterior es la fuerza promedio $f_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ ejercida sobre la partícula j , promediada sobre todas las posibles configuraciones de las $(n+1)$ partículas que no están en el conjunto fijo $(1, 2, \dots, n)$, se obtiene

$$f_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = -\nabla_j w_n \quad (1.2.28)$$

Por lo anterior, $w_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ se denomina potencial de la fuerza promedio. En particular, $w_2(r_{12})$ es la interacción entre dos partículas a la distancia r_{12} cuando las $N-2$ restantes del fluido son promediadas canónicamente sobre todas las configuraciones.

Con la definición anterior, podemos obtener de manera no rigurosa la relación de cerradura entre $c(r)$ y $g(r)$ en la aproximación de HNC.

La función $c(r)$ representa la correlación directa entre dos partículas, por lo que podemos escribir

$$c(r) = g_{\text{total}}(r) - g_{\text{indirecta}}(r) \quad (1.2.29)$$

donde $g_{\text{total}}(r)$ es precisamente la función de distribución radial $g(r)$, es decir, $g(r) = \exp(-\beta w_2(r))$, y $g_{\text{indirecta}}(r)$ sería el término con la integral en OZ. Si aproximamos este término como

$$g_{\text{indirecta}}(r) = \exp[-\beta(w_2(r) - u(r))] \quad (1.2.30)$$

tal que $u(r)$ es el potencial de interacción entre las dos partículas, podemos escribir la siguiente expresión para $c(r)$

$$c(r) \cong e^{-\beta w_2(r)} - e^{-\beta[w_2(r) - u(r)]} \quad (1.2.31)$$

Definimos en este punto la función $y(r)$

$$y(r) = e^{\beta u(r)} g(r) \quad (1.2.32)$$

La ecuación para $g(r)$ en la aproximación HNC se obtiene desarrollando la $g_{indirecta}(r)$ en (1.2.30) y escribiendo

$$c(r) \cong e^{-\beta w_2(r)} - 1 + \beta(w_2(r) - u(r)) \quad (1.2.33)$$

$$= e^{-\beta w_2(r)} - 1 - \ln y(r) \quad (1.2.34)$$

$$= h(r) - \ln (g(r) e^{\beta u(r)}) \quad (1.2.35)$$

Finalmente, sustituyendo esta última expresión en la ecuación de OZ se obtiene la ecuación de HNC para $g(r)$

$$g(r_{12}) = \exp \left\{ -\beta u(r_{12}) + \beta \int c(r_{13}) h(r_{23}) dV_3 \right\} \quad (1.2.36)$$

Cabe mencionar que se ha obtenido la ecuación para el caso de un sistema con partículas de un solo tipo, pero si existen varias especies en el sistema la generalización de la ecuación HNC (que usaremos en este estudio) es directa.

1.3 LA TEORIA DE POISSON-BOLTZMANN

Hasta hace relativamente poco tiempo se habian empleado dos caminos alternativos para atacar el problema de la doble capa cilíndrica (DCC): la teoría de Poisson-Boltzmann (PB)¹³⁻¹⁹ y la de Condensación de Contraiones (CC) debida a Manning.²⁰⁻²⁴ El propósito de esta sección es presentar una pequeña revisión de los principales resultados y características de la teoría de PB, que será punto de comparación durante este trabajo. La teoría de CC se discute en la sección siguiente.

El procedimiento usual para el estudio de la DCC ha sido utilizar la ecuación de PB. Esta teoría tiene sus inicios en los trabajos de Gouy y Chapman (GCH) quienes la utilizaron para la descripción de la doble capa plana (DCP) y de Debye y Hückel para soluciones iónicas.⁵

A pesar de que Kirkwood²⁵ demostró, para el caso de soluciones iónicas, que la ecuación de PB es inconsistente con su base mecánico-estadística, los estudios de doble capa (DC) y para soluciones iónicas²⁶ que se han realizado muestran que para concentraciones del orden de 0.1 M ó menores^{26,27} la teoría de PB representa una buena aproximación, a pesar de su "inconsistencia".

En el formalismo de PB para la DCC se emplea el Modelo Primitivo Restringido (MPR) para representar el electrolito y un cilindro rígido infinito, uniformemente cargado, para simular la macropartícula (este modelo, que denominamos como Modelo Simple, se discutirá ampliamente en la sección 2.1).

Para el Modelo Simple es rigurosamente válida la ecuación de Poisson para el potencial electrostático promedio $\Psi_{mep}(r)$:⁵

$$\nabla^2 \Psi_{mep}(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_d(\vec{r}) \quad (1.3.1)$$

en donde

$$\rho_d(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \rho_i e z_i q_i(\vec{r}) \quad (1.3.2)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la (1.3.1) se tiene

$$\nabla^2 \Psi_{mep}(\vec{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_{i=1}^n \rho_i z_i q_i(\vec{r}) \quad (1.3.3)$$

Si suponemos que la distribución de los iones alrededor del cilindro cargado esta dada por la relación de Boltzmann, esto es que

$$q_i(\vec{r}) = e^{-\rho e z_i \Psi_{mep}(\vec{r})} \quad (1.3.4)$$

la ecuacion (1.3.3) se convierte en

$$\nabla^2 \Psi_{mep}(\vec{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_{i=1}^n \rho_i z_i e^{-\rho e z_i \Psi_{mep}(\vec{r})} \quad (1.3.5)$$

que es la ecuación de Poisson-Boltzmann. La sustitución del potencial de la fuerza promedio (véase la sección 1.2) por el potencial electrostático promedio representa la aproximación fundamental en la teoría PB. Esta aproximación se debe a que el potencial electrostático

promedio nos da la interacción de un ion central con una carga de prueba que, por lo tanto, no es considerada en el cálculo de este potencial. Desde luego, ya que en PB se consideran a los iones como puntuales, se tiene una limitación adicional en la teoría.

Con el propósito de incluir efectos de tamaño se han desarrollado, posteriormente, ecuaciones denominadas de PB modificadas.²⁸ En el caso de la DCC hasta muy recientemente se ha propuesto la correspondiente ecuación de PBM.²⁹

La ecuación PB (1.3.5) para la DCC puede reescribirse como

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{d\psi_{\text{net}}}{dx} \right) = - \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i \rho_i e^{-\beta e z_i \psi_{\text{net}}(x)} \quad (1.3.6)$$

donde x es la distancia perpendicular al eje del cilindro cargado infinito.

La solución analítica de esta ecuación es conocida para el caso de una solución libre de sal añadida, en la que existe sólo una especie iónica en el electrolito (contraiones). También existe solución analítica para un sistema con contraiones univalentes de diferente tamaño. En cualquier otro caso (sal añadida), la solución de (1.3.6) se ha realizado en forma numérica³⁰⁻³² y las propiedades termodinámicas e hidrodinámicas del sistema se han derivado a partir de dichos cálculos.

La forma conocida como Debye-Hückel de la ecuación PB corresponde a la condición

$$|e z_i \beta \psi_{\text{net}}(x)| \ll 1 \quad (1.3.7)$$

En este caso, podemos desarrollar la exponencial en la sumatoria de la ecuación (1.3.6)

$$e^{-\beta e z_i \psi_{mep}(x)} = 1 - \beta e z_i \psi_{mep}(x) + \dots \quad (1.3.8)$$

Despreciando términos de orden $O(|\beta e z_i \psi_{mep}(x)|^2)$, o mayores

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{d\psi_{mep}}{dx} \right) = \frac{4\pi e^2}{\epsilon} \left(\sum_i z_i^2 \rho_i \right) \psi_{mep}(x) \quad (1.3.9)$$

Para escribir la igualdad anterior se ha usado la condición de electroneutralidad en el bulbo del electrolito. A saber

$$\sum_{i=1}^n \rho_i z_i = 0 \quad (1.3.10)$$

Definimos la cantidad

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 \beta}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i^2 \rho_i \quad (1.3.11)$$

que tiene un significado muy especial en la teoría de soluciones iónicas, pues el valor $(1/\kappa)$, que recibe el nombre de "distancia de Debye", proporciona una estimación del "grosor" de la DC. Esto es, que la distribución de iones para $x < 1/\kappa$ determina principalmente las

La relación anterior es la expresión de lo que denominaremos de ahora en adelante la teoría de PB linealizada (PBL), y que tiene como limitación para su validez la condición (1.3.7).

La relación (1.3.12) ha sido resuelta analíticamente y se ha aplicado al estudio de ciertos sistemas biológicos³³. No obstante, sus resultados son altamente inexactos a menos que la densidad de carga sobre el cilindro (o el potencial) sea muy baja (ϕ), o bien que la concentración sea muy baja.

Regresando a la ecuación PB, es necesario recalcar que se consideran los iones como puntuales (sin correlaciones interiónicas). Esta simplificación del modelo lleva a resultados inconsistentes para algunas propiedades termodinámicas, por ejemplo: para el grado de disociación.¹³ La sola inclusión en el modelo de una distancia de máximo acercamiento de los iones a la pared del cilindro (capa de Stern), aunque no significa tomar en cuenta todos los efectos debidos al tamaño de los iones, corrige las fallas en cierta medida. Lo anterior indica que la sobresimplificación que representa considerar a los iones como puntuales establece una de las principales limitaciones y/o fuentes de error de la teoría PB.

A pesar del amplio uso que se ha dado a la ecuación PB (al igual que la teoría CC), hasta antes de 1979 no se había realizado ningún estudio riguroso sobre la validez de la teoría PB. Fixman²⁷ ha estudiado la validez de las soluciones numéricas de la ecuación PB comparándolas con experimentos en ADN y concluye que, para iones univalentes, si la concentración de sal añadida es menor o igual a 0.1 M y si la densidad

de carga sobre el cilindro es alta, la teoría PB conserva su aplicabilidad.

Por otro lado, el mismo trabajo establece que, para concentraciones iónicas bajas, las interacciones entre el cilindro y los iones son más importantes que las correlaciones interiónicas.

Ramanathan³⁴, más recientemente, analizó la ecuación PB y encontró varios aspectos similares entre el comportamiento de las soluciones de PB y la teoría de CC de Manning.

Para establecer límites precisos para la aplicación de la teoría PB es necesario realizar pruebas más rigurosas de la aproximación. Como se hará notar extensamente (sección 2.1), el modelo usado en PB (y en muchas otras teorías de DC incluyendo nuestro trabajo) es poco realista y cualquier intento de comparación cuantitativa con experimentos reales de polielectrolitos parece poco significativa.³⁵

Una alternativa más acertada sería comparar los resultados teóricos con simulaciones en computadora del tipo Montecarlo (MC), puesto que tales "experimentos" numéricos tienen la ventaja de probar la exactitud de las aproximaciones en las teorías, separadamente de cuestiones referentes a la validez del modelo.

En el momento en que esta tesis estaba terminada se publicaron algunos cálculos de Montecarlo^{36,37} para la DCC, usando el modelo más comúnmente empleado en los tratamientos teóricos (PB, HNC/MSA), así como la comparación con tales teorías. Las conclusiones generales derivadas ahí pueden resumirse de la siguiente manera: La ecuación PB retiene su utilidad semicuantitativa, o cualitativa, para el modelo si

está presente un electrolito simétrico univalente en concentraciones moderadamente altas (siempre menores que 0.5 M) y para densidades de carga no mayores a 0.2 coulomb/m². Esto último contradice evidentemente el planteamiento de Fixman mencionado arriba. Además, para el caso de un electrolito simétrico divalente la solución a PB difiere considerablemente de MC.

En resumen, de los resultados de MC para el sistema: Modelo Primitivo Restringido + cilindro duro, puede afirmarse que la consideración de la correlación entre iones, despreciada por PB, lleva siempre a una mayor concordancia cuantitativa con las simulaciones.

No obstante sus deficiencias, la descripción de PB del sistema (MPR + cilindro) puede considerarse aceptable bajo ciertas condiciones. Uno de los propósitos de esta tesis es establecer limitaciones más claras para la aplicación de la teoría PB por lo que incluimos la solución numérica de la ecuación 1.3.6 en su forma integral (véanse las secciones 2.3 y 2.4), con la adición de la capa de Stern al modelo, y su comparación contra los resultados de la teoría HNC/MSA.

1.4 LA TEORIA DE CONDENSACION DE CONTRAIONES DE MANNING

En 1969, Gerald S. Manning desarrolló la teoría de condensación de contraiones (CC)²⁰⁻²⁴ con el propósito de establecer un formalismo basado en un modelo mínimo, es decir con el menor número de parámetros en el sistema, a partir del cual todas las desviaciones de resultados con respecto a la ley límite pudieran atribuirse a modificaciones, extensiones o mejoras al modelo.

Basado en una serie de suposiciones, Manning publicó varias expresiones límite, en el sentido de que se propusieron válidas para soluciones a concentraciones infinitamente bajas de sal y polielectrolito, que deberían servir para distinguir claramente entre aquellos efectos que dependiesen del valor de la concentración.

En el modelo mínimo que usa la teoría CC el polielectrolito es representado por una línea infinita con densidad lineal de carga λ dada por

$$\lambda = z_p e / b \quad (1.4.1)$$

$$b = L / P \quad (1.4.2)$$

en donde P es el número de grupos cargados de valencia z_p en un segmento de longitud L de la línea de carga. Además, se desprecian las interacciones entre polielectrolitos.

Relacionada con la densidad de carga λ definimos la cantidad "adimensional"

$$\xi = z_p e / b \quad (1.4.3)$$

que es muy importante en la teoría CC.

La teoría de Manning consiste básicamente en tratar la distribución de los iones alrededor de la línea cargada mediante la teoría de PBL (véase la sección 1.3), con la restricción de que ξ no exceda el valor crítico dado por (ver Apéndice IA):

$$\xi_c = |z_p z_i|^{-1} \quad (1.4.4)$$

donde i representa la especie de los contraiones.

Sin embargo, si $\xi > |z_p z_i|^{-1}$, Manning propone que los contraiones se "condensan" sobre la línea de carga, en cantidad suficiente para que la densidad superficial de carga resultante sea justamente menor a $|z_p z_i|^{-1}$. Los contraiones no condensados se tratan mediante la teoría PBL, independientemente del valor de ξ . Esta hipótesis implica despreciar tanto los efectos de tamaño entre iones como suponer que se cumple la condición

$$|\rho e z_i \psi_{mep}(x)| \ll 1 \quad (1.4.5)$$

y que la concentración iónica es suficientemente baja.

Es claro que, la teoría CC tiene varios aspectos discutibles. El primer de ellos es si las propiedades de una línea de carga son el límite para partículas cilíndricas.

Con respecto a lo anterior, Manning mostró²⁰ mediante la teoría de Mayer que, para un modelo cilíndrico, las expresiones límite de CC y el fenómeno de condensación de contraiones son válidos estrictamente en el límite $c_{ionica} \rightarrow 0$. Por otra parte, se encuentra que las expresiones límite para ciertas propiedades termodinámicas (p. ej. el factor de exclusión de sal de Donnan), basadas en la teoría PBL son las mismas que las obtenidas de la solución numérica de la ecuación PB. Esto es, se propone que la teoría PBL puede extender su validez a sistemas con concentraciones iónicas finitas.

A pesar de sus limitaciones, la teoría CC ha mostrado su utilidad bajo ciertas condiciones y para ciertas propiedades termodinámicas y de transporte, para las cuales ha sido comparada con datos teóricos,^{7,20} pero siempre su validez se ha restringido a sistemas tales que $c_{ionica} < 0.01 M$. Aun así, desde su aparición el concepto de "condensación de contraiones" ha sido aplicado al estudio de muy diversos aspectos de las soluciones polielectrolíticas,^{7,24} p. ej: propiedades de transporte, curvas de titulación, transiciones y otros. Muy posiblemente, el hecho de que la teoría CC provee expresiones analíticas cerradas para diversas propiedades, así como su parcial éxito en comparaciones con experimentos, ha influido en su amplia aceptación.

En el estado actual de conocimientos, se sabe que la teoría de Manning tiene fuertes y diversas limitantes.^{16,22} Un ejemplo de ello es que la teoría de PBL, que subyace en la CC, lleva a errores sustanciales

para condiciones prácticas de σ y γ iónica γ , más aun, se cree que puede ser incorrecta para valores de la concentración cercanos a cero.¹⁶

Pero las principales objeciones a esta teoría son:

A) Que aunque si bien es cierto que debido al campo eléctrico producido por la línea de carga los contraiones tratarán de anular este campo, esto no es de ninguna manera una "condensación", ya que los contraiones cercanos a la línea de carga tienen una estructura que determina, en forma muy importante, las propiedades del sistema. Por lo tanto, no es deseable representar los iones unicamente a través de una carga efectiva. Además, el mismo Manning²⁰ advirtió que su teoría es simplemente una extensión, para geometría cilíndrica, de la teoría de Bjerrum³⁸ de electrolitos. La teoría de Bjerrum (y por lo tanto la de Manning) es un desarrollo en cúmulos de la función de partición configuracional. En este tipo de teorías existe una fuerte dependencia del parámetro que determina el tamaño del cúmulo (en el caso de CC, el parámetro ξ) cuando el desarrollo se hace en forma aproximada. Sin embargo, esta dependencia no tiene ningun significado físico fundamental. Por lo que, la importancia que Manning atribuye al valor crítico $|z_p z_i|^{-1}$ es, probablemente, equivocada.

B) Relacionado con lo anterior, se ha encontrado que la densidad de carga electroforética (véase la sección 1.5) sobre la superficie de la macropartícula (p.ej. ADN) puede ser mucho mayor que el valor crítico propuesto por Manning.¹⁶

Adicionalmente, se ha demostrado que para cantidades como los coeficientes de actividad tanto la teoría PB como CC muestran un claro desacuerdo con los experimentos.²² Esto sugiere que en ambos

tratamientos existen deficiencias fundamentales que pudieran ser allanadas con el empleo de alguna teoría mas completa.

Por las razones expuestas, en este trabajo no haremos una comparación extensa con los resultados de la teoría CC, sino que nos limitaremos a confirmar los puntos A) y B) mencionados en el párrafo precedente. Esto es, que no existe significado especial para ningún valor del parámetro ξ .

1.5 LA ELECTROFORESIS Y LA DOBLE CAPA CILINDRICA

Para probar las teorías que describen la doble capa plana (DCP) se ha utilizado, con mucha frecuencia, la comparación con resultados de simulaciones en computadora. De esta manera es posible probar las teorías de la DC sin complicaciones debidas a diferencias en el modelo. En el caso de la doble capa cilíndrica (DCC) hasta muy recientemente se han publicado simulaciones de Montecarlo.^{36,37} Por ello en este estudio realizaremos, principalmente, comparaciones con experimentos reales, a pesar de que, en este caso, a lo mas que podemos aspirar es a una comparación cualitativa debido a que el modelo no es suficientemente realista.³⁵

En esta sección nos ocuparemos de la teoría de la electroforesis, que relaciona cantidades medibles directamente en el laboratorio con ciertas propiedades de la DC, como son el potencial electrostático promedio y/o las funciones de distribución iónica.

Los fenómenos electrocinéticos fueron descubiertos a principios del siglo diecinueve por Reuss. Desde entonces el desarrollo de investigaciones sobre esa línea ha contribuido sustancialmente a la formación de una noción mas rigurosa y completa de la naturaleza de la DC.²

Estos fenómenos están relacionados con el movimiento relativo entre una partícula cargada y un fluido en el cual se halla inmersa, debido a la presencia de un campo eléctrico externo. El propósito usual de los experimentos en electrocinética es obtener información sobre la DC, a partir de mediciones que, usualmente, involucran la movilidad

electroforética u , definida como la velocidad electroforética U por unidad de campo eléctrico aplicado $|\vec{E}|$

$$u = U/E \quad (1.5.1)$$

Entre los fenómenos electrocinéticos están la electroosmosis y la electroforesis, que pueden considerarse de alguna manera como efectos complementarios. Mientras que la electroosmosis es el movimiento de líquido a través de un medio poroso bajo la acción de un campo eléctrico externo, la electroforesis es el movimiento de partículas cargadas suspendidas en un líquido con velocidad U , bajo la influencia de dicho campo.

La ecuación mas importante en la teoría de la electroforesis (EF) es aquella que relaciona la movilidad electroforética y el potencial zeta ζ , el cual es el potencial en el plano de resbalamiento o deslizamiento entre la partícula y el líquido.^{2,60} Esta igualdad es, fundamentalmente, una relación entre cantidades experimentales y datos que caracterizan la DC.

Para entender el problema de la electroforesis, consideremos las fuerzas que actúan sobre una partícula coloidal en movimiento electroforético uniforme (ver figura 5). La fuerza \vec{k}_1 ejercida por el campo externo \vec{E} , sobre la carga Q , en la macropartícula es

$$\vec{k}_1 = Q\vec{E} \quad (1.5.2)$$

La segunda fuerza \vec{k}_2 es la fricción de Stokes,

$$\vec{k}_2 = -B\eta\vec{U} \quad (1.5.3)$$

donde η es el coeficiente de viscosidad del líquido que rodea la partícula coloidal y B es una constante que depende de la geometría de la macropartícula.

Las dos fuerzas restantes se deben a la DC. EL campo \vec{E} ejerce sobre los contraiones en exceso una fuerza que es transferida a las moléculas del solvente. El flujo resultante provoca una fuerza de retardación \vec{k}_3 , sobre la partícula coloidal (retardación electroforética). Además, en el estado estacionario, la atmósfera iónica es deformada por el campo \vec{E} . Esto causa una fuerza eléctrica \vec{k}_4 , sobre la macropartícula, que es, generalmente, una fuerza retardadora (efecto de relajación).

Los dos efectos simbolizados por \vec{k}_3 y \vec{k}_4 son los mismos que los definidos en la teoría de Debye-Hückel para la conductividad de electrolitos. En esta última teoría no se tienen errores importantes cuando los dos efectos se superponen linealmente; para partículas coloidales la relación entre \vec{k}_3 y \vec{k}_4 debe tomarse en cuenta. En este

caso, \vec{k}_3 debe ser calculada para una atmósfera asimétrica (relajación) y en la evaluación de \vec{k}_4 debe tomarse en cuenta la distribución de velocidades en el líquido, que tiene que ver directamente con la retardación.

En estado estacionario la suma de todas las fuerzas actuando sobre la macropartícula debe ser cero

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 + \vec{k}_4 = 0 \quad (1.5.4)$$

Las ecuaciones (1.5.2) a (1.5.4) pueden combinarse para dar

$$U = \frac{1}{B\eta} (QE + k_3 + k_4) \quad (1.5.5)$$

Las fuerzas \vec{k}_3 y \vec{k}_4 son funciones del potencial zeta y de otros parámetros, como son el radio de curvatura de la macropartícula y su carga, además de la concentración de iones en el electrolito; pero, de manera general, podemos decir que dependen fundamentalmente de la estructura de la DC. Por todo lo anterior, para establecer la relación entre ζ y la movilidad electroforética es necesario desarrollar una teoría que permita calcular \vec{k}_3 y \vec{k}_4 .

En 1903, Smoluchowsky dedujo la expresión⁶¹

$$u = \frac{\epsilon}{4\pi\eta} \zeta \quad (1.5.6)$$

para la movilidad electroforética, en donde ϵ es la constante dieléctrica, η es la viscosidad del medio, ambas en el bulto del líquido, y ζ es el potencial zeta. Esta ecuación es idéntica a la desarrollada previamente por Helmholtz excepto por la inclusión de la constante dieléctrica. La identidad (1.5.6) fue propuesta válida para partículas rígidas y aislantes, de cualquier forma geométrica, sujeta a las siguientes cuatro restricciones:

- 1) Que las ecuaciones usuales de la hidrodinámica para el movimiento de un fluido viscoso son válidas tanto en el bulto del líquido como dentro de la DC;
- 2) Que no hay turbulencia y que el movimiento es lo suficientemente lento para despreciar los términos de inercia ($\propto U^2$) en las ecuaciones hidrodinámicas;
- 3) Que el campo eléctrico aplicado puede superponerse simplemente al campo debido a la DC; y
- 4) Que el "grosor" de la DC (esto es, la distancia normal de la interfase al punto en que las propiedades físicas son iguales a las del bulto $\sim 1/\kappa$) es pequeño comparado con el radio de curvatura de la partícula.

El hecho de que la partícula se considere aislante en la teoría de Smoluchowsky implica que el campo externo se deforma en las inmediaciones de la partícula coloidal.

Posteriormente, Debye y Hückel discutieron la validez del resultado de Smoluchowsky y propusieron la relación

$$u = A \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (1.5.7)$$

tal que

$$A = \begin{cases} 1/6\pi & ; \quad \text{esfera} \\ 1/4\pi & ; \quad \text{cilindro paralelo} \\ & \quad \text{a } \vec{E} \end{cases} \quad (1.5.8)$$

La contradicción aparente entre las ecuaciones (1.5.6) y (1.5.7) fue resuelta por Henry,⁶² quien ante la concordancia de los resultados experimentales con el análisis de Smoluchowsky analizó las suposiciones bajo las cuales fueron derivadas ambas relaciones, y concluyó que Debye y Hückel suponen que el campo eléctrico en el sistema permanece inalterado por la presencia de la partícula. Esto puede ocurrir por dos razones:

- A) Porque la conductividad eléctrica de la partícula y el fluido sean iguales; o bien
- B) Porque el radio de curvatura de la partícula sea muy pequeña con respecto a la extensión de la DC ($1/\kappa$).

La segunda razón es factible para soluciones iónicas pero no lo es, en general, para partículas coloidales.

Henry extendió el análisis del problema tomando en cuenta el efecto de conductividades arbitrariamente diferentes y las tres primeras suposiciones de Smoluchowsky, y obtuvo la siguiente expresión para la movilidad electroforética de una partícula esférica

$$u = \frac{\epsilon}{6\pi\eta} \left\{ 5(1+\delta) + 3\delta R^3 \left(5R^2 \int_0^R \frac{\psi}{r^6} dr - 2 \int_0^R \frac{\psi}{r^4} dr \right) \right\} \quad (1.5.9)$$

donde R es el radio de la esfera, $\psi^{(0)}$ es el potencial electrostático promedio y δ es una función de las conductividades específicas γ_e y γ_l de la esfera y el líquido, respectivamente, dada por

$$\delta = (\gamma_l - \gamma_e) / (2\gamma_l + \gamma_e) \quad (1.5.10)$$

La evaluación de las integrales incluidas en (1.5.9) requiere el conocimiento del potencial electrostático promedio en el fluido, y es aquí donde la electroforesis se relaciona con las teorías mecánico-estadísticas para la DC.

En la expresión anterior se usó la identidad

$$\zeta = \psi(R) \quad (1.5.11)$$

es decir se ha considerado que el potencial ζ es el mismo que el potencial electrostático promedio sobre la superficie de la partícula. Este punto será motivo de amplia discusión al final de esta sección

Hay dos casos en los cuales no es necesario conocer $\psi(r)$. El primero es cuando las conductividades son iguales para el líquido y la partícula; tenemos entonces que $\delta = 0$, por lo que podemos reducir la ecuación (1.5.9) a

$$u = \frac{\epsilon}{6\pi\eta} \zeta \quad (1.5.12)$$

Esta igualdad, que es el resultado de Debye y Hückel, es válida independientemente del grosor de la DC.

El otro caso es cuando suponemos válida la última condición de Smoluchowsky, esto es, que existe una distancia d , pequeña comparada con R , para la cual el valor de $\psi(r)$ es despreciable para distancias que cumplen $r > R + d$. Lo anterior es equivalente a $\kappa R \gg 1$.

Dado lo anterior se obtiene que

$$u = \frac{\epsilon}{6\pi\eta} (1 + \delta) \zeta \quad (1.5.13)$$

Ademas, para una esfera aislante $\delta = 1/2$, y

$$u = \frac{\epsilon}{4\pi\eta} \zeta \quad (1.5.14)$$

en concordancia con Smoluchowsky.

Por otra parte, Henry realizó las integrales en (1.5.9) utilizando el potencial electrostático promedio proveniente de la teoria de PBL, para obtener

$$u = \frac{\epsilon}{6\pi\eta} \zeta f_1(\kappa R) \quad (1.5.15)$$

El producto adimensional (κR) es un criterio para comparar el radio de curvatura de la partícula y el grosor de la DC.

La relación (1.5.15) es una forma general para partículas de diferente geometría y el factor $f_1(\kappa R)$ es una función del tamaño, forma y orientación de la partícula. Para una esfera en el límite $\kappa R \rightarrow \infty$, $f_1(\kappa R) = 3/2$ y el resultado general de Henry se reduce al de Smoluchowsky. Cuando $\kappa R \rightarrow 0$, $f_1(\kappa R) = 1$ obteniéndose la ecuación de Debye-Hückel (véase la figura 6).

En todos los trabajos que se han mencionado hasta el momento (Smoluchowsky, Debye-Hückel y Henry) se ha despreciado el efecto de relajación.³⁵ Esto se debe a que, no obstante su importancia, la inclusión en la teoría de este efecto implica cierta complicación matemática de los cálculos.

Henry estudió también la electroforesis de partículas cilíndricas, considerando el efecto de la orientación del cilindro con respecto al

campo eléctrico externo \vec{E} . Como en el movimiento de una esfera, tomó válidas las tres primeras suposiciones de Smoluchowsky, despreció la relajación y consideró la cantidad δ' como arbitraria, en donde

$$\delta' = (\kappa_1 - \kappa_2) / (\kappa_1 + \kappa_2) \quad (1.5.16)$$

Para el caso de un cilindro infinito colocado transversalmente Henry obtiene

$$u_{\perp} = \frac{\epsilon}{8\pi\eta} \left\{ \mathcal{S} + \frac{\delta R^2}{2} \int_0^R dr \nabla^2 \psi(r) \left[\frac{R^2}{r^3} - \frac{1}{r} \right] \right\} \quad (1.5.17)$$

Nuevamente, si las conductividades κ_1 y κ_2 son iguales se obtiene $\delta' = 0$ y

$$u_{\perp} = \frac{\epsilon \mathcal{S}}{8\pi\eta} \quad (1.5.18)$$

que es el resultado de Debye-Hückel (véase la ecuación 1.5.7), sin importar el valor de $1/\kappa$.

Usando la cuarta suposición de Smoluchowsky ($\kappa R \gg 1$)

$$u_{\perp} = \frac{\epsilon \mathcal{S}}{8\pi\eta} (1 + \delta') \quad (1.5.19)$$

Y para un cilindro aislante ($\delta' = 1$)

$$u_{\perp} = \frac{\epsilon \mathcal{S}}{4\pi\eta} \quad (1.5.20)$$

Para la movilidad de un cilindro en posición paralela al campo externo se encuentra que

$$u_{||} = \frac{\epsilon}{4\pi\eta} \zeta \quad (1.5.21)$$

Ha sido demostrado que, bajo las cuatro suposiciones dichas, la ecuación de Smoluchowsky es válida para superficies no conductoras y rígidas, sin importar su forma. Esto se comprueba en el caso de partículas cilíndricas y esféricas (ecuaciones 1.5.14, 1.5.20 y 1.5.21). Por otra parte, la evidencia experimental a favor de esta teoría es grande,⁶² en relación a la de Debye-Hückel.

Como se mencionó, la orientación de la partícula en movimiento con respecto a \vec{E} modifica la relación ζ vs. u . Entonces, la aplicación de los resultados para u_{\perp} y $u_{||}$ al caso de un cilindro orientado al azar no puede ser directa. Keizer et al.⁶³ establecieron la siguiente relación para la movilidad electroforética promedio de un cilindro orientado al azar, despreciando el efecto de relajación

$$\langle u \rangle = \frac{1}{3} u_{||} + \frac{2}{3} u_{\perp} \quad (1.5.22)$$

Existen fuertes argumentos teóricos,¹⁴ apoyados por evidencia experimental, en el sentido de que en la electroforesis de partículas metálicas estas pueden tratarse como aislantes sin ningún problema.^{35,62} Por ello, en este estudio el cilindro cargado será considerado aislante.

Diversos autores han estudiado el efecto de relajación en electroforesis, y en el caso de la esfera y el cilindro se han obtenido

expresiones que corrigen las ecuaciones de Henry. No obstante su importancia, la relajación puede despreciarse en los siguientes casos:³⁵ (a) para valores bajos de ζ (independientemente del valor de κR), (b) para $\kappa R \ll 1$ (para valores arbitrarios de ζ), y (c) para $\kappa R \gg 1$ (ζ arbitrario). Si se cumple alguna de las condiciones anteriores recobramos las ecuaciones dadas por Henry. Para valores intermedios de κR (~ 5) el efecto de relajación puede ser importante, incrementándose con el valor de ζ , pero hasta el momento la magnitud del efecto permanece incierta. Realizar un estudio relacionado pudiera ser una extensión de esta tesis.

Recordemos ahora que para calcular la movilidad electroforética se necesita una descripción de la DC. En los trabajos que se han referido se han empleado las teorías de PB³⁵ ó PBL⁶² para obtener la relación ζ vs. u . Nosotros partiremos de las ecuaciones (1.5.17) y (1.5.21), y conjuntamente con el potencial electrostático promedio de HNC/MSA y PB, obtendremos u .

El estudio de la electroforesis no está completo con la consideración de la relajación, existen otros detalles en el modelo empleado que pueden modificarse para intentar una descripción mas realista del fenómeno. Entre estos están:^{4,35} el efecto viscoeléctrico,^{64,65} la variación de la constante dieléctrica tanto de la partícula como en el fluido,¹⁹ el movimiento browniano de la partícula, la conductividad superficial, la no rigidez del cilindro y la dependencia de u en E .

Hasta el momento existe evidencia tanto teórica como experimental que indica que todos los efectos mencionados son poco importantes y, en

todo caso, por la naturaleza aproximada del modelo y el estado de las teorías de electroforesis debe conservarse en mente que los resultados de estas son solamente cualitativos.

Como parte final de esta sección queremos mencionar un problema fundamental en la electroforesis: el problema de la diferencia entre el potencial ζ y el potencial Ψ_δ ,⁶⁰ que es el potencial electrostático promedio en la distancia de máximo acercamiento de los iones a la superficie de la macropartícula cargada. Esta distancia determina lo que se conoce como plano externo de Helmholtz para la capa de Stern (el subíndice δ en Ψ_δ no está relacionado con las constantes δ y δ' empleadas en esta sección. Véase la sección 1.1).

Ya se mencionó que ζ es el valor del potencial electrostático sobre el plano de deslizamiento; y Ψ_δ es el potencial electrostático promedio en el plano que limita a las moléculas de fluido absorbidas y firmemente unidas a la partícula en movimiento. Es decir, ζ es interpretado como el potencial en la superficie límite entre la capa de fluido que "moja" a la fase sólida, y que se mueve tangencialmente a ella, y el bulbo del fluido. Y Ψ_δ está asignado a la frontera que divide la capa de Stern de la DC difusa.

Podemos enunciar el problema de la diferencia entre ζ y Ψ_δ de la manera siguiente: La relación entre ζ y Ψ_δ depende del grosor de la capa de fluido que moja a la superficie cargada (incluida la capa de Stern).

Durante mucho tiempo el problema ha sido motivo de amplia discusión, siendo que la mayoría de investigadores han considerado que estos potenciales son iguales. Diversos estudios, realizados por

Lyklema, Van de Hul y otros,^{60,66} sugieren que, dentro del error experimental, que estos potenciales coinciden aproximadamente.

Podemos resumir esta sección estableciendo que, para realizar un estudio semicuantitativo de los valores de la movilidad electroforética usando las teorías de HNC/MSA y PB para la descripción de la DCC, emplearemos las ecs. (1.5.17) y (1.5.21) debidas a Henry. Tomaremos en cuenta el promedio para las orientaciones (ecuación 1.5.22) y se hará la identificación $\int = \Psi (r = R + a/2)$. Nótese que esto significa sustituir la equivalencia $\int = \Psi (R)$ por $\int = \Psi (R + a/2)$ en todas las ecuaciones de esta sección, es decir, se considera que el plano de deslizamiento coincide con el plano de Helmholtz y no con la superficie del cilindro.

2 ECUACIONES HNC/MSA PARA LA DOBLE CAPA CILINDRICA (DCC)

Y SU SOLUCION NUMERICA

2.1 EL MODELO FISICO

El desarrollo de una teoría para la DC tiene dos aspectos fundamentales. Uno es el del modelo físico (comúnmente representado por el Hamiltoniano) utilizado para representar el sistema, y el otro es la aproximación mecánico-estadística usada para calcular las propiedades del modelo. En esta sección nos ocuparemos de la descripción del modelo empleado en este estudio y dejaremos la cuestión de la aproximación para las secciones siguientes.

Existen diferencias importantes entre moléculas polielectrolíticas y electrodos metálicos. Aún entre proteínas cilíndricas, p. ej. ADN y colágeno, existen diferencias significativas (véase la sección 1.1). Como resultado de lo anterior, es difícil establecer para tales sistemas un modelo a la vez simple y realista. Consecuentemente, debemos conformarnos con una representación poco detallada de la realidad.

El modelo más sencillo que podría proponerse para la DCC sería considerar, por una parte, el solvente del electrolito como un medio infinito y uniforme, de constante dieléctrica ϵ , en donde se encuentran las especies iónicas del electrolito, representadas por esferas duras, con carga puntual localizada en sus centros y constante dieléctrica idéntica al solvente. El modelo anterior recibe el nombre de Modelo Primitivo para soluciones electrolíticas (MP)^{5,39,40}. Si el diámetro iónico es igual para todas las especies iónicas se llama Modelo

Primitivo Restringido (MPR). El caso especial del MPR en que el diámetro iónico es igual a cero fue estudiado, primeramente, por Debye y Hückel.⁵

En cuanto a las macropartículas en solución (polielectrolitos, electrodos o proteínas cilíndricas), podemos suponerlos como cilindros duros e infinitos con carga superficial uniforme σ y de constante dieléctrica igual a la del solvente.

Finalmente, asumimos que la concentración de macropartículas es suficientemente baja para despreciar las interacciones entre ellas (de hecho se considera un solo cilindro infinito en contacto con el electrolito).

Hemos establecido el modelo que emplearemos en este estudio para representar la DCC (cilindro duro + MPR). El caso particular en que los iones alrededor del cilindro son considerados como puntuales ha sido estudiado ampliamente mediante las teorías de PB, PBL y sus extensiones (véase la sección 1.3).

Es claro que existen diversas formas de mejorar el modelo que hemos escogido, y que de ahora en adelante será denominado como Modelo Simple (MS). Entre las posibles mejoras están: longitud finita del cilindro, carga superficial σ discreta, constantes dieléctricas diferentes para el cilindro, iones y solvente, tamaño diferente de los iones, estructura en el solvente, etc.

No obstante, existen razones que fundamentan la elección del MS para nuestro trabajo. Primeramente, permite la solución de las ecuaciones HNC/MSA para el sistema en forma relativamente directa. Con respecto al modelo, parece ser que para partículas muy prolatas y fuertemente cargadas los efectos de tamaño del cilindro y σ discreta son

poco importantes,^{15,41} especialmente para el cálculo de movilidades electroforéticas.¹⁵ Aunque una constante dieléctrica diferente entre el cilindro, iones y solvente permite considerar fuerzas imagen en el sistema, los estudios realizados para la DCP indican que los efectos son poco significativos.⁴²⁻⁴⁴ Adicionalmente, las movilidades electroforéticas parecen ser independientes de la constante dieléctrica de la macromolécula.^{14,35,43}

Por las razones anteriores no se consideran las correcciones debidas a carga discreta, longitud finita del cilindro y cargas imagenes en el cilindro.

Por otra parte, el efecto de tamaño diferente en los iones ha sido estudiado en sistemas similares encontrandose que esta corrección es importante,^{9,27,40,45-49} aunque no será considerado en este estudio.

La consideración de una representación mas realista del solvente ha demostrado ser extremadamente útil en estudios de DCP.^{50,51} El modelo de fluido dipolar de esferas duras para el solvente ha permitido reproducir con éxito datos experimentales para la interfase electrodo-electrolito.^{52,53} Por lo anterior, esta corrección al modelo del solvente, conjuntamente a la de diferente tamaño de los iones, son las que deberían tomarse en cuenta, en primer lugar, para una extensión del presente trabajo.

En resumen, usaremos el MS por su accesibilidad y porque, no obstante su simplicidad, conserva muchas características fundamentales del sistema a representar.

2.2 EL METODO DIRECTO

Una vez que se ha especificado el modelo para la DCC, el paso siguiente es establecer una teoría mecánico-estadística para las propiedades del sistema. Mas específicamente, lo anterior significa obtener las funciones de distribución de las especies iónicas alrededor del cilindro cargado.

No obstante el éxito inicial de teorías tipo PB y demás extensiones en el estudio de la doble capa, en años recientes el formalismo de ecuaciones integrales para las funciones de distribución ha representado un enfoque alternativo, moderno y muy promisorio por sus resultados, tanto para electrolitos puros^{54,26} como para la doble capa.^{40,46,55-59}

La aplicación del formalismo de ecuaciones integrales a la DC se ha basado esencialmente en la generalización de teorías ya existentes para electrolitos puros. Diversos caminos se han utilizado para construir ecuaciones de DC a partir de dichas teorías, entre ellos están el Método de Primeros Principios (MPP) y el Método Asintótico (MA).⁵⁶ En 1982, M. Lozada desarrolló un formalismo simple y general, denominado Método Directo (MD),⁵⁶⁻⁵⁸ con el cual obtuvo ecuaciones integrales para la DCP.

El MD es equivalente a los otros métodos de derivación (MPP y MA) para geometría plana, pero, a diferencia de estos, su generalidad y sencillez permite aplicarlo directamente para derivar teorías de doble capa con geometría diversa.

El MD se basa en el hecho de que en las teorías de electrolitos no existen restricciones en la forma de las partículas presentes en el sistema o en el tipo de interacción entre ellas.

En este método, el sistema en estudio se define como un fluido formado por N partículas cargadas de n especies. El potencial de interacción del sistema está dado, entonces, por

$$U_N = \sum_{i < j}^N U_{ij} \quad (2.2.1)$$

donde U_{ij} es el potencial de interacción entre las partículas i y j . Formalmente, con el potencial anterior, cualquier teoría de electrolitos puede ser utilizada para derivar las ecuaciones de DC (p. ej. HNC). Entonces, tomamos las ecuaciones finales de cualquier teoría de electrolitos y asumimos que una de las especies de nuestro sistema (digamos la especie m) consiste en partículas cargadas con determinada geometría, a las cuales asociaremos la doble capa eléctrica. A continuación, obtenemos las ecuaciones de doble capa para la geometría considerada tomando el límite de concentración cero para la especie m .

Utilizando el MD, Lozada obtuvo, recientemente,⁵⁷ las ecuaciones de HNC para la DCC, que son la base sobre la que descansa este trabajo. En la sección siguiente se presenta la derivación de las ecuaciones de HNC/MSA para la DCC usando el MD, en la forma adecuada para su solución numérica.

2.3 DERIVACION DE LAS ECUACIONES HNC/MSA PARA LA DCC

En esta sección se derivan las ecuaciones HNC/MSA para las funciones de distribución de un electrolito con n especies iónicas en contacto con un cilindro cargado utilizando el Método Directo (MD).⁵⁷

Para un sistema multicomponente de $n+1$ especies las ecuaciones HNC son⁵

$$g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_{12}) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha\gamma}(\vec{r}_{12}) + \sum_{m=1}^{n+1} \rho_m \int h_{\alpha m}(\vec{r}_{13}) c_{m\delta}(\vec{r}_{23}) dv_3 \right\} \quad (2.3.1)$$

donde \vec{r}_{ij} representa la distancia entre las partículas i y j , $g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_{12}) = h_{\alpha\gamma}(\vec{r}_{12}) + 1$ es la función de distribución radial de las partículas 1 y 2 de las especies α y γ (respectivamente), $c_{m\delta}(\vec{r}_{23})$ es la función de correlación directa de las partículas 2 y 3 de las especies m y δ , ρ_m es la densidad numérica (número de partículas por unidad de volumen) de la especie m , $U_{\alpha\gamma}(\vec{r}_{12})$ es el potencial de interacción directa y $\beta = 1/k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Haciendo uso del MD, suponemos que la especie α corresponde a UN cilindro cargado ($\rho_\alpha = 0$), impenetrable e infinitamente largo, de radio R y todas las demás n especies corresponden a los iones del electrolito. La ecuación (2.3.1) se convierte en

$$g_{\alpha\gamma}(x) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha\gamma}(x) + \sum_{m=1}^n \rho_m \int h_{\alpha m}(t) c_{m\delta}(s) dv_3 \right\} \quad (2.3.2)$$

donde s es la magnitud de la distancia radial entre los iones 2 y 3, x y t son las magnitudes de las distancias perpendiculares de los centros de las iones 2 y 3 (respectivamente) al eje de simetría del cilindro (partícula 1), dv_3 está dado en coordenadas cilíndricas y se ha sustituido la letra c (cilindro) en el subíndice de la ecuación (2.3.1). La geometría del sistema se muestra en la figura 7.

Las especies iónicas son modeladas como esferas impenetrables con carga eléctrica localizada en su centro, todas con el mismo diámetro a . Suponemos que las funciones de correlación directa entre iones $c_{m\gamma}(s)$ están dadas por la teoría MSA^{67,68}

$$c_{m\gamma}(s) = C_3(s) + z_m z_\gamma c_d^{sr}(s) - \frac{\beta e^2 z_m z_\gamma}{\epsilon s} \quad ; s \geq 0 \quad (2.3.3)$$

(En general, z_i es la valencia de la especie i)

con

$$s C_3(s) = -c_1 s - 6\eta c_2 s^2 - \frac{1}{2} \eta c_3 s^4 \quad (2.3.4a)$$

$$s C_d^{sr}(s) = \frac{e^2 \beta}{\epsilon} \left\{ 1 - \frac{2\Gamma s}{(1+\Gamma a)} + \frac{\Gamma^2 s^2}{(1+\Gamma a)^2} \right\} \quad (2.3.4b)$$

para $s < a$ y $c_5(s) = c_d^{sr}(s) = 0$ para $s > a$,

donde

$$\eta = \frac{\pi a^3}{6} \sum_{m=1}^n \rho_m \quad (2.3.5a)$$

$$C_1 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \quad (2.3.5b)$$

$$C_2 = -\frac{(1+\eta/2)^2}{a(1-\eta)^4} \quad (2.3.5c)$$

$$C_3 = \frac{1}{a^3} C_1 \quad (2.3.5d)$$

$$\Gamma a = \frac{1}{2} (-1 + \sqrt{1+2\eta a}) \quad (2.3.5e)$$

y

$$k^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon} \sum_{m=1}^n \rho_m z_m^2 \quad (2.3.5f)$$

Las ecuaciones de HNC/MSA pueden escribirse entonces de la siguiente manera

$$g_{c_r}(x) = \exp\left\{ \frac{4\pi e \beta z_r \sigma R}{\epsilon} \ln(x) - \beta e z_r B + \int C_s(s) \rho_{cs}(t) dv_3 + z_r \int C_d^r(s) \rho_d(t) dv_3 - z_r \frac{\beta e^2}{\epsilon} \int \frac{\rho_d(t)}{s} dv_3 \right\} \quad (2.3.6)$$

en las cuales se han usado las siguientes definiciones

$$\rho_{cs}(t) = \sum_{m=1}^n \rho_m h_{cm}(t) \quad (2.3.7a)$$

$$\rho_{cd}(t) = \sum_{m=1}^n z_m \rho_m h_{cm}(t) \quad (2.3.7b)$$

Las funciones $\rho_{cs}(t)$ y $\rho_{cd}(t)$ cumplen las siguientes propiedades para $t < (R + a/2)$

$$\rho_{cs}(t) = - \sum_{m=1}^n \rho_m \quad (2.3.8a)$$

$$\rho_{cd}(t) = 0 \quad (2.3.8b)$$

Además, se ha sustituido el potencial electrostático de interacción directa $U_{c\gamma}(x)$ entre el ion y el cilindro (ver Apéndice IIA).

Para la solución numérica de las ecuaciones (2.3.6) se utilizó una expresión alterna de $g_{c\gamma}(x)$ en términos de ψ_0 , que es el potencial electrostático promedio sobre la superficie del cilindro $\psi_0 = \psi(R)$.

En coordenadas cilíndricas se tiene que

$$s^2 = z^2 + x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi \quad (2.3.9)$$

Substituyendo en las ecuaciones (2.3.6) las dos expresiones siguientes (ver Apéndice IIB)

$$\psi_0 = \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_R^\infty \ln\left(\frac{R}{t}\right) \rho_{cd}(t) t dt \quad (2.3.10)$$

$$\sigma R = -e \int_R^\infty \rho_{cd}(t) t dt \quad (2.3.11)$$

y realizando las integrales en z y ϕ del término que contiene el factor $(1/s)$, obtenemos (ver Apéndice IIC)

$$g_{cr}(x) = \exp\{-ez_y \beta \psi_0 + \int C_s(s) \rho_{cs}(t) dv_3 + z_y \int C_d^r(s) \rho_{cd}(t) dv_3 + z_y \int f(x,t) \rho_{cd}(t) dv_3\} \quad (2.3.12a)$$

con

$$f(x,t) = \frac{2\pi\beta e^2}{c} t \ln \left[\frac{R^2(x^2+t^2+|x^2-t^2|)}{2x^2t^2} \right] \quad (2.3.12b)$$

Para escribir la expresión (2.3.12a) se ha considerado que las constantes provenientes del potencial electrostático $U_{cy}(x)$ y de la integral cuyo argumento es $\rho_{cd}(t)/s$ sean tales que $g_{cd}(x) \rightarrow 1$ cuando $x \rightarrow \infty$ (ver Apéndice IID).

Después de realizar las integrales en las variables z y ϕ de los términos restantes que contienen las funciones $\rho_{cs}(t)$ y $\rho_{cd}(t)$ en (2.3.12a) queda finalmente (ver Apéndice IIC)

$$g_{cr}(x) = \exp\left\{-ez_y \beta \psi_0 + \int_{R+V_2}^{\infty} K_s(x,t) \rho_{cs}(t) dt + z_y \int_{R+V_2}^{\infty} L(x,t) \rho_{cd}(t) dt + p A(x)\right\} \quad (2.3.13)$$

en donde

$$K_s(x,t) = -4t \int_0^{\phi_0} [c_1 J_0 + \epsilon \eta c_2 J_1 + \frac{\eta c_3}{2} J_2] d\phi \quad (2.3.14)$$

para $|x-t| < a$ y $K_s(x,t) = 0$ para $|x-t| > a$, y

$L(x,t) = f(x,t) + K_d(x,t)$, con

$$K_d(x,t) = \frac{4e^2 \rho t}{\epsilon} \int_0^{\phi_0} \left[-J_2 - \frac{2\Gamma J_0}{(1+\Gamma a)} + \frac{\Gamma^2 J_1}{(1+\Gamma a)^2} \right] d\phi \quad (2.3.15)$$

para $|x-t| < a$ y $K_d(x,t) = 0$ para $|x-t| > a$, y

$$A(x) = - \int_0^{R+a/2} K_s(x,t) dt \quad (2.3.16)$$

para $(R + a/2) < x < (R + 3a/2)$. En las ecuaciones anteriores se han tomado en cuenta las siguientes definiciones

$$\rho = \sum_{m=1}^n \rho_m \quad (2.3.17a)$$

$$\phi_0 = \arccos \left[\frac{x^2 + t^2 - a^2}{2xt} \right] \quad (2.3.17b)$$

$$s_0^2 = x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi \quad (2.3.17c)$$

$$z_0^2 = a^2 - s_0^2 \quad (2.3.17d)$$

y

$$J_0 = z_0 \quad (2.3.18a)$$

$$J_1 = \frac{1}{2} a z_0 + \frac{1}{2} s_0^2 J_2 \quad (2.3.18b)$$

$$J_2 = \ln \left(\frac{a+z_0}{s_0} \right) \quad (2.3.18c)$$

$$J_3 = \frac{1}{4} a \left(a^2 + \frac{3}{2} s_0^2 \right) z_0 + \frac{3}{8} s_0^4 J_2 \quad (2.3.18d)$$

LAS ECUACIONES (2.3.13), JUNTO CON TODAS LAS DEFINICIONES NECESARIAS (2.3.14 - 2.3.18d), ESTABLECEN LAS ECUACIONES HNC/MSA PARA LA DCC QUE FUERON RESUELTAS NUMERICAMENTE PARA UN ELECTROLITO SIMETRICO (EN LOS CASOS 1:1 Y 2:2).

En el caso en que los iones del electrolito se consideren como puntuales ($a = 0$), se tiene que $K_3(x,t) = K_4(x,t) = 0$ para toda x y t (véanse las condiciones para x y t en las ecuaciones 2.3.14 y 2.3.15). Entonces (2.3.13) se convierte en

$$g_{c\alpha}(x) = \exp \left\{ -e z_\alpha \beta \psi_0 + z_\alpha \int_{R+a/2}^{\infty} f(\alpha,t) \rho_{cd}(t) dt \right\} \quad (2.3.19)$$

Puede demostrarse que la expresión anterior es la forma integral de la ecuación PB no linealizada para el caso cilíndrico, descrita en la sección 1.4. Es importante mencionar que, por primera vez en la literatura sobre el tema, se presenta la ecuación PB para la DCC en la forma de una ecuación integral.

De igual manera a lo anterior, las ecuaciones (2.3.13) se reducen, en el límite $R \rightarrow \infty$, a las ecuaciones HNC/MSA para la DCP (ver el Apéndice IID). Estos dos límites demuestran la consistencia de las ecuaciones HNC/MSA para la DCC.

Como parte de este trabajo también se resolvieron numéricamente las ecuaciones integrales de PB y se obtuvieron las soluciones a las ecuaciones PBL y HNC/MSA para la DCP, en el caso de un electrolito simétrico (1:1 y 2:2), con el propósito de comparar sus predicciones con las de (2.3.13).

2.4 SOLUCION NUMERICA DE LAS ECUACIONES

La solución de las ecuaciones HNC/MSA (ecuación 2.3.13) y Poisson-Boltzmann no lineal para la DCC (2.3.19) se realizó en forma numérica mediante cálculos de computadora. Se resolvieron las ecuaciones para el caso de un cilindro, generalmente a potencial constante, inmerso en un electrolito con dos componentes iónicos de cargas contrarias e igual valencia (electrolito simétrico). Para este sistema se tienen dos ecuaciones integrales, una para cada una de las funciones $g_{c+}(x)$ y $g_{c-}(x)$.

Al resolver PB y HNC/MSA se utilizaron programas de computadora diferentes, porque en este último caso las ecuaciones integrales están acopladas, a diferencia de la teoría de PB para la cual se cumple la siguiente relación

$$g_{c+}(x) g_{c-}(x) = 1 \quad (2.4.1)$$

Por lo anterior, la solución de PB es más rápida pues se reduce al problema de una sola ecuación integral.

Los dos programas emplean un método iterativo de solución numérica, bien conocido y utilizado, ampliamente, en estudios de la DCP^{40,69}. El método es el siguiente:

Se escogen funciones de prueba o adivinanzas: $g_{c+}^{(1)}(x)$ y $g_{c-}^{(1)}(x)$, que se espera estén "cerca" de la solución de acuerdo a criterios físicos. En nuestro estudio, se utilizaron diversas fuentes para $g_{c\pm}(x)$. Tanto para PB como para HNC/MSA, se obtuvieron adivinanzas a partir de la solución analítica a la ecuación PB lineal (sección 1.3), y en el caso

de R grande, se empleó la teoría de Gouy-Chapman para la DCP. Las funciones de prueba así generadas resultaron buenas para valores bajos de ψ_0 y β_2 ($\psi_0 \leq 50 \text{ mV}$ y $\beta_2 \leq 0.1 \text{ M}$). Para valores mayores de ψ_0 , el procedimiento fue correr los programas para un potencial superficial bajo durante 100-300 iteraciones usando las funciones de prueba descritas, incrementar este valor por 10-60 mV, y empezar una nueva corrida con el resultado del potencial anterior. El procedimiento anterior se repite hasta obtener la solución para el ψ_0 que se desea.

En algunos casos, fue útil resolver primero PB, para cierto ψ_0 , y utilizar la solución como adivinanza inicial para HNC/MSA.

El método iterativo principia introduciendo las funciones $g_{c+}(x)$ y $g_{c-}(x)$ en el lado derecho de las ecuaciones integrales, se realizan numéricamente todas las operaciones (integraciones) y se obtienen las nuevas funciones $g_{c+}^{f^{(1)}}(x)$ y $g_{c-}^{f^{(1)}}(x)$ como resultado. A partir de $g_{c+}^{f^{(1)}}(x)$ y $g_{c-}^{f^{(1)}}(x)$ definimos una nueva adivinanza de la siguiente manera

$$g_{c\gamma}^{i^{(2)}}(x) = \lambda_{\gamma}^{(1)}(x) g_{c\delta}^{f^{(1)}}(x) + [1 - \lambda_{\gamma}^{(1)}(x)] g_{c\gamma}^{i^{(1)}}(x) \quad (2.4.2)$$

donde $\lambda_{\gamma}^{(1)}(x)$ es una función de peso que toma valores entre 0 y 1.

El proceso se repite sustituyendo las nuevas funciones $g_{c\gamma}^{i^{(2)}}(x)$ en las ecuaciones integrales para generar $g_{c\gamma}^{f^{(2)}}(x)$. El método continúa y después de la n -ésima iteración se tiene

$$g_{c\gamma}^{i^{(n+1)}}(x) = \lambda_{\gamma}^{(n)}(x) g_{c\delta}^{f^{(n)}}(x) + [1 - \lambda_{\gamma}^{(n)}(x)] g_{c\gamma}^{i^{(n)}}(x) \quad (2.4.3)$$

La proceso iterativo converge cuando

$$g_{c\gamma}^{i^{(n)}}(x) \cong g_{c\delta}^{f^{(n)}}(x) \quad (2.4.4)$$

En nuestro caso, el criterio de convergencia usado fue

$$\int_0^{r_{\max}} (g_{cR}^{i(n)}(u) - g_{cR}^{i(n-1)}(u))^2 du < \Delta_Y \quad (2.4.5)$$

en donde, la variable $u = (2(x - R) / a)$ es una distancia reducida con el radio de los iones.

El valor de Δ_Y utilizado en los cálculos fue de 10^{-10} , lo que aseguró que, en todos los resultados, la concordancia entre $g_{cY}^{i(n)}(x)$ y $g_{cY}^{i(n-1)}(x)$ al finalizar la iteración fuera de 99.9 % ó más, en todo el intervalo de integración.

En cuanto a $\lambda_Y^{(n)}(x)$, se observa que la técnica iterativa, frecuentemente, se vuelve inestable a menos que se usen valores suficientemente pequeños para la función de peso. En gran parte de nuestro trabajo fue suficiente considerar las funciones $\lambda_+^{(n)}(x)$ y $\lambda_-^{(n)}(x)$ como constantes para asegurar la convergencia de la técnica. Con el propósito de reducir el tiempo de cómputo, en algunos casos, se utilizó un método combinado para evaluar $\lambda_Y^{(n)}(x)$. El método consistió en usar una técnica de optimización local para las funciones de peso durante cierto número de iteraciones para acelerar la convergencia y posteriormente, cuando el proceso ha avanzado, reconsiderar las funciones $\lambda_Y^{(n)}(x)$ como constantes. En casi cualquier caso, la solución numérica nunca requirió más de 3000 iteraciones.

Desde el punto de vista operacional, y dado que $p_{cD}(x)$, $p_{cS}(x)$ y $g_{cY}(x)$ son cero cuando $x \rightarrow \infty$, al realizar cualquier integral numérica

se tomó como límite superior de integración el punto $x = r_{\max}$ (véase la ecuación 2.4.5), a partir del cual se consideró que $g_{c\gamma}(x)$ era igual a 1 y que, por lo tanto, no hay contribución al integrar mas allá de este límite. El valor utilizado para r_{\max} debe ser determinado por la experiencia en la evaluación de las integrales y depende de que tan rápido las funciones de distribución tienden a 1. En general, a mayor densidad, valencia y potencial superficial, el valor de r_{\max} es menor.

Las integrales de los kernels $K_d(x,t)$ y $K_s(x,t)$ en la variable ϕ se evaluaron usando un método gaussiano de integración. Para el kernel $K_d(x,t)$ existe cierta divergencia para $\phi = 0$, que puede evitarse mediante una integración por partes (Apéndice IIE).

En cuanto a las integrales en la variable t de las ecuaciones (2.3.13) y (2.3.19), estas se realizaron mediante la regla de Simpson. Para ahorrar tiempo y memoria de cómputo con este método numerico, se partió el intervalo de integración en varias regiones. Para distancias cercanas a la superficie del cilindro se tomo un mayor número de puntos para evaluar $g_{c\gamma}(x)$, ya que las funciones de distribución tienen mas estructura en esta región. La subdivisión de las regiones restantes fue decreciendo en el número de puntos tomados conforme la distribución de los iones tiende a ser uniforme pero, en todas las corridas, el número total de puntos empleados fue constante (131 puntos).

Por último, para obtener resultados a densidad de carga σ fija, el procedimiento empleado se basó en el hecho de que la densidad σ no es muy sensible al parámetro de convergencia, es decir, que el valor de σ no cambia mucho para $\Delta_\gamma < 10^{-6}$. Así, se corrieron los programas

con $\Delta_y = 10^{-6}$, para varios potenciales que tuvieran σ cercanas a la deseada y , después de una interpolación sencilla, se obtenía la densidad de carga σ deseada con gran precisión ($\Delta_y = 10^{-10}$).

3 RESULTADOS

3.1 RESULTADOS GENERALES

Se realizaron cálculos para soluciones de electrolitos 1:1 y 2:2 con diversos valores del radio iónico, la concentración del electrolito, radio del cilindro y potencial en la superficie del cilindro (o densidad de carga). En todos los resultados $\epsilon = 78.5$ y $T = 298^\circ\text{K}$.

Como se mencionó en la sección 1.5, es común asociar el valor del potencial electrostático promedio en la distancia de máximo acercamiento ($r = (R + a/2)$) con el potencial zeta ζ de experimentos electroforéticos.^{35,60,64} Entonces, a partir de aquí ζ es definido como $\psi(R + a/2)$. Usando las relaciones que se incluyen en el capítulo 2 o en el Apéndice IIB, es fácil obtener la siguiente relación entre ζ , el potencial superficial $\psi_0 = \psi(R)$ y la densidad de carga σ

$$\psi_0 = \zeta + \frac{4\pi\sigma R}{\epsilon} \ln\left(\frac{R+a/2}{R}\right) \quad (3.1.1)$$

Entonces, dado el valor de ψ_0 (o la densidad de carga σ) como condición inicial, y una vez que se ha obtenido σ a través de la solución numérica de las ecuaciones integrales, se conocerá σ (o el potencial) mediante la ecuación (3.1.1). En la mayor parte de los cálculos reportados en este trabajo se dió ψ_0 como condición inicial, aunque en algunos casos, por conveniencia, se proporcionó σ .

En la teoría de polielectrolitos es frecuentemente usado el parámetro de carga lineal ξ (véase la sección 1.4) en lugar de la densidad de carga σ . Esas dos cantidades están relacionadas por

$$\sigma = \frac{\epsilon \xi}{2\pi\epsilon R b} \quad (3.1.2)$$

tal que

$$\xi = \frac{e^2 \beta}{\epsilon b} \quad (3.1.3)$$

donde b es la distancia promedio entre cargas contiguas en la partícula cilíndrica en su configuración de máximo estiramiento. Sin embargo, para realizar el estudio de nuestros resultados, es preferible expresarlos en términos de σ , debido a que las soluciones tanto de las ecuaciones PB como de aquellas de HNC/MSA dependen de σ y de R , y no simplemente de su producto (σR). En todo caso, el valor ξ puede obtenerse fácilmente a partir la ecuación (3.1.2)

En las figuras 8 y 9 se grafica ξ como función de σ para dos concentraciones (0.01 M y 1 M para sal 1:1 y 0.005 y 0.05 para sal 2:2) y diferentes radios para las teorías PB y HNC/MSA. Las curvas marcadas con el símbolo ∞ fueron obtenidas de estudios previos para una pared cargada,⁴⁰ donde la ecuación HNC/MSA muestra amplia concordancia con datos de Montecarlo (MC).

Hay por lo menos dos características importantes en las curvas 8 y 9 que son comunes a las dos aproximaciones (PB y HNC/MSA). Primero, se ve que para $R > 80 \text{ \AA}$, la diferencia entre un cilindro y un

plano es tan pequeña que, por claridad, no se muestran los resultados para $80 \text{ \AA} < R < \infty$. Se encontró que para el intervalo de concentraciones iónicas considerado, y especialmente para los resultados de HNC/MSA, el cilindro puede ser aproximado por un plano con suficiente exactitud para $R \gg 200 \text{ \AA}$ (y en algunos casos aún para $R \gg 80 \text{ \AA}$). El criterio propuesto en el pasado³⁵ según el cual puede reemplazarse un cilindro por un plano siempre que $k_1 R \gg 20$ parece entonces excesivamente conservador para bajas concentraciones. Por otro lado, a concentraciones altas, un valor mayor para R que el estimado por este criterio es necesario.

En segundo lugar, se infiere de los resultados que las aproximaciones PBL y HNC/MSA son más útiles a concentraciones altas y R pequeñas. Aunque por claridad los resultados lineales no fueron graficados, ellos pueden visualizarse en las figs. 8 y 9 continuando la pendiente inicial de la curva PB como una línea recta.

Las diferencias más importantes entre los resultados HNC/MSA y PB, como se ve en las figuras referidas, son la existencia de un máximo y el cruzamiento de las curvas para diferentes radios R en los resultados HNC/MSA. Este máximo en el potencial ζ como función de la densidad de carga ha sido observado en el pasado en experimentos electrocinéticos para partículas aproximadamente esféricas (véanse las figuras 10a-c).⁹²

En la figura 11 se muestra ζ como función de σ para $R = 5 \text{ \AA}$ y $a = 1$ y 4.25 \AA para una solución 2:2 de concentraciones 0.005 y 0.05 M. Es evidente la dependencia de ζ en a y es claro, también, como los resultados HNC/MSA tienden a PB cuando el diámetro iónico a tiende a cero, como se mostró analíticamente en la referencia 42.

La dependencia ζ vs. a es mas pronunciada en HNC/MSA que en PB como era de esperarse ya que la primera toma en cuenta la correlación ion-ion, aparte de la correlación cilindro-ion que es la única tomada en cuenta por PB (recuérdese que para PB la distancia $a/2$ representa el grosor de la capa de Stern pero no significa que se este considerando la correlacion interiónica). Es tambien útil notar que la dependencia ζ vs. a es menos significativa para el electrolito 1:1 que para 2:2. Por ejemplo, los resultados HNC/MSA para 1:1 y $a \approx 1 \text{ \AA}$ (no se incluye gráfica) son esencialmente los mismos que aquellos de PB, mientras que para 2:2 existe una diferencia apreciable (figura 11).

En las figuras 12 y 13 se grafica ζ como función de R^{-1} a densidad de carga constante y para dos diferentes concentraciones, en los casos: 1:1 ($\sigma = 0.146 \text{ C/m}^2$ a 0.01 M y $\sigma = 0.220 \text{ C/m}^2$ a 1.0 M) y 2:2 ($\sigma = 0.3114 \text{ C/m}^2$ a 0.005 M y $\sigma = 0.3031 \text{ C/m}^2$ a 0.5 M), respectivamente, con $a = 4.25 \text{ \AA}$. Para electrolito 1:1, la diferencia entre los resultados HNC/MSA y PB es significativa cuando R es grande ó cuando la concentración es alta; mientras que para 2:2 existe clara diferencia entre las teorías para un amplio intervalo de R y de concentraciones. Además, para 2:2, la variacion de $\zeta(R^{-1})$ a R grande es muy diferente para las dos aproximaciones. En ambas teorías, para σ fija, ζ tiende a cero cuando $R \rightarrow 0$ debido a que el área superficial del cilindro va a cero y, ya que σ es finita, entonces la carga total por unidad de longitud tiende a cero en un cilindro de radio cero. Es notable que la teoría HNC/MSA predice un máximo en $\zeta(R^{-1})$ para el caso 2:2.

En experimentos de dispersion coloidal, las partículas hofóbicas son caracterizadas más adecuadamente por el potencial superficial que por su carga. Por ello, en las figuras 14 y 15 se muestra ζ como función de R^{-1} para Ψ_0 fijo, a dos diferentes concentraciones, en los casos 1:1 y 2:2. Nuevamente $a = 4.25 \text{ \AA}$. Los resultados son similares a los de las figuras precedentes, excepto por el hecho de que, cuando $R \rightarrow 0$, la tendencia de los resultados a cero, para potencial superficial constante, es mas lenta que en los resultados a densidad de carga constante. Aunque la cantidad σ , a Ψ_0 fijo, diverge cuando $R \rightarrow 0$, puede mostrarse numéricamente que ζ y el producto σR tienden a cero en ese límite.

Hasta el momento en que esta tesis fue escrita, no tenemos conocimiento de trabajo experimental que reporte la dependencia del potencial zeta en términos de R . Sin embargo, experimentos en esa dirección han sido realizados para partículas esféricas por Kemp.⁸⁴ En ese artículo, Kemp reportó movilidades electroforéticas en lugar de potenciales zeta. No obstante, esto no es problema porque, en la región en que esos experimentos fueron llevados a cabo, se espera una dependencia lineal entre ζ y u .⁷² Es interesante notar que las principales conclusiones de Kemp, a saber, que la movilidad de partículas coloidales suspendidas en un electrolito 1:1 decrece cuando disminuye el tamaño de la partícula y que la pendiente de la curva $\zeta(R^{-1})$ aumenta cuando la concentración disminuye, pueden ser inferidas de las figuras 12 y 14 para partículas cilíndricas. Este comportamiento general fué también reportado por Mooney⁸⁵ para gotas de aceite suspendidas en una solución electrolítica.

La carga de exceso por unidad de area adsorbida por una partícula cilíndrica puede ser definida como

$$q_m = \frac{cZ_m \rho_m}{R} \int_{R+\alpha/2}^{\infty} [q_{cm}(t) - 1] t dt \quad (3.1.4)$$

En las figuras 16 y 17, se presentan los resultados de PB y HNC/MSA para q_m en función de R^{-1} , para dos concentraciones diferentes y a densidad de carga constante para sistemas 1:1 ($\sigma = 0.146 \text{ C/m}^2$ a 0.01 M y $\sigma = 0.220 \text{ C/m}^2$ a 1 M) y 2:2 ($\sigma = 0.3114 \text{ C/m}^2$ a 0.005 M y $\sigma = 0.3031 \text{ C/m}^2$ a 0.5 M). Todos los cálculos fueron realizados con $a = 4.25 \text{ \AA}$. De las figuras 8, 9, 16 y 17, concluimos que la concordancia entre PB y HNC/MSA es mejor para menor valencia en los iones y/o menor concentración y/o menor carga superficial. Para el caso 1:1, se observa mayor diferencia entre las teorías para menor radio. Esto parece contradecir los resultados de las figuras 12 a 15. Sin embargo, esto es una consecuencia de la definición de q_m en la ecuación (3.1.4). La cantidad $q_m R$, que probablemente tiene más significado que q_m , tiende adecuadamente a cero cuando $R \rightarrow 0$.

En las figuras 18 y 19, se presentan los resultados para q_m en función de R^{-1} a ψ_0 constante. La concordancia entre PB y HNC/MSA es menor que en las figuras 16 y 17. En parte, esto se debe al hecho de que ambas teorías predicen diferente valor de σ para potencial constante en la superficie del cilindro, como es claro de las figuras 8 y 9.

Puede observarse en 18 y 19 que q_m aumenta cuando R decrece. También, que los cálculos de PB y HNC/MSA son mas parecidos cuando R decrece. Esto era de esperarse ya que σ debe incrementarse cuando R

disminuye, si el potencial ψ_0 es constante. Sin embargo, σR y ζ decrecen cuando R decrece.

Aunque el límite $R \rightarrow 0$ puede ser de poco interés, tiene cierta importancia desde el punto de vista teórico, ya que ha sido objeto de cierto estudio en el pasado.²⁰ Es por ello que consideraremos este límite con detalle.

Las funciones $g_{\pm}(x)$ ($\equiv g_{c\pm}(x)$) y $\psi(x)$ de las teorías PB y HNC/MSA, para el caso 1:1, se muestran en las figuras 20 y 21, respectivamente, para diferentes valores de R . Las curvas fueron calculadas para concentración 1 M, $\sigma = 0.220 \text{ C/m}^2$ y $a = 4.25 \text{ \AA}$. Debe notarse que las funciones en las abscisas están en una escala de \sinh^{-1} . La diferencia entre las teorías es evidente. La curvatura de los perfiles para la función $g_{\pm}(x)$, en ambas aproximaciones, y los valores negativos de $\psi(x)$ en HNC/MSA son interesantes pues exhiben características que parecen ser corroboradas en los estudios de MC para la DCC.³⁶ Es evidente de dichas figuras que el efecto del tamaño iónico es mayor cuando R es mayor. De aquí que la diferencia entre PB y HNC/MSA se hace más evidente para R grandes.

En las figuras 22 y 23 se grafican las funciones $g_{\pm}(x)$ y $\psi(x)$ para un electrolito 2:2. Todas las curvas son calculadas para $a = 4.25 \text{ \AA}$, concentración 0.5 M y $\sigma = 0.303 \text{ C/m}^2$. Las diferencias entre PB y HNC/MSA son aun mayores para esta valencia de los iones. La oscilación de las funciones de HNC/MSA en las dos figuras es importante pues, como se ha mencionado en el párrafo precedente, muestra una característica del sistema que ha sido observada en las recientes simulaciones de MC.³⁶ Esta propiedad no es predicha por la teoría PB. El efecto mencionado

podiera ser conectado con el cruzamiento de las curvas HNC/MSA observable en la figura 9.

El efecto debido al tamaño de los iones sobre la función $g_1(x)$ puede verse en la figura 24. Los resultados se calcularon para $R = 5 \text{ \AA}$ y $\sigma = 0.220 \text{ C/m}^2$. Como era de esperarse la semejanza entre la teoría PB y HNC/MSA es mejor cuando $a \rightarrow 0$. Es útil hacer notar que aún en la teoría PB existe una variación notable en función de a . Esto significa que la consideración de una distancia de máximo acercamiento (capa de Stern) puede ser importante para mejorar la aproximación PB.¹³

A partir de las figuras 20 a 24 se infiere que la DCC tiene una menor extensión para la aproximación HNC/MSA que en la PB. La disminución en el grosor de la DC provoca que los potenciales en la primera teoría sean siempre menores que aquellos de PB. Esta característica ha sido observada en las investigaciones para la DCP^{40,48} y en los experimentos de MC para la DCC.³⁶

3.2 RESULTADOS PARA ADN

Para probar rigurosamente las teorías HNC/MSA ó PB es necesario comparar sus resultados con datos de Montecarlo (MC) para el Modelo Simple (Modelo Primitivo Restringido + cilindro rígido infinito) descrito en la sección 2.1. Esta comparación será realizada en la sección 3.3. Por otro lado, una prueba adicional de las aproximaciones puede realizarse por medio de la solución de las ecuaciones de HNC/MSA... (ó PB) para valores de los parámetros del modelo acordes con datos experimentales de una solución de moléculas de ADN, obtenidos por Ross y Scruggs.⁸⁶

En su trabajo, Ross y Scruggs midieron la movilidad electroforética de moléculas de ADN en soluciones acuosas de cloruro de: Li^+ , Na^+ , K^+ y TMA^+ , a diferentes concentraciones de sal. Para nuestros cálculos se tomaron los siguientes valores de los parámetros: $T = 274.66^\circ\text{K}$, $R = 9.8 \text{ \AA}$ y $b = (3.37 / 2) \text{ \AA}$, como sugieren Ross y Scruggs.⁸⁶ Con esos valores de los parámetros, $\xi \cong 4.6$ y $\sigma = 0.1544 \text{ C/m}^2$. Se realizaron corridas para dos valores del diámetro iónico $a = 4.25$ y 7.4 \AA . El valor de $a = 4.25 \text{ \AA}$ es cercano al valor del diámetro de un ion hidratado de K^+ ,⁸⁷ además de que este valor permite una comparación mas fácil con los resultados de la sección 3.1. El número $a = 7.4 \text{ \AA}$ es el valor reportado⁸⁷ para el diámetro de un ion hidratado de Li^+ .

El potencial zeta puede ser calculado de nuestros resultados para la función $g_{\pm}(x)$ en forma consistente. En la sección 1.5 se obtuvieron las ecuaciones (1.5.13) y (1.5.17) que relacionan el potencial electrostático promedio con las movilidades electroforéticas para un

cilindro colocado en forma perpendicular y paralela, respectivamente, con respecto a un campo eléctrico externo \vec{E} . Utilizando la ecuación de Poisson (1.3.3) obtenemos, a partir de la ecuación (1.5.13), la siguiente relación entre la movilidad u_{\perp} y las funciones $g_{\pm}(x)$

$$u_{\perp} = \frac{\epsilon \bar{J}}{8\pi\eta} + \frac{e}{4\eta} \left(R + \frac{a}{2}\right)^2 \int_{R+\frac{a}{2}}^{\infty} \left[\frac{(R+\frac{a}{2})^2}{x^3} - \frac{1}{x} \right] \sum_i z_i \rho_i g_{\pm}(x) dx \quad (3.2.1)$$

En la sección 1.5 se estableció que la movilidad de un cilindro orientado al azar con respecto a \vec{E} esta dada por la igualdad⁶³

$$\langle u \rangle = \frac{1}{3} u_{\parallel} + \frac{2}{3} u_{\perp}$$

donde u_{\perp} y u_{\parallel} están dadas por las ecuaciones (3.2.1) y (1.5.17). Al utilizar las relaciones precedentes estamos considerando el efecto de retardación (3.2.1 y 1.5.17) y de orientación sobre la movilidad (1.5.18), pero despreciamos el efecto de relajación ya que requeriria calculos tediosos¹⁴ (véase la sección 1.5).

La movilidad electroforética reducida u^* esta definida por

$$u^* = \frac{6\pi\eta e \beta}{\epsilon} u \quad (3.2.2)$$

En términos de \mathcal{U}^* las ecuaciones (3.2.1), (1.5.17) y (1.5.18) pueden escribirse de la siguiente forma

$$\mathcal{U}_{\perp}^* = \frac{3}{4} e\beta\zeta + \frac{3\pi e^2 (R+\frac{1}{2})^2}{2\epsilon} \int_{R+\frac{1}{2}}^{\infty} \left[\frac{(R+\frac{1}{2})^2}{x^3} - \frac{1}{x} \right] \sum_i z_i \beta_i g_i(x) dx \quad (3.2.3.a)$$

$$\mathcal{U}_{\parallel}^* = \frac{3}{2} e\beta\zeta \quad (3.2.3.b)$$

$$\langle \mathcal{U} \rangle = \frac{1}{3} \mathcal{U}_{\parallel}^* + \frac{2}{3} \mathcal{U}_{\perp}^* \quad (3.2.3.c)$$

En nuestros resultados de HNC/MSA, para los cuales $0.3 < \zeta R < 3.4$, encontramos que los términos de retardación varían entre 0.7 % ($\zeta R \approx 0.3$) y 20 % ($\zeta R \approx 3.4$) del primer término ($\sim e\beta\zeta$) en las igualdades (3.2.3), para $a = 7.4 \text{ \AA}$. El primer término en las ecs. 3.2.3 es el resultado de aplicar la teoría PBL al cilindro.⁶² Para la aproximación PB, la retardación fue mas pequeña, generalmente menos de 3.5 % y en muchos casos fue despreciable. Por otro lado, el efecto del promedio sobre las orientaciones representa una corrección de $\sim 25\%$ y fué, en general, más importante que el efecto de retardación.

En la figura 25, presentamos algunos cálculos teóricos para las movilidades electroforéticas promedio, obtenidas de las ecuaciones 3.2.3. Hemos graficado también los resultados de Ross y Scruggs.⁸⁶ Para obtener estos últimos datos hemos utilizado los números de Schellmann y Stigter,¹³ ya que ellos usaron valores mas razonables para la viscosidad de la solución que los empleados por Ross y Scruggs.

Stigter³⁰ comparó los potenciales zeta obtenidos de la teoría de PB con los resultados de Ross y Scruggs. Aunque ellos utilizaron una

definición diferente del potencial γ (usaron $\gamma = \psi_0$, es decir, no consideraron la capa de Stern) y otro valor de R (12.5 Å), sus resultados son cualitativamente comparables a los resultados de PB de la figura 25.

En la misma figura, las curvas teóricas para $a = 4.25$ Å deben ser comparadas con la curva de K^+ , ya que el K^+ tiene un diámetro iónico hidratado de 3.5 Å y la curva para $a = 7.4$ Å debe compararse con la curva Li^+ , debido a que el Li^+ tiene un diámetro hidratado de 7.4 Å. Las diferencias entre los resultados de PB y HNC/MSA deben ser mayores para valores mayores de a y mayores concentraciones. La concordancia de los cálculos de HNC/MSA con respecto a los datos experimentales es mejor que para PB.

Debe notarse que las curvas de HNC/MSA tienen la misma curvatura que la de los resultados experimentales. El efecto de relajación es una fuerza retardadora y es más importante a movilidades mayores.^{35,19} Entonces, es posible que si se considera el efecto de relajación en los cálculos de la movilidad a partir de los resultados de HNC/MSA, la semejanza con los datos experimentales podría mejorar.

Sin embargo, sería un error dar mucha importancia a los aspectos cuantitativos de la figura 25, ya que los parámetros usados para el ADN no están perfectamente establecidos. De aquí que, los aspectos cualitativos de las curvas en esa figura, tal como el signo de la curvatura, tienen mayor significado que la concordancia cuantitativa.

Es interesante examinar los perfiles de $g_{\pm}(x)$ y las isothermas de adsorción producidos por los resultados de la figura 25. Esos resultados se muestran en las figuras 26 a 28. Nuevamente, se observa que la doble

capa es apreciablemente más delgada en la teoría HNC/MSA que en la PB. Esto produce isothermas de adsorción cualitativamente diferentes, potenciales mas bajos y movilidades menores en la aproximación HNC/MSA. Como se observa en las figuras 26 a 28, las curvas de HNC/MSA para $a = 7.4 \text{ \AA}$ tienen un máximo, y se advierte la inversión de la carga, los cual no se ve para los cálculos a partir de PB.

Sería interesante verificar si las características sugeridas por los resultados de la solución numérica son reales. Si esto ocurre así, entonces bajo ciertas circunstancias (p.ej. concentración, valencia o cargas altos) $\psi(R)$ y $\psi(R + a/2)$ pueden tener signos diferentes y si se tiene que $\zeta = \psi(R + a/2)$ habrá un cambio en la dirección de la movilidad electroforética comparada con las predicciones de la teoría PB. Sin embargo, debemos ser cautelosos al establecer ciertas especulaciones ya que la identificación de ζ con $\psi(R + a/2)$ es una aproximación. Además, en este modelo la contribución del solvente es incluida a través del valor de la constante dieléctrica, siendo que, la naturaleza molecular del solvente pudiera tener efectos importantes no considerados aquí.

3.3 COMPARACION CON DATOS DE MONTECARLO

Después de que esta tesis había sido terminada, se publicaron dos estudios de la DCC a través de simulaciones de Montecarlo^{36,37} utilizando el modelo bautizado aquí como Modelo Simple (MPR + cilindro duro infinito). Desafortunadamente, ninguno de los dos trabajos analizó intervalos amplios de densidad de carga, radio del cilindro y diámetro iónico. En esta sección incluimos una breve discusión de los resultados de esos estudios con relación a las teorías PB y HNC/MSA, que fueron resueltas en esta tesis.

El artículo de Mills et. al.³⁷ incluye comparaciones con las teorías de PB y CC (ver secciones 1.3 y 1.4) y concluye que, la concordancia entre los resultados de MC y PB puede mejorarse modelando los iones como esferas duras de radio finito. Se encuentra mayor discrepancia entre la teoría de PB y los datos de MC que entre la teoría CC y MC para el número de iones cercanos al cilindro, pero no se establece en forma consistente ningún criterio para determinar la validez o aplicabilidad de dichas teorías.

Por otra parte, Vlachy y Haymet³⁶ realizaron comparaciones directas con los resultados de las aproximaciones PB y HNC/MSA,^{88,89} usando el Modelo Simple. Al confrontar con nuestros resultados, Vlachy et. al. obtienen conclusiones acordes con las de nuestro trabajo, pero, desafortunadamente, sus cálculos no son extensos por lo que no presentamos comparaciones con dicho estudio. No obstante que la ecuación de PB ajusta bien con algunos de sus resultados de MC para un modelo

de ADN, los autores afirman que esto es debido a una cancelación fortuita de errores.

Las conclusiones mas importantes de la simulación de MC, despues de sus comparaciones con PB y HNC/MSA, son:

- A) Una mejor descripción de la DCC puede obtenerse si se considera la interacción entre cilindros.
- B) Si se consideran las interacciones entre cilindros entonces las correlaciones interiónicas (ignoradas por PB) son mas pronunciadas.
- C) La teoría HNC/MSA describe mejor la DCC que la aproximación PB en todos los casos estudiados mediante la simulación de MC.
- D) Los resultados de MC por Vlachy et. al. corroboran específicamente nuestros resultados.

4 CONCLUSIONES

4.1 CONCLUSIONES FINALES

Utilizando las teorías HNC/MSA y PB, calculamos las propiedades de la doble capa alrededor de un cilindro cargado (DCC). Encontramos que a menos que el radio R del cilindro sea pequeño ($\ll 80 \text{ \AA}$) el cilindro puede aproximarse con gran precisión por una pared cargada. Esta dependencia en el radio es más fuerte a concentraciones bajas.

Se halló que la DCC es más delgada en la teoría HNC/MSA que en la PB y, como una consecuencia de esto, el potencial es siempre menor al predicho por PB. Además, para un electrolito 2:2, el potencial zeta tiene un máximo como una función de la densidad de carga superficial sobre el cilindro (teoría HNC/MSA). Estas características habían sido ya observadas en los estudios para la doble capa plana mediante la aproximación HNC/MSA y fueron confirmados por simulaciones en computadora en ese sistema.⁴⁸ Los datos recientes de Montecarlo para la DCC permiten afirmar que las propiedades establecidas son características reales del modelo y que la teoría HNC/MSA es una mejor descripción para la DCC que la aproximación PB.

Manning,^{20,21} basado en una teoría de cúmulos, sugirió que la condensación de contraiones (véase la sección 1.4) ocurre cuando el parámetro ξ , que representa la densidad de carga lineal del cilindro, tiene un valor mayor que $|z_p z_i|^{-1}$. Nuestros cálculos no apoyan la condensación de contraiones pues no encontramos ningún comportamiento particular cerca de $\xi_c = |z_p z_i|^{-1}$. Ya había sido propuesto con

anterioridad que la CC es un fenómeno teórico.^{16,22} En este estudio no esperabamos encontrar ningún significado especial para el valor ξ_c , ya que las propiedades de una teoría de cúmulos^{38,70} deben ser insensitivas a los parámetros usados para definir un cúmulo.

En vista de que las diferencias entre las teorías HNC/MSA y PB son cualitativa y cuantitativamente significativas, debe ser interesante ver si esas diferencias tienen consecuencias en las propiedades coligativas de una solución polielectrolítica y en la teoría de la electroforesis para las cuales la teoría PB ha sido usada tradicionalmente.^{13,14,20,71} Hemos realizado un examen parcial calculando la movilidad electroforética de una molécula de ADN y hemos encontrado que los resultados de HNC/MSA están en mejor acuerdo con los datos experimentales de Ross y Scruggs, que los resultados de PB ó PBL.

Al calcular la movilidad electroforética consideramos sólo las correcciones debidas a la retardación y a la orientación. Otros efectos pueden ser importantes. Debe notarse que estas correcciones adicionales implican el conocimiento de las funciones de distribución iónica, así que son dependientes de la teoría usada para calcular la DCC. Un estudio completo de la electroforesis sería muy largo, y esperamos realizarlo, en un futuro cercano, como una extensión de esta tesis. Se encontró que existe un máximo en la función $\mathcal{U}(\gamma)$ como ya ha sido predicho para partículas coloidales esféricas.^{19,72-75} En la aproximación PB ese máximo proviene de la corrección por relajación. Experimentalmente, se ha observado un máximo en la movilidad como función de la concentración electrolítica para esferas coloidales.^{60,76-81} Es posible que, bajo circunstancias parecidas, un comportamiento similar pueda advertirse en

partículas cilíndricas.¹⁴ Puede ser igualmente interesante estudiar el efecto que tiene el máximo en ζ (figuras 8 y 9) sobre el máximo en la movilidad predicho por las teorías electroforéticas.

Para partículas esféricas, la ecuación PB ha sido usada para calcular tamaños de partículas,⁸² área superficial específica,⁸³ y potenciales zeta⁶⁶ a partir de la adsorción de coiones. Aparentemente, esos métodos no han sido aplicados a partículas cilíndricas. Sin embargo, ya que hemos encontrado diferencias cuantitativas y cualitativas importantes entre las isothermas de adsorción para las teorías PB y HNC/MSA, debe ser interesante incorporar los efectos de tamaño iónico en ese tipo de cálculos para partículas esféricas y cilíndricas.

Finalmente, creemos que puede ser muy importante estudiar la doble capa asociada a partículas esféricas mediante teorías del tipo HNC/MSA, una vez que la mayor parte de los estudios experimentales existentes corresponden a esta geometría.

A P E N D I C E S

APENDICE IA

EL VALOR CRITICO DE ζ EN LA TEORIA DE CONDENSACION DE CONTRAIONES DE MANNING

Gerald S. Manning propuso el fenómeno de condensación de contraiones (CC) al observar la divergencia en la integral de fase de una línea de carga infinita, inmersa en un baño electrolítico.²⁰ La integral, que involucra la energía electrostática de un ion móvil $u_{ip}(x)$, es la siguiente

$$A_i(x_0) = f(x_0) \int_0^{x_0} e^{-\beta u_{ip}(x)} 2\pi x dx \quad (I.A.1)$$

en donde $A_i(x_0)$ es la contribución a la integral de fase en la región para la cual el ion i está a una distancia menor ó igual a x_0 de la línea de carga, mientras que los demás iones están a una distancia mayor que x_0 contribuyendo con un factor $f(x_0)$.

La energía $u_{ip}(x)$ está dada por

$$u_{ip}(x) = z_i e \psi(x) \quad (I.A.2)$$

tal que $\psi(x)$ es el potencial electrostático a la distancia x de la línea de carga (el subíndice p significa polielectrolito).

Es decir, $\psi(x)$ cumple

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{d\psi(x)}{dx} \right) = 0 \quad (I.A.3)$$

Entonces

$$\varphi(x) = c_1 \ln x + c_2 \quad (1.A.4)$$

La constante c_1 puede determinarse mediante la Ley de Gauss, que en sistema CGS es

$$\int \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{4\pi\lambda L}{\epsilon'} \quad (1.A.5)$$

con

$\lambda =$ densidad lineal de carga

$\epsilon' =$ cte. dieléctrica del solvente

El resultado es

$$c_1 = - \frac{2\lambda}{\epsilon'} \mathcal{B} \quad (1.A.6)$$

tal que $\mathcal{B} = 1$. La constante \mathcal{B} se define con el propósito de establecer, posteriormente, expresiones válidas tanto en el sistema CGS como en el MKS. Así

$$u_{ip}(x) = - \frac{2z_i e \lambda}{\epsilon'} \mathcal{B} \ln x + c_2 \quad (1.A.7)$$

Utilizando la relación (ver ecuaciones 1.4.1 y 1.4.2)

$$\lambda = z_p e b^{-1} \quad (1.A.8)$$

se tiene

$$\beta u_{ip}(x) = -\frac{2z_i z_p e^2}{\epsilon' b} \beta \ln x + \beta c_2 \quad (1.A.9)$$

Usamos ahora la definicion de ξ (ecuación 1.4.3)

$$\xi = \frac{\beta e^2}{\epsilon' b} \quad (1.A.10)$$

para obtener

$$\beta u_{ip}(x) = -2z_i z_p \xi \beta \ln x + \beta c_2 \quad (1.A.11)$$

Sustituyendo en $A_i(x_0)$ la expresión de $u_{ip}(x)$ queda

$$A_i(x_0) = 2\pi f(x_0) e^{-\beta c_2} \int_0^{x_0} x^{(1+2z_i z_p \xi \beta)} dx \quad (1.A.12)$$

La integral anterior diverge en el límite inferior para el caso en que z_i sea la valencia de los contraiones, es decir $z_i z_p < 0$, si se cumple la condición

$$1 + 2z_i z_p \xi \beta \leq -1 \quad (1.A.13)$$

o sea

$$|z_i z_p| \xi \beta > 1 \quad (1.A.14)$$

Obtenemos, entonces, que la integral $A_j(x_0)$ diverge cuando

$$\xi \geq \frac{1}{|z_i z_p| B} \quad (I.A.15)$$

Es fácil demostrar que la anterior ecuación es válida en el sistema MKS para $B = 1/(4\pi\epsilon_0)$, donde ϵ_0 es la permitividad del vacío.

En el caso de iones univalentes ($|z_j| = 1$), estudiado frecuentemente en la literatura, la condición es

$$\xi \geq B^{-1} \quad (z_p = 1) \quad (I.A.16)$$

donde

$$B^{-1} = \begin{cases} 1 & \dots \dots \dots \text{CGS} \\ 4\pi\epsilon_0 & \dots \dots \dots \text{MKS} \end{cases} \quad (I.A.17)$$

APENDICE IIA

OBTENCION DEL POTENCIAL ELECTROSTATICO DE INTERACCION DIRECTA $U_{CY}(x)$

El potencial de interacción directa $U_{CY}(\vec{r})$ para la DCC corresponde al potencial que da la fuerza que sentiría un ion en un punto debido al campo eléctrico de un cilindro de radio R , cargado uniformemente e infinitamente largo.

Por lo anterior, la función $U_{CY}(\vec{r})$ está relacionada con el potencial electrostático $\psi(\vec{r})$ del campo eléctrico de un cilindro cargado en la siguiente forma

$$U_{CY}(\vec{r}) = ez_y \psi(\vec{r}) \quad (\text{IIA.1})$$

La simetría del problema determina la dependencia de las funciones $U_{CY}(r)$ y $\psi(r)$ exclusivamente en la coordenada x , que es la distancia perpendicular del punto \vec{r} al eje de simetría del cilindro. Recuérdese que en coordenadas cilíndricas $\vec{r} = (x, \phi, z)$.

El problema se reduce entonces a obtener el potencial electrostático $\psi(x)$. De la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \psi(x) = 0 \quad (x \geq R) \quad (\text{IIA.2})$$

que en coordenadas cilíndricas puede expresarse como

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{d\psi(x)}{dx} \right) = 0 \quad (\text{IIA.3})$$

obtenemos la solución para $\varphi(x)$, que en este caso es -

$$\varphi(x) = -\frac{4\pi\sigma R}{\epsilon} \ln x + B \quad (\text{IIA.4})$$

en donde se ha tomado como condición a la frontera que la carga superficial en el cilindro esta dada por σ .

La constante B esta determinada por el valor del potencial electrostático en algun punto x_0

$$B = \varphi(x_0) + \frac{4\pi\sigma R}{\epsilon} \ln x_0 \quad (\text{IIA.5})$$

Por la ecuación (IIA.1) podemos escribir finalmente la expresión de $U_{c\delta}(x)$

$$U_{c\delta}(x) = -\frac{4\pi e z_0 \sigma R}{\epsilon} \ln x + B e z_0 \quad (\text{IIA.6})$$

090367

APENDICE IIB

RELACION ENTRE ALGUNAS PROPIEDADES ELECTRICAS Y LA FUNCION DE DISTRIBUCION $g_{c\gamma}(x)$

Obtendremos, primeramente, la relación entre el potencial electrostático promedio $\Psi(x)$ y la función de distribución $g_{c\gamma}(x)$. Partimos de la ecuación de Poisson para $\Psi(r)$:⁵

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_{elec}(\vec{r}) \quad (IIB.1)$$

que en términos de $g_{c\gamma}(r)$ y $f_{cd}(r)$ puede escribirse como

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_{i=1}^n \rho_i z_i g_{c_i}(\vec{r}) \quad (IIB.2)$$

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} f_{cd}(\vec{r}) \quad (IIB.3)$$

La ecuación (IIB.2) es una expresión exacta para $\Psi(r)$ y $g_{c\gamma}(r)$, bajo las suposiciones del Modelo Primitivo (véase la sección 2.1), que puede resolverse dependiendo de la aproximación que se emplee para el potencial de la fuerza promedio (véase la sección 1.3).

En el caso de la DCC la simetría del problema nos permite escribir la ecuación de Poisson de la siguiente manera

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{d\Psi(x)}{dx} \right) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} f_{cd}(x) \quad (IIB.4)$$

Como puede probarse por sustitución directa, esta ecuación diferencial tiene como solución

$$\psi(x) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_x^{\infty} \ln\left(\frac{x}{t}\right) f_{cd}(t) t dt \quad (\text{IIB.5})$$

dadas las condiciones a la frontera

$$\psi(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{IIB.6a})$$

$$\frac{d\psi}{dx}(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{IIB.6b})$$

que representan la situación física que debe prevalecer en el "bulto" del electrolito, es decir, a gran distancia del cilindro cargado.

La ecuación (IIB.5) establece la relación entre $\psi(x)$ y $g_{cy}(x)$ para la DCC.

En cuanto a la relación entre la densidad superficial de carga en el cilindro y la función $g_{cy}(x)$ para la DCC, esta se puede derivar a partir de la condición de electroneutralidad del sistema electrolito-cilindro cargado

$$q_-^{\text{total}} + q_+^{\text{total}} = 0 \quad (\text{IIB.7})$$

la anterior ecuación, en términos de la densidad superficial de carga del cilindro σ y la densidad volumétrica de carga en el electrolito

$\rho_{el}(x)$, es

$$\int_{\text{sup. del cilindro}} \sigma dA + \int \rho_{el}(x) dv = 0 \quad (\text{IIB.8})$$

Si la densidad σ es uniforme sobre la superficie del cilindro la ecuación (IIB.8) se convierte en

$$\sigma = -\frac{1}{R} \int_R^{\infty} \rho_{el}(x) x dx \quad (\text{IIB.9})$$

nótese que el límite inferior de la integral está en la superficie del cilindro ($x = R$). Sustituyendo $\rho_{el}(x)$ en función de $g_{c\alpha}(x)$ obtenemos

$$\sigma = -\frac{1}{R} \int_R^{\infty} \left[\sum_{i=1}^n f_i z_i e g_{c_i}(x) \right] x dx \quad (\text{IIB.10})$$

Por último, haciendo uso de las ecuaciones (2.3.7b) y (2.3.8b)

$$\sigma = -\frac{e}{R} \int_{R+\frac{a}{2}}^{\infty} \rho_{ca}(x) x dx \quad (\text{IIB.11})$$

que es la relación entre la densidad de carga σ sobre el cilindro y las funciones de distribución $g_{c\alpha}(x)$.

APENDICE IIC

INTEGRALES DE LOS TERMINOS QUE CONTIENEN A LAS FUNCIONES $\rho_{cs}(t)$ Y $\rho_{cd}(t)$ EN LAS ECUACIONES HNC/MSA PARA LA DCC

En este apéndice se realizan las integrales de los términos que contienen a las funciones $\rho_{cs}(t)$ y $\rho_{cd}(t)$ en las ecuaciones HNC/MSA para la DCC establecidas en la sección 2.3.

Definimos a continuación las siguientes funciones

$$I(x) = \int I'(x,t) \rho_{cd}(t) t dt \quad (IIC.1)$$

$$D(x) = \int c_d^{sr}(s) \rho_{cd}(t) dv_3 \quad (IIC.2)$$

$$S(x) = \int c_s(s) \rho_{cs}(t) dv_3 \quad (IIC.3)$$

en donde

$$I'(x,t) = \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} s^{-1} dz d\phi \quad (IIC.4)$$

INTEGRAL I(x).-

La función I(x), como se advierte en la ecuación (IIC.1), está expresada en términos de la integral en t del kernel I'(x,t). Este kernel puede derivarse analíticamente a partir de la ecuación (IIC.4). Integrando primeramente en z dicha expresión, se obtiene

$$I'(x,t) = 4\pi C - 2 \int_0^{2\pi} \ln(x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi) d\phi \quad \text{(IIC.5)}$$

donde C es una constante en la integración.

El término que contiene al logaritmo puede integrarse por partes quedando la siguiente expresión para I'(x,t)

$$I'(x,t) = 4\pi C - 2\pi \ln [(x^2 + t^2 + |x^2 - t^2|)/2] \quad \text{(IIC.6)}$$

Sustituyendo el kernel en la ecuación (IIC.1) se tiene

$$I(x) = 4\pi C \int_0^{\infty} \rho_{\infty}(t) t dt - 2\pi \int_0^{\infty} \ln [(x^2 + t^2 + |x^2 - t^2|)/2] \rho_{\infty}(t) t dt \quad \text{(IIC.7)}$$

Finalmente, usando la relación (IIB.11) del Apéndice IIB, podemos escribir I(x) como

$$I(x) = -\frac{4\pi\sigma RC}{e} - 2\pi \int_0^{\infty} \ln \left[\frac{x^2 + t^2 + |x^2 - t^2|}{2} \right] \rho_{\infty}(t) t dt \quad \text{(IIC.8)}$$

INTEGRALES D(x) Y S(x).-

Las funciones D(x) y S(x) tienen en su integrando a las funciones de correlación $c_d^{sr}(s)$ y $c_s(s)$, que se anulan para $s > a$, de manera que existe una restricción para los valores posibles de t, z y ϕ en las ecuaciones (IIC.2) y (IIC.3), lo que se reflejará en los límites de integración. Es fácil demostrar que para $|x - t| > a$ se tiene $s > a$, y para $|x - t| < a$ se cumple que $s < a$, por tanto

$$c_d^{sr}(s) = c_s(s) = 0 \quad ; \text{ si } |x-t| > a \quad (\text{IIC.9a})$$

$$c_d^{sr}(s) = \frac{e^2 \beta}{\epsilon} \left[\frac{1}{s} - \frac{2\Gamma}{(1+\Gamma a)} + \frac{\Gamma^2 s}{(1+\Gamma a)^2} \right] ; \text{ si } |x-t| \leq a \quad (\text{IIC.9b})$$

$$c_s(s) = -c_1 - \alpha \eta c_2 s - \frac{1}{2} \eta c_3 s^3 ; \text{ si } |x-t| \leq a \quad (\text{IIC.9c})$$

las definiciones de las constantes que aparecen en (IIC.9b) y (IIC.9c) pueden verse en la sección 2.3.

Ahora bien, dados x y t tales que $|x - t| < a$, los valores de z y ϕ tienen los siguientes límites

$$0 \leq \phi \leq \phi_0 \quad (\text{IIC.10})$$

$$0 \leq z \leq z_0 \quad (\text{IIC.11})$$

donde

$$\phi_0 = \arccos \left[\frac{x^2 + t^2 - a^2}{2xt} \right] \quad \text{(IIC.12a)}$$

$$z_0 = (a^2 - x^2 - t^2 + 2xt \cos \phi)^{1/2} \quad \text{(IIC.12b)}$$

en (IIC.12b) la variable ϕ esta dentro del intervalo dado por (IIC.10).

Consideradas las restricciones anteriores podemos ya obtener $D(x)$ y $S(x)$. En el caso de $D(x)$ podemos reescribir

$$D(x) = \int_{R+a/2}^{\infty} p_{cd}(t) K_d(x,t) dt \quad \text{(IIC.13)}$$

con

$$K_d(x,t) = \begin{cases} 0 & \dots \dots \dots |x-t| > a \\ 4t \int_0^{\phi_0} d\phi \int_0^{z_0} c_d^{sr}(s) dz & \dots \dots \dots |x-t| \leq a \end{cases} \quad \text{(IIC.14)}$$

la expresión de $c_d^{sr}(s)$ para $|x - t| < a$ está dada por (IIC.9b). Nótese que el límite inferior en (IIC.13) es $(R + a/2)$ en virtud de la propiedad (2.3.8b).

De igual manera para $S(x)$ escribimos

$$S(x) = \int_{R+a/2}^{\infty} p_{cs}(t) K_s(x,t) dt \quad \text{(IIC.15)}$$

Por la propiedad (2.3.8a) y la definición (2.3.17a) se tiene que

$$S(x) = -\rho \int_0^{R+\frac{1}{2}} k_s(x,t) dt + \int_{R+\frac{1}{2}}^{\infty} k_s(x,t) p_{cs}^{(+)} dt \quad (\text{IIC.16})$$

con

$$k_s(x,t) = \begin{cases} 0 & \dots \dots \dots |x-t| > a \\ \Delta t \int_0^{\phi} d\phi \int_0^{z_0} dz c_s(s) & \dots \dots |x-t| \leq a \end{cases} \quad (\text{IIC.17})$$

para $x-t < a$, la función $c(s)$ proviene de (IIC.9c).

Falta, ahora, obtener las integrales

$$\int_0^z c_s(s) dz ; \int_0^{z_0} c_s^{(r)}(s) dz$$

que involucran las siguientes integrales sencillas

$$J_0 = \int_0^{z_0} dz \quad (\text{IIC.18a})$$

$$J_1 = \int_0^{z_0} s dz \quad (\text{IIC.18b})$$

$$J_2 = \int_0^{z_0} s^{-1} dz \quad (\text{IIC.18c})$$

$$J_3 = \int_0^{z_0} s^3 dz \quad (\text{IIC.18d})$$

estas pueden realizarse directamente dando⁹⁰

$$J_0 = z_0 \quad \text{(IIC.19a)}$$

$$J_1 = \frac{az_0}{2} + \frac{s_0^2 J_2}{2} \quad \text{(IIC.19b)}$$

$$J_2 = h_1 \left[\frac{a+z_0}{s_0} \right] \quad \text{(IIC.19c)}$$

$$J_3 = \frac{a}{4} \left[n^2 + \frac{3}{2} s_0^2 \right] z_0 + \frac{3}{8} s_0^4 J_2 \quad \text{(IIC.19d)}$$

en donde

$$s_0 = (x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi_0)^{1/2} \quad \text{(IIC.20)}$$

Así

$$K_d(x,t) = \begin{cases} \frac{4e^{\gamma t}}{\epsilon} \int_0^{\phi_0} \left[J_2 - \frac{2\gamma}{(1+\gamma a)} J_0 + \frac{\gamma^2 J_1}{(1+\gamma a)^2} \right] d\phi \dots |x-t| \leq a & \text{(IIC.21)} \\ 0 \dots |x-t| > a \end{cases}$$

$$K_s(x,t) = \begin{cases} -4t \int_0^{\phi_0} \left[c_1 J_0 + 6\eta c_2 J_1 + \frac{1}{2} \eta c_3 J_3 \right] d\phi \dots |x-t| \leq a & \text{(IIC.22)} \\ 0 \dots |x-t| > a \end{cases}$$

Por todo lo anterior, $D(x)$ y $S(x)$ estarán dadas por las ecuaciones (IIC.13), (IIC.16), (IIC.21) y (IIC.22).

APENDICE IID

LIMITES DE LAS ECUACIONES HNC/MSA PARA LA DCC

En este apéndice se demuestra la consistencia de las ecuaciones HNC/MSA para la DCC, establecidas en la sección 2.3 de este trabajo, analizando algunos casos límites. Se estudian los límites: $x \rightarrow \infty$, $a \rightarrow 0$ y $R \rightarrow \infty$.

LIMITE $x \rightarrow \infty$:-

Cuando $x \rightarrow \infty$ las funciones de distribución $g_{cX}(x)$ deben tender a 1 reflejando el hecho de que lejos del cilindro cargado, esto es, en el "bulto" del electrolito, debe existir la misma probabilidad de encontrar un ion negativo o uno positivo. Para demostrar que las ecuaciones HNC/MSA para la DCC cumplen con dicho límite partimos de la siguiente ecuación

$$g_{cX}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi e \beta z_+ \sigma R}{\epsilon} \ln(x) + \int C_s(s) f_{cs}(t) dV_s \right. \\ \left. + z_+ \int C_d^{sr}(s) f_{cs}(t) dV_s + \frac{2\pi e z_+ e^2}{\epsilon} \int_0^\infty \ln \left[\frac{x^2 + t^2 + |x^2 - t^2|}{2} \right] f_{cd}(t) t dt \right\} \quad (\text{IID.1})$$

que es una expresión equivalente a (2.3.6), en la que únicamente se ha sustituido la integral $I(x)$ (véase el apéndice IIC) y se ha exigido que $U_{cX}(X)$ se anule en infinito.

Si $x \rightarrow \infty$, se tiene que $s > a$, por lo cual $c_d^{sr}(s) = c_s(s) = 0$ (ver las ecs. 2.3.4). Además, el logaritmo en el integrando del último término en (IID.1) puede sustituirse por

$$\ln \left[\frac{x^2 + t^2 + |x^2 - t^2|}{2} \right] = 2 \ln x \quad (\text{IID.2})$$

La ecuación (IID.1) se convierte, entonces, en

$$g_{cr}(x) = \exp\left\{\frac{4\pi e\beta z_r}{\epsilon} \ln x \left(\sigma R + e \int_{cd} \rho(t) t dt\right)\right\} \quad (\text{IID.3})$$

Utilizando la condición de electroneutralidad (IIB.11) los términos en la exponencial se cancelan quedando

$$g_{cr}(x) = 1 \quad (x \rightarrow \infty) \quad (\text{IID.4})$$

LIMITE a $\rightarrow 0$.-

En el límite en que el diámetro de los iones del electrolito sea cero puede demostrarse fácilmente que $K_d(x,t) = K_s(x,t) = 0$ para cualquier valor de x y t , esto es, al considerar a los iones como puntuales, la correlación entre ellos estará dada únicamente por el potencial coulombiano (integral de $f(x,t)$). Por lo anterior, para el caso de iones puntuales, la expresión (2.3.13) es

$$g_{cr}(x) = \exp\left\{-e z_r \beta \psi_0 + z_r \int_{R+\frac{a}{2}}^{\infty} f(x,t) \rho_{cd}(t) dt\right\} \quad (\text{IID.5})$$

Sustituyendo la expresión del potencial sobre la superficie del cilindro ψ_0 , en términos de la integral de $\rho_{cd}(t)$, resulta

$$g_{cr}(x) = \exp\left\{\frac{2\pi\beta e^2 z_r}{\epsilon} \int_{R+\frac{a}{2}}^{\infty} \ln \left[\frac{x^2+t^2+|x^2-t^2|}{2x^2}\right] \rho_{cd}(t) t dt\right\} \quad (\text{IID.6})$$

Dividimos, ahora, la integral en dos regiones de integración: $x > t$ y $x < t$. En el primer caso el integrando es cero, de manera que $g_{cY}(x)$ puede escribirse como

$$g_{cY}(x) = \exp \left\{ -\frac{4\pi e^2 \beta z r}{\epsilon} \int_x^{\infty} \ln \left(\frac{x}{t} \right) f_{cd}(t) t dt \right\} \quad (IID.7)$$

pero, precisamente, la integral de la ecuación anterior es la relación (IIB.5) entre el potencial electrostático promedio $\psi(x)$ y $f_{cd}(t)$.

Tenemos, entonces, la siguiente relación en el límite $a \rightarrow 0$

$$g_{cY}(x) = \exp \left\{ -\beta e z \psi(x) \right\} \quad (IID.8)$$

La ecuación anterior es la relación entre $g_{cY}(x)$ y $\psi(x)$ en la teoría de Poisson-Boltzmann no lineal para la DCC (véase la sección 1.3). Esto es, en el límite $a \rightarrow 0$ las ecuaciones HNC/MSA para la DCC se convierten en la forma integral de la ecuación de Poisson-Boltzmann no linealizada, que se obtiene de la ecuación de Poisson (IIB.1) al sustituir en ella la expresión (IID.8).

LIMITE $R \rightarrow \infty$.-

Partimos de la siguiente ecuación

$$g_{cd}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta e^2 z_Y \sigma R}{\epsilon} \ln x + \int C_s(s) \rho_{cs}(t) dV_s + z_Y \int C_d^s(s) \rho_{cd}(t) dV_s + \frac{2\pi\beta e^2 z_Y}{\epsilon} \int_0^\infty u(x,t) \rho_{cd}(t) t dt \right\} \quad (IID.9)$$

donde

$$u(x,t) = \ln \frac{x^2 + t^2 + |x^2 - t^2|}{2} \quad (IID.10)$$

Si definimos las variables $x = x - R$, $t_0 = t - R$ y $l = t\phi$, la ecuación (IID.9) puede describirse como

$$g_{cd}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta e^2 z_Y \sigma R}{\epsilon} \ln(x_0 + R) + \int_{-R}^\infty dt_0 \int_{-\pi(R+t_0)}^{\pi(R+t_0)} dl \int_{-\infty}^\infty dz C_s(s) \rho_{cs}(t_0) + z_Y \int_{-R}^\infty dt_0 \int_{-\pi(R+t_0)}^{\pi(R+t_0)} dl \int_{-\infty}^\infty dz C_d^s(s) \rho_{cd}(t_0) + \frac{2\pi\beta e^2 z_Y}{\epsilon} \int_{-R}^\infty u(x,t_0) \rho_{cd}(t_0) (t_0 + R) dt_0 \right\} \quad (IID.11)$$

con

$$S^2 = z^2 + (x_0 + R)^2 + (t_0 + R)^2 - 2(x_0 + R)(t_0 + R) \cos \left(\frac{l}{R+t_0} \right) \quad (IID.12)$$

y

$$u(x_0, t_0) = \ln \left\{ \frac{1}{2} \left((x_0 + R)^2 + (t_0 + R)^2 + |(x_0 + R)^2 - (t_0 + R)^2| \right) \right\} \quad (IID.13)$$

El primer término de la exponencial en (IID.11) puede ponerse como

$$\frac{4\pi\beta e^2 z_Y \sigma R}{\epsilon} \left[\ln R + \ln \left(1 + \frac{x_0}{R} \right) \right] \quad (IID.14)$$

El último término de la exponencial en (IID.11) puede escribirse de la siguiente manera

$$\frac{2\pi\beta e^2 z_r}{\epsilon} \ln(R^2) \int_{-R}^{\infty} (t_0+R) \rho_{cd}(t_0) dt_0 + \frac{2\pi\beta e^2 z_r}{\epsilon} \int_{-R}^{\infty} (t_0+R) \rho_{cd}(t_0) \times$$

$$\ln \left\{ 1 + \frac{x_0}{R} + \frac{t_0}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{x_0^2}{R^2} + \frac{t_0^2}{R^2} \right) + \left| \frac{x_0}{R} - \frac{t_0}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{x_0^2}{R^2} - \frac{t_0^2}{R^2} \right) \right| \right\} dt_0 \quad \text{(IID.15)}$$

Utilizando la relación (IIB.11) se tiene

$$g_{cd}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta e^2 z_r \sigma R}{\epsilon} \ln \left(1 + \frac{x_r}{R} \right) + \int_{-R}^{\infty} dt_0 \int_{-R(t_0)}^{\infty} dl \int_{-\infty}^{\infty} dz C_s(s) \rho_{cs}(t_0) \right.$$

$$\left. + z_r \int_{-R}^{\infty} dt_0 \int_{-R(t_0)}^{\infty} dl \int_{-\infty}^{\infty} dz C_d^{sr}(s) \rho_{cd}(t_0) + \frac{2\pi\beta e^2 z_r}{\epsilon} \int_{-R}^{\infty} u(x_0, t_0) \rho_{cd}(t_0) (t_0+R) dt_0 \right\} \quad \text{(IID.16)}$$

Desarrollando los logaritmos dentro de la exponencial para argumentos pequeños y tomando el límite $R \rightarrow \infty$, la ecuación (IID.16) puede reescribirse como

$$g_{cd}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta e^2 z_r \sigma R x}{\epsilon} + \int_{-\infty}^x dt \int_{-\infty}^t dl \int_{-\infty}^{\infty} dz C_s(s) \rho_{cs}(t) \right.$$

$$\left. + z_r \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dl \int_{-\infty}^{\infty} dz C_d^{sr}(s) \rho_{cd}(t) + \frac{2\pi\beta e^2 z_r}{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} (x+t+|x-t|) \rho_{cd}(t) dt \right\} \quad \text{(IID.17)}$$

en donde se han eliminado los subíndices cero de las variables x_0 y t_0 .

Desarrollando el término $\cos(l/(R+t_0))$ de (IID.12), la distancia interionica esta dada por

$$S^2 = z^2 + (x-t)^2 + l^2 \quad \text{(IID.18)}$$

La expresión anterior da la distancia s en coordenadas cartesianas.

Finalmente, en coordenadas bipolares, la ecuación (IID.17) es

$$\begin{aligned}
 q_{ck}(x) = & \exp \left\{ \frac{4\pi\beta e z_k \sigma R x}{\epsilon} + \pi \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{cs}(t) dt \int_{|x-t|}^{\infty} S C_s(s) ds \right. \\
 & \left. + \pi \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{cd}(t) dt \int_{|x-t|}^{\infty} S C_d^s(s) ds + \frac{2\pi f e^2 z_k}{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} (x+t+i|x-t|) f_{cd}(t) dt \right\} \quad \text{(IID.19)}
 \end{aligned}$$

La ecuación anterior es la expresión de las ecuaciones HNC para la

APENDICE IIE

INTEGRAL DE LN (S₀)

Al evaluar numéricamente el kernel K_D(x,t), para el caso x = t, la integral de ln S₀ (véase la ec. 2.3.17d), proveniente de J₂, diverge en ϕ = 0. Sin embargo, puede demostrarse que el integrando tiende a un límite y que, por lo tanto, la integral numérica puede realizarse. Para x = t se tiene que

$$\int_0^{\phi_0} \ln S_0 d\phi = \ln(a \times \phi_0) + \frac{1}{2} \int_0^{\phi_0} \ln(1 - \cos\phi) d\phi \quad \text{(IIE.1)}$$

Realizando una integración por partes podemos reescribir la integral anterior de la siguiente manera

$$\int_0^{\phi_0} \ln S_0 d\phi = \phi_0 \ln a - \frac{1}{2} \int_0^{\phi_0} \frac{\phi \operatorname{sen}\phi}{1 - \cos\phi} d\phi \quad \text{(IIE.2)}$$

El integrando del lado derecho es igual a 2 cuando ϕ → 0, de manera que, redefiniendo el integrando de la integral impropia en (IIE.2) de la siguiente manera

$$\left\{ \begin{array}{ll} 2 & \dots \dots \dots \phi = 0 \\ \frac{\phi \operatorname{sen}\phi}{1 - \cos\phi} & \dots \dots \dots \phi \neq 0 \end{array} \right. \quad \text{(IIE.3)}$$

se obtiene una integral propia que puede llevarse a cabo en forma numérica.

R E F E R E N C I A S

REFERENCIAS

- 1 .- C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules" (Wiley, New York, 1961).
- 2 .- S.S. Dukhin y B.V. Derjaguin, en "Surface and Colloid Science", editado por Egon Matijevic (John Wiley, 1974), Vol. 7.
- 3 .- A.M. James, en "Surface and Colloid Science", editado por R.J. Good y R.R. Stromberg (Plenum Press), Vol. 11.
- 4 .- D.A. Haydon, en "Recent Progress in Surface Science", editado por J.F. Danielli y K.G.A. Pankhurst (Academic Press, 1964), Vol. 1.
- 5 .- D.A. McQuarrie, "Statistical Mechanics" (Harper and Row, New York, 1976).
- 6 .- M. Lozada-Cassou, Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, México (1980).
- 7 .- C.H. Anderson y M.T. Record Jr., Ann. Rev. Phys. Chem. 33, 191 (1982).
- 8 .- Referencias 93 a 96 de la referencia 7 de este trabajo.
- 9 .- D. Bratko y V. Vlachy, Chem. Phys. Lett. 90, 434 (1982).
- 10.- J.P. Hansen y I.R. McDonald, "Theory of Simple Liquids" (Academic Press, Londres, 1976).
- 11.- G.S. Rushbrooke y H.I. Scoins, Proc. Roy. Soc. 216A, 203 (1953).
- 12.- G. Stell, Physica 29, 517 (1963); en "The Equilibrium Theory of Classical Fluids" (Benjamin, New York, 1964).
- 13.- J.A. Schellman y D. Stigter, Biopolymers 16, 1415 (1977).
- 14.- D. Stigter, J. Phys. Chem. 82, 1417 (1978).

- 15.- D. Stigter, J. Phys. Chem. 82, 1424 (1978).
- 16.- D. Stigter, J. Phys. Chem. 82, 1603 (1978).
- 17.- D. Stigter, J. Phys. Chem. 83, 1670 (1979).
- 18.- M. Fixman y S. Jagannathan, J. Chem. Phys. 75, 4048 (1981).
- 19.- P.H. Wiersema, A.L. Loeb y J.Th.G. Overbeek, J. Colloid Interface Sci. 22, 78 (1966).
- 20.- G.S. Manning, J. Chem. Phys. 51, 924 (1969); 51, 934 (1969); 51, 3249 (1969).
- 21.- G.S. Manning, Biophys. Chem. 7, 95 (1977); 9, 65 (1978).
- 22.- M. Guéron y G. Weisbuch, Biopolymers 19, 353 (1980); J. Phys. Chem. 83, 1991 (1979); G. Weisbuch y M. Gueron, ibid. 85, 517 (1981).
- 23.- G.S. Manning, Biopolymers 11, 937 (1972); 11, 951 (1972).
- 24.- G.S. Manning, Q. Rev. Biophys. 11 2, 179 (1978).
- 25.- J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 2, 767 (1934).
- 26.- D. Henderson, J.A. Barker y M. Lozada-Cassou, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, B1, 457 (1985).
- 27.- M. Fixman, J. Chem. Phys. 70, 4995 (1979).
- 28.- C.W. Outhwaite, Mol. Phys. 20, 705 (1971).
- 29.- C.W. Outhwaite, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, a ser publicado.
- 30.- D. Stigter, J. Colloid Interface Sci. 53, 296 (1975).
- 31.- S. Sugai y K. Nitta, Biopolymers, 12, 1363 (1973).
- 32.- E. Diaz Herrera, Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, México (1986).
- 33.- S.L. Brenner y D.A. McQuarrie, J. Theor. Biol. 39, 343 (1973).
- 34.- G.V. Ramanathan, J. Chem. Phys. 78, 3223 (1983).

- 35.- J. TH. G. Overbeek y P.H. Wiersema, en "Electrophoresis", editado por M. Bier (Academic Press, New York, 1967), Vol. II.
- 36.- V. Vlachy y A.D.J. Haymet, a ser publicado.
- 37.- P. Mills, C.F. Anderson y M.T. Record Jr., J. Phys. Chem. 89, 3984 (1985).
- 38.- N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Selskab 2, 9 (1926).
- 39.- H. Eyring, D. Henderson, B.J. Stover y E.M. Eyring, "Statistical Mechanics and Dynamics" (Wiley, New York, 1982).
- 40.- M. Lozada-Cassou, R. Saavedra-Barrera y D. Henderson, J. Chem. Phys. 77, 5150 (1982); M. Lozada-Cassou y D. Henderson, J. Phys. Chem. 87, 2821 (1983); D. Henderson, L. Blum y M. Lozada-Cassou, J. Electroanal. Chem. 150, 291 (1983); J. Barojas, D. Henderson y M. Lozada-Cassou, J. Phys. Chem. 87, 4547 (1983); R. Saavedra-Barrera, M. Lozada-Cassou y D. Henderson, Kinam 4, 187 (1982).
- 41.- J.M. Bailey, Biopolymers 12, 559 (1973).
- 42.- T. Croxton, D.A. McQuarrie, G.N. Patey, G.M. Torrie y J.P. Valleau, Can. J. Chem. 59, 1998 (1981).
- 43.- G.M. Torrie, J.P. Valleau y G.N. Patey, J. Chem. Phys. 76, 4615 (1982).
- 44.- C.W. Outhwaite y L.B. Bhuiyan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 79, 707 (1983).
- 45.- S.L. Carnie, D.Y.C. Chan, D.J. Mitchell y B.W. Ninham, J. Chem. Phys. 74, 1472 (1981).
- 46.- T. Croxton y D.A. McQuarrie, Chem. Phys. Lett. 68, 489 (1979); Mol. Phys. 42, 141 (1978).

- 47.- L.B. Bhuiyan, C.W. Outhwaite y S. Levine, Mol. Phys. 42, 1271 (1981); C.W. Outhwaite y L.B. Bhuiyan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 79, 707 (1983).
- 48.- G.M. Torrie y J.P. Valleau, J. Chem. Phys. 73, 5807 (1980); 76, 4623 (1982).
- 49.- M. Le Bret y B.H. Zimm, Biopolymers 23, 271 (1984).
- 50.- L. Carnie y D.Y.C. Chan, J. Chem. Phys. 73, 2949 (1980).
- 51.- L. Blum y D. Henderson, J. Chem. Phys. 74, 1902 (1981); D. Henderson y L. Blum, J. Electroanal. Chem. 132, 1 (1982).
- 52.- J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, F. Vericat y L. Blum, J. Electroanal. Chem. 158, 253 (1983).
- 53.- W. Schmickler y D. Henderson, J. Chem. Phys. 80, 3381 (1984).
- 54.- J.C. Rasaiah, J. Solution Chem. 2, 301 (1973).
- 55.- D. Henderson, L. Blum y W.R. Smith, Chem. Phys. Lett. 63, 381 (1979); D. Henderson y L. Blum, J. Electroanal. Chem. 111, 217 (1980).
- 56.- M. Lozada-Cassou, J. Chem. Phys. 75, 1412 (1981); 77, 5258 (1982).
- 57.- M. Lozada-Cassou, J. Phys. Chem. 87, 3729 (1983).
- 58.- M. Lozada-Cassou, Reporte Interno, Universidad Autónoma Metropolitana, México (1981); J. Chem. Phys. 80, 3344 (1984).
- 59.- R. Bacquet y P.J. Rossky, J. Phys. Chem. 88, 2660 (1984).
- 60.- J. Lyklema, J. Colloid Interface Sci. 58, 242 (1977).
- 61.- M. Smoluchowsky, Bull. Acad. Sci. Cracovie, 182 (1903).
- 62.- D.C. Henry, Proc. R. soc. London Ser. A 133, 106 (1931).
- 63.- A. de Keizer, W.P.J.T. Van der Drift y J.Th.G. Overbeek, Biophys. Chem. 3, 107 (1975).

- 64.- D. Stigter, J. Phys. Chem. 68, 3600 (1964).
- 65.- J. Lyklema y J.Th.G. Overbeek, J. Colloid Sci. 16, 501 (1961).
- 66.- H.J. Van de Hul, J. Colloid Interface Sci. 92, 217 (1983).
- 67.- K. Hiroike, J. Phys. Soc. Jpn. 27, 1415 (1969); Mol. Phys. 33, 1195 (1977).
- 68.- P. Nielaba y F. Forstmann, en preparacion.
- 69.- M. Lozada-Cassou y R. Saavedra-Barrera, Reporte Interno, Universidad Autónoma Metropolitana, México (1981).
- 70.- A. Tani y D. Henderson, J. Chem. Phys. 79, 2390 (1983).
- 71.- A. Katchalsky, Pure Appl. Chem. 26, 327 (1971) y las referencias citadas ahí.
- 72.- R.W. O'Brien y L.R. White, J. Chem. Soc. Faraday 1, 74, 1607 (1978).
- 73.- R.W. O'Brien y R.J. Hunter, Can. J. Chem. 59, 1878 (1981).
- 74.- R.W. O'Brien, J. Colloid Interface Sci. 92, 204 (1983).
- 75.- H. Ohsima, T.W. Healy y L.R. White, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 79, 1613 (1983).
- 76.- K.N. Davies y A.K. Holliday, Trans. Faraday Soc. 48, 1061 (1952); 48, 1066 (1952).
- 77.- P.J. Anderson, Trans. Faraday Soc. 55, 1421 (1959).
- 78.- C.L. Sieglaff y J. Mazur, J. Colloid Sci. 15, 437 (1960).
- 79.- R.H. Ottewill y R.F. Woodbridge, J. Colloid Sci. 19, 606 (1964).
- 80.- A.G. Van der Put y B.H. Bijsterbosch, J. Colloid Interface Sci. 92, 499 (1983).
- 81.- Th.J.J. Van der Hoven, Tesis doctoral, Agricultural University, Wageningen, Holanda (1984).

- 82.- H.J. Van den Hul, J. Colloid Interface Sci. 86, 173 (1982).
- 83.- W. Smit y H.N. Stein, J. Colloid Interface Sci. 49, 177
(1974).
- 84.- I. Kemp, Trans. Faraday Soc. 31, 1347 (1935).
- 85.- M. Mooney, J. Phys. Chem. 35, 331 (1931).
- 86.- P.D. Ross y R.L. Scruggs, Biopolymers 2, 79 (1964); 2, 231
(1964).
- 87.- R.A. Robinson y R.M. Stokes, "Electrolyte Solutions"
(Academic, New York, 1955).
- 88.- V. Vlachy y D.A. McQuarrie, J. Chem. Phys 83, 1927 (1985).
- 89.- E. González-Tovar, M. Lozada-Cassou y D. Henderson,
J. Chem. Phys. 83, 361 (1985).
- 90.- I.S. Gradshteyn y I.M. Ryzhik, "Table of Integrals, Series and
Products" (Academic Press, 1980).
- 91.- D. Henderson y L. Blum, J. Chem. Phys. 69, 5441 (1978);
J. Electroanal. Chem. 93, 151 (1978).
- 92.- B.J. Carroll y D.A. Haydon, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1,
71, 361 (1975).

PIES DE FIGURAS

Y

FIGURAS

PIES DE FIGURAS

FIGURA 1.- Representación esquemática de la Doble Capa Eléctrica (DCE).

FIGURA 2.- Distribución de carga alrededor de una partícula coloidal con carga negativa.

FIGURA 3.- Curvas del potencial electrostático promedio para una DCE asociada a una partícula con potencial superficial ψ_0 . La curva inferior muestra el caso en el que $\psi_0 \psi_\delta < 0$.

FIGURA 4.- La estructura del ADN propuesta por Watson y Crick.

FIGURA 5.- Fuerzas presentes en la electroforesis. La línea interrumpida representa la DCE.

FIGURA 6.- Variación de la movilidad en función de k_a (referencia 62).

FIGURA 7.- Geometría del Modelo Simple.

FIGURA 8.- Potencial zeta para un electrolito simétrico monovalente ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función de la densidad de carga superficial σ para diversos valores del radio del cilindro. Las curvas en la parte superior de la gráfica son para una concentración de 0.01 M y el conjunto de curvas en la parte inferior son para 1 M . Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 9.- Potencial zeta para un electrolito simétrico divalente ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función de la densidad de carga superficial σ para diversos valores del radio del cilindro. Las curvas en la parte superior de la gráfica son para una concentración de 0.005 M y el conjunto de curvas en la parte inferior son para 0.5 M . Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 10.- a), b) y c): Variación del potencial zeta como función de la densidad de carga superficial σ_0 sobre una partícula coloidal aproximadamente esférica. El significado de los símbolos se incluye en la misma figura (tomadas de la referencia 92). *Curvas experimentales.*

FIGURA 11.- Potencial zeta para un electrolito simétrico divalente ($T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función de la densidad de carga superficial para dos diferentes valores del diámetro iónico $a = 1$ y 4.25 \AA , y para dos concentraciones molares del electrolito ($\rho_+ = \rho_- = 0.005 \text{ M}$ y 0.5 M). El radio del cilindro es de 5 \AA para todas las curvas. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 12.- Potencial zeta para un electrolito simétrico monovalente ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función del inverso del radio del cilindro para densidad de carga constante. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 13.- Potencial zeta para un electrolito simétrico divalente ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función del inverso del radio del cilindro para densidad de carga constante. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 14.- Potencial zeta para un electrolito simétrico monovalente ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función del inverso del radio del cilindro para potencial superficial constante. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 15.- Potencial zeta para un electrolito simétrico divalente ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función del inverso del radio del cilindro para potencial superficial constante. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 16.- Carga de exceso adsorbida por la partícula cilíndrica para un electrolito 1:1 ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función del inverso del radio del cilindro para densidad de carga constante. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 17.- Carga de exceso adsorbida por la partícula cilíndrica para un electrolito 2:2 ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función del inverso del radio del cilindro para densidad de carga constante. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 18.- Carga de exceso adsorbida por la partícula cilíndrica para un electrolito 1:1 ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función del inverso del radio del cilindro para potencial superficial constante. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 19.- Carga de exceso adsorbida por la partícula cilíndrica para un electrolito 2:2 ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función del inverso del radio del cilindro para potencial superficial constante. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 20.- Perfiles de las funciones de distribución de un electrolito 1:1 con densidad electrolítica 1 M ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) para diversos radios del cilindro. En todas las curvas el valor de la densidad de carga superficial es $\sigma = 0.220 \text{ C/m}^2$. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente. Al graficar los valores de las abscisas se utilizó una escala proporcional a \sinh^{-1} .

FIGURA 21.- Curva del potencial electrostático promedio de un electrolito 1:1 con densidad electrolítica 1 M ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) para diversos radios del cilindro. En todas las curvas el valor de la densidad de carga superficial es $\sigma = 0.220 \text{ C/m}^2$. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente. Al graficar los valores de las abscisas se utilizó una escala proporcional a \sinh^{-1} .

FIGURA 22.- Perfiles de las funciones de distribución de un electrolito 2:2 con densidad electrolítica 0.5 M ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) para diversos radios del cilindro. En todas las curvas el valor de la densidad de carga superficial es $\sigma = 0.3031 \text{ C/m}^2$. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente. Al graficar los valores de las abcisas se utilizó una escala proporcional a \sinh^{-1} .

FIGURA 23.- Curva del potencial electrostático promedio de un electrolito 2:2 con densidad electrolítica 0.5 M ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) para diversos radios del cilindro. En todas las curvas el valor de la densidad de carga superficial es $\sigma = 0.3031 \text{ C/m}^2$. Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente. Al graficar los valores de las abcisas se utilizó una escala proporcional a \sinh^{-1} .

FIGURA 24.- Perfiles de las funciones de distribución de un electrolito 1:1 con densidad electrolítica 1 M ($T = 298^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) para dos diferentes diámetros iónicos ($a = 1$ y 4.25 \AA). En todas las curvas la densidad de carga superficial es $\sigma = 0.220 \text{ C/m}^2$ y el radio del cilindro tiene como valor 5 \AA . Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente. Al graficar los valores de las abscisas se utilizó una escala proporcional a \sinh^{-1} .

FIGURA 25.- Movilidad electroforética reducida para un electrolito 1:1 ($T = 274.66^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función de la concentración electrolítica para dos valores del diámetro iónico ($a = 4.25$ y 7.4 \AA). En todas las curvas la densidad de carga superficial es $\sigma = 0.1544 \text{ C/m}^2$ ($\xi = 4.6$) y el radio del cilindro tiene como valor 9.8 \AA . Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente. Los puntos son datos experimentales tomados de la referencia B6 ($\bullet = \text{Li}^+$, $\blacksquare = \text{Na}^+$, $\circ = \text{K}^+$ y $\blacktriangle = \text{TMA}^+$).

FIGURA 26.- Carga de exceso adsorbida por la partícula cilíndrica para un electrolito 1:1 ($T = 274.66^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) como una función de la densidad electrolítica para dos valores del diámetro iónico ($a = 4.25$ y 7.4 \AA). En todas las curvas la densidad de carga superficial es $\sigma = 0.1544 \text{ C/m}^2$ ($\xi = 4.6$) y el radio del cilindro tiene como valor 9.8 \AA . Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de INC/MSA y PB, respectivamente.

FIGURA 27.- Perfiles de las funciones de distribución de un electrolito 1:1 ($a = 4.25 \text{ \AA}$, $T = 274.66^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) para varias concentraciones electrolíticas (0.1 , 0.2 y 1 M). En todas las curvas la densidad de carga superficial es $\sigma = 0.1544 \text{ C/m}^2$ ($\xi = 4.6$) y el radio del cilindro tiene como valor 9.8 \AA . Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de INC/MSA y PB, respectivamente. Al graficar los valores de las abscisas se utilizó una escala proporcional a \sinh^{-1} .

FIGURA 28.- Perfiles de las funciones de distribución de un electrolito 1:1 ($a = 7.4 \text{ \AA}$, $T = 274.66^\circ\text{K}$, $\epsilon = 78.5$) para varias concentraciones electrolíticas (0.05, 0.2 y 1 M). En todas las curvas la densidad de carga superficial es $\sigma = 0.1544 \text{ C/m}^2$ ($\xi = 4.6$) y el radio del cilindro tiene como valor 9.8 \AA . Las líneas sólida e interrumpida muestran los resultados de HNC/MSA y PB, respectivamente. Al graficar los valores de las abscisas se utilizó una escala proporcional a \sinh^{-1} .

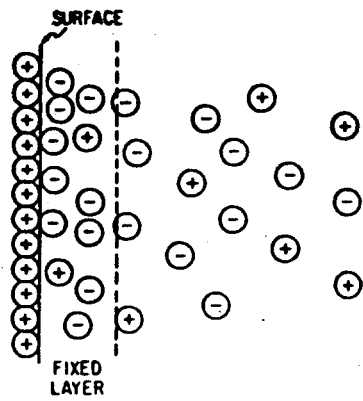


FIG. 1

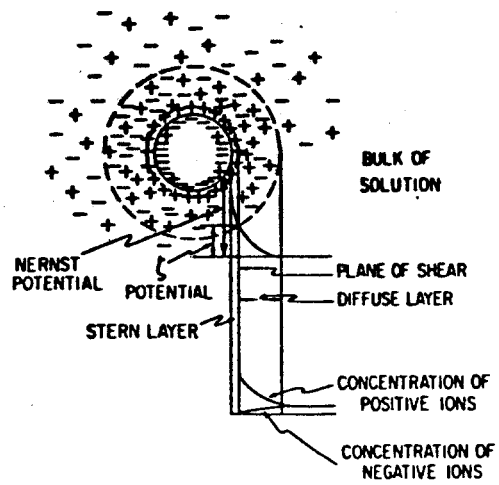


FIG. 2

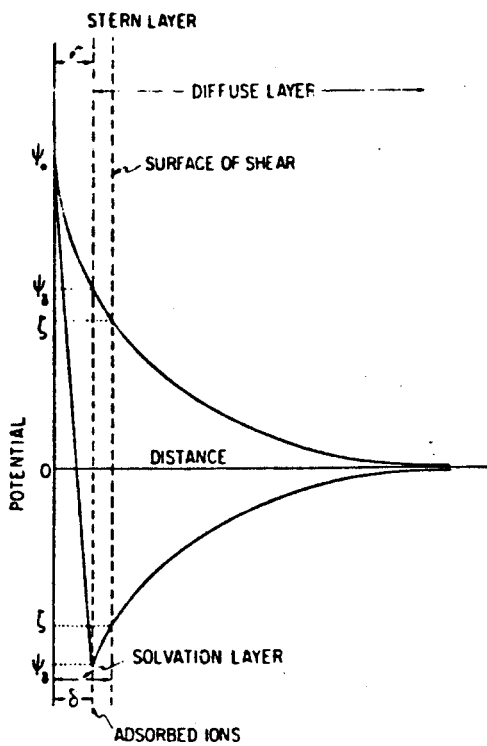


FIG. 3

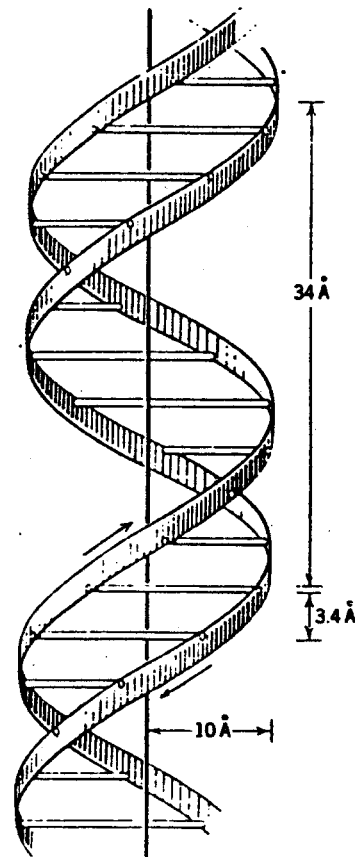


FIG. 4

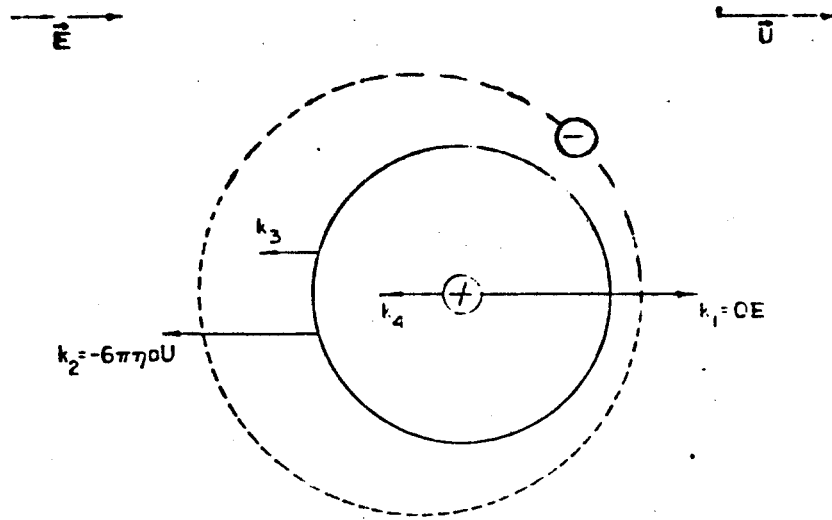


FIG. 5

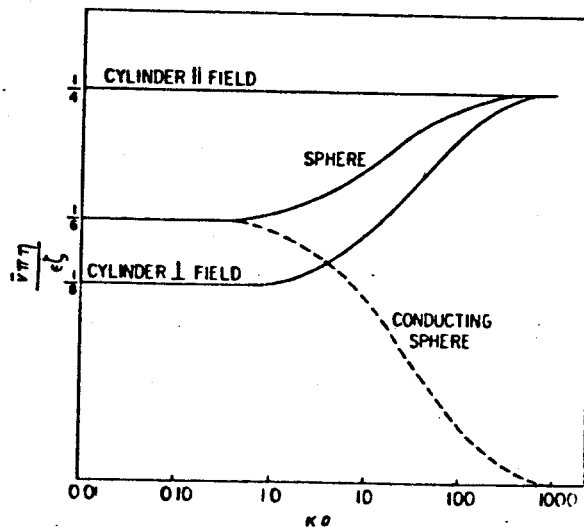


FIG. 6

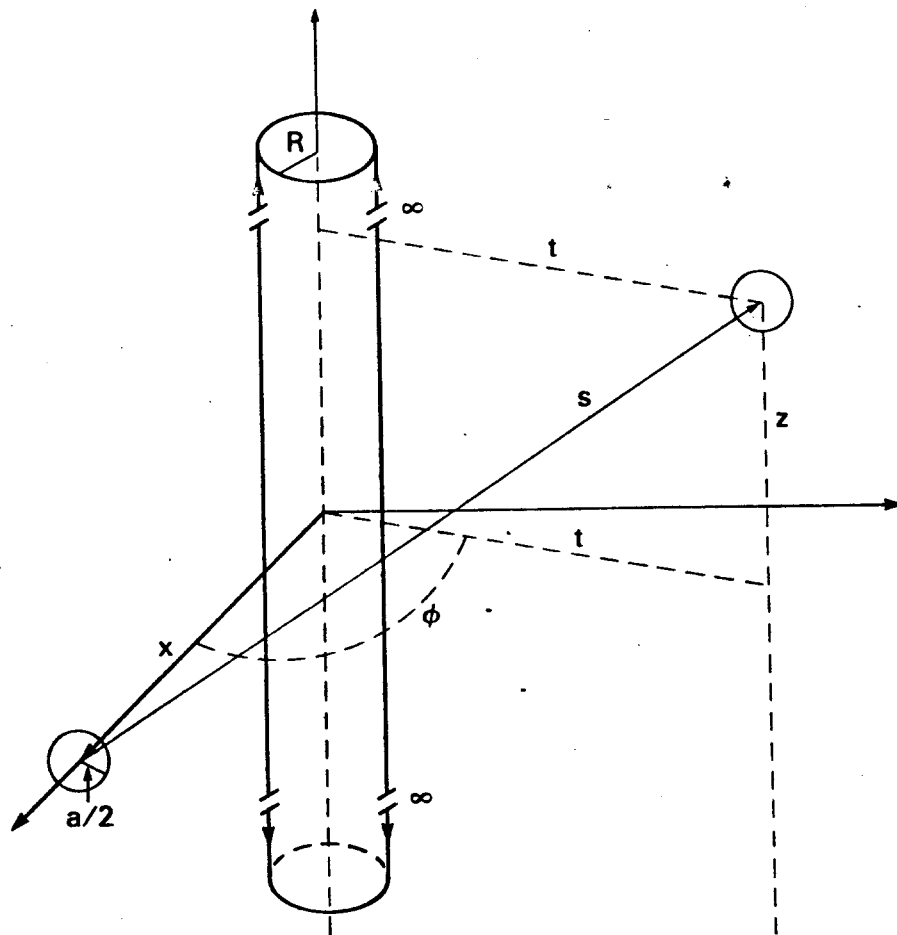


FIG. 7

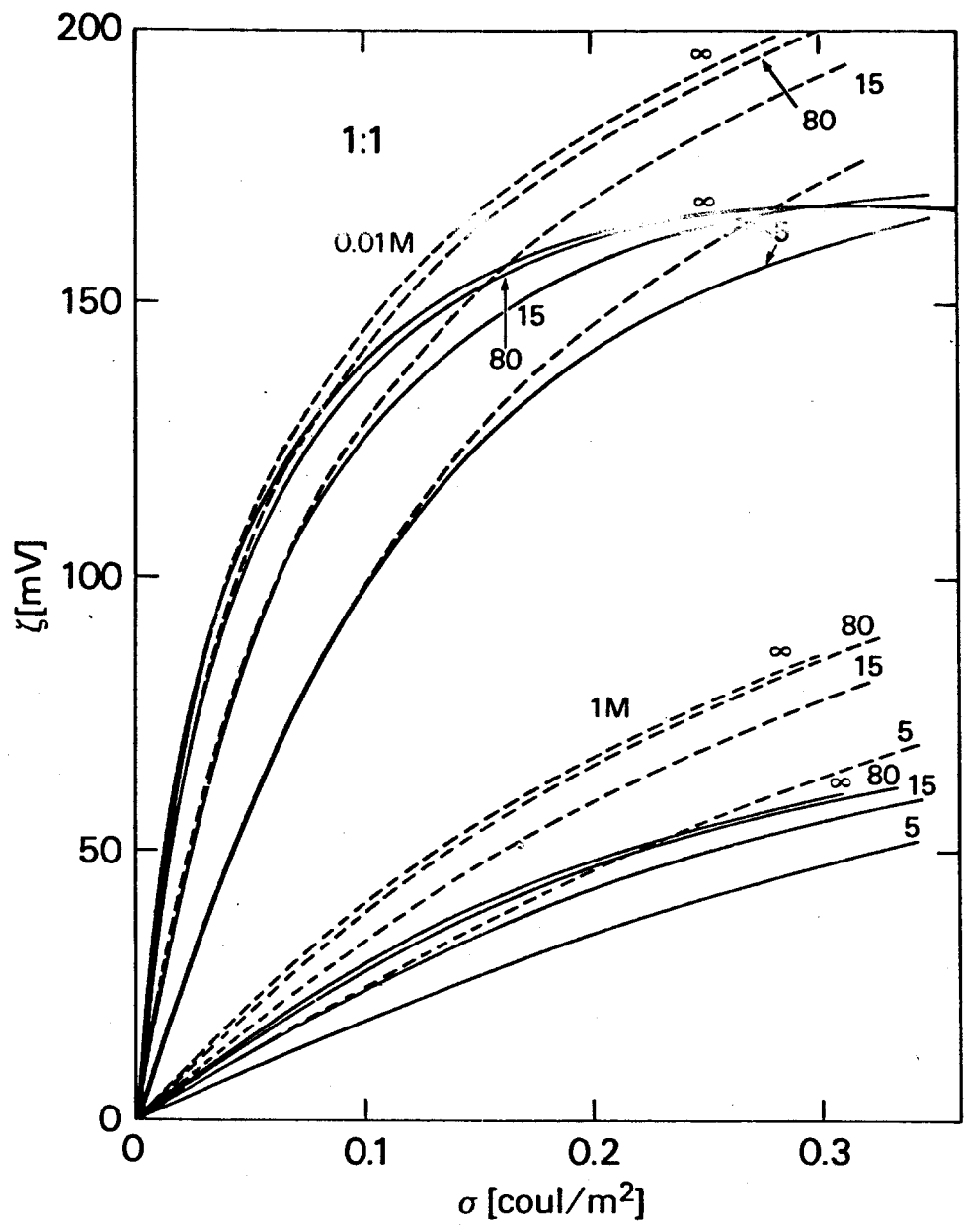


FIG. 8

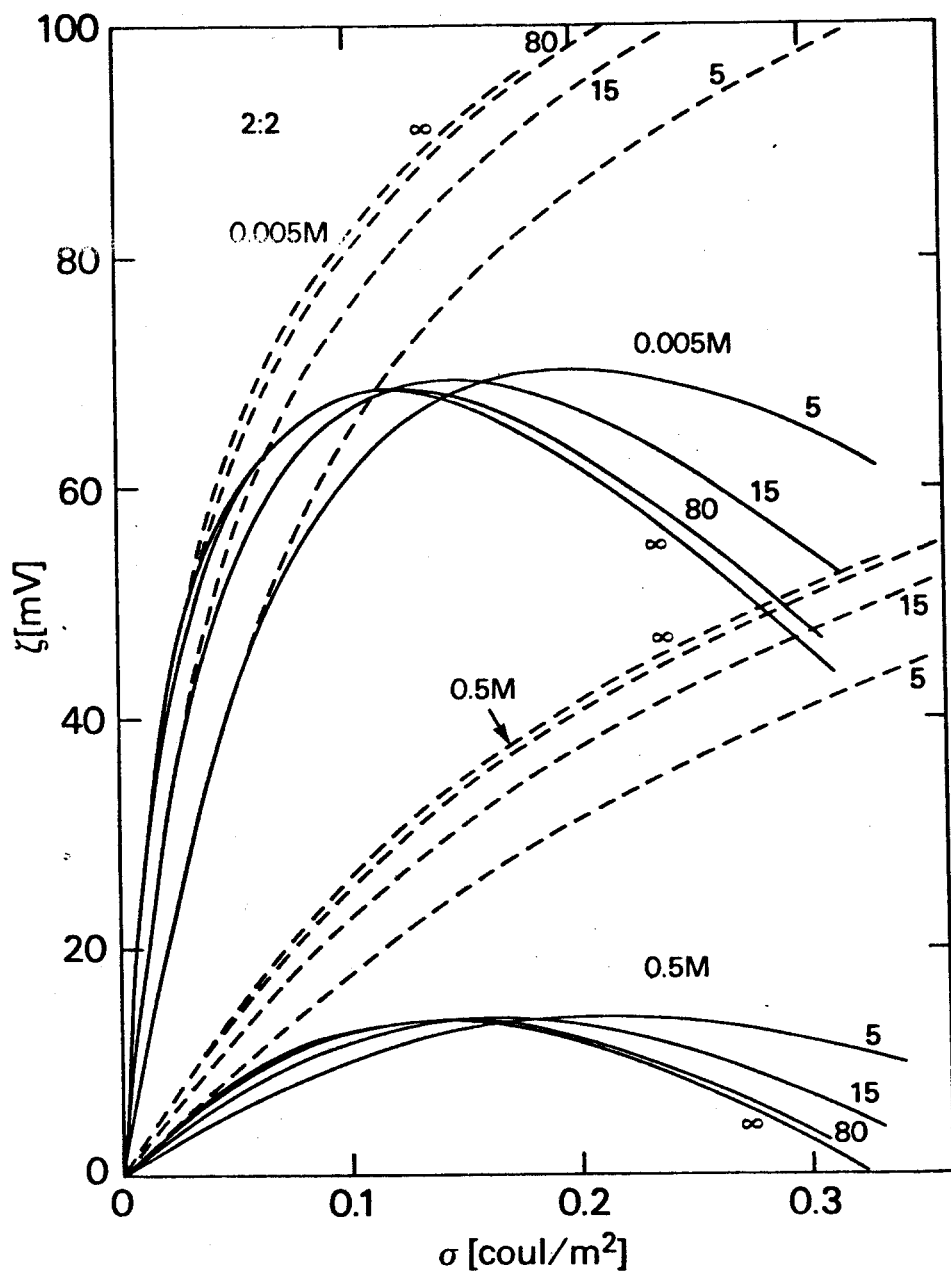


FIG. 9

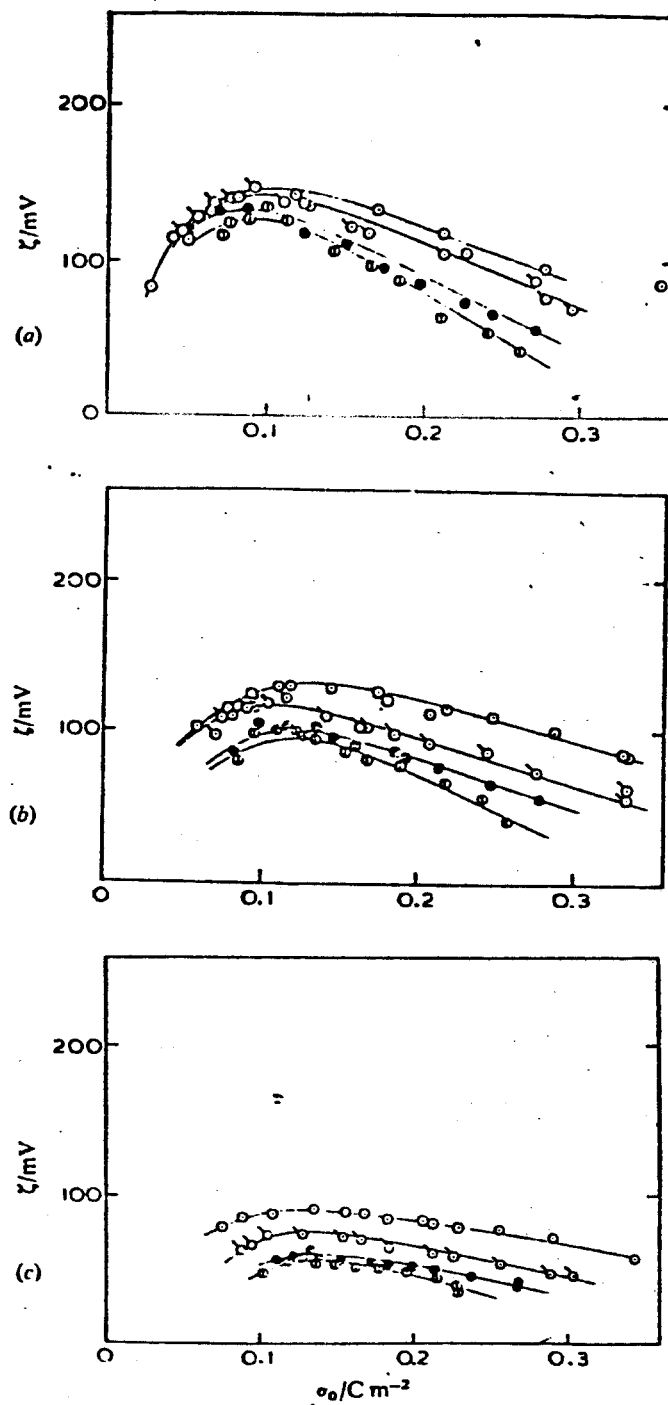


FIG. 10—The variation of electrokinetic potential, ζ , with interfacial charge density, σ_0 . \odot = DTMAB; \circ = DTEAB; \bullet = DTPAB; $\textcircled{\bullet}$ = DTBAB. (Lines are for guidance only.) (a) $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$; (b) $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$; (c) $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$. (Ref. 92).

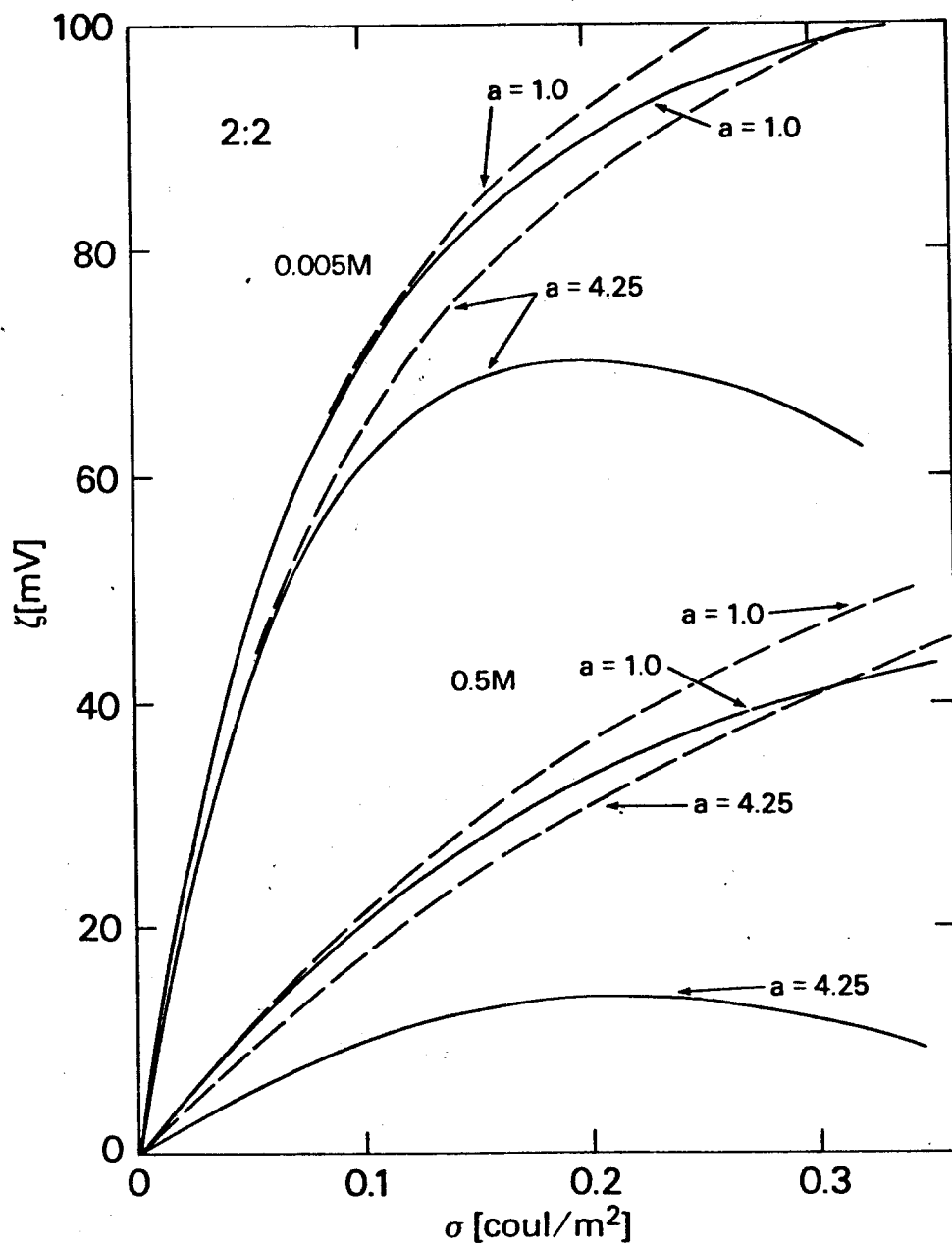


FIG. II

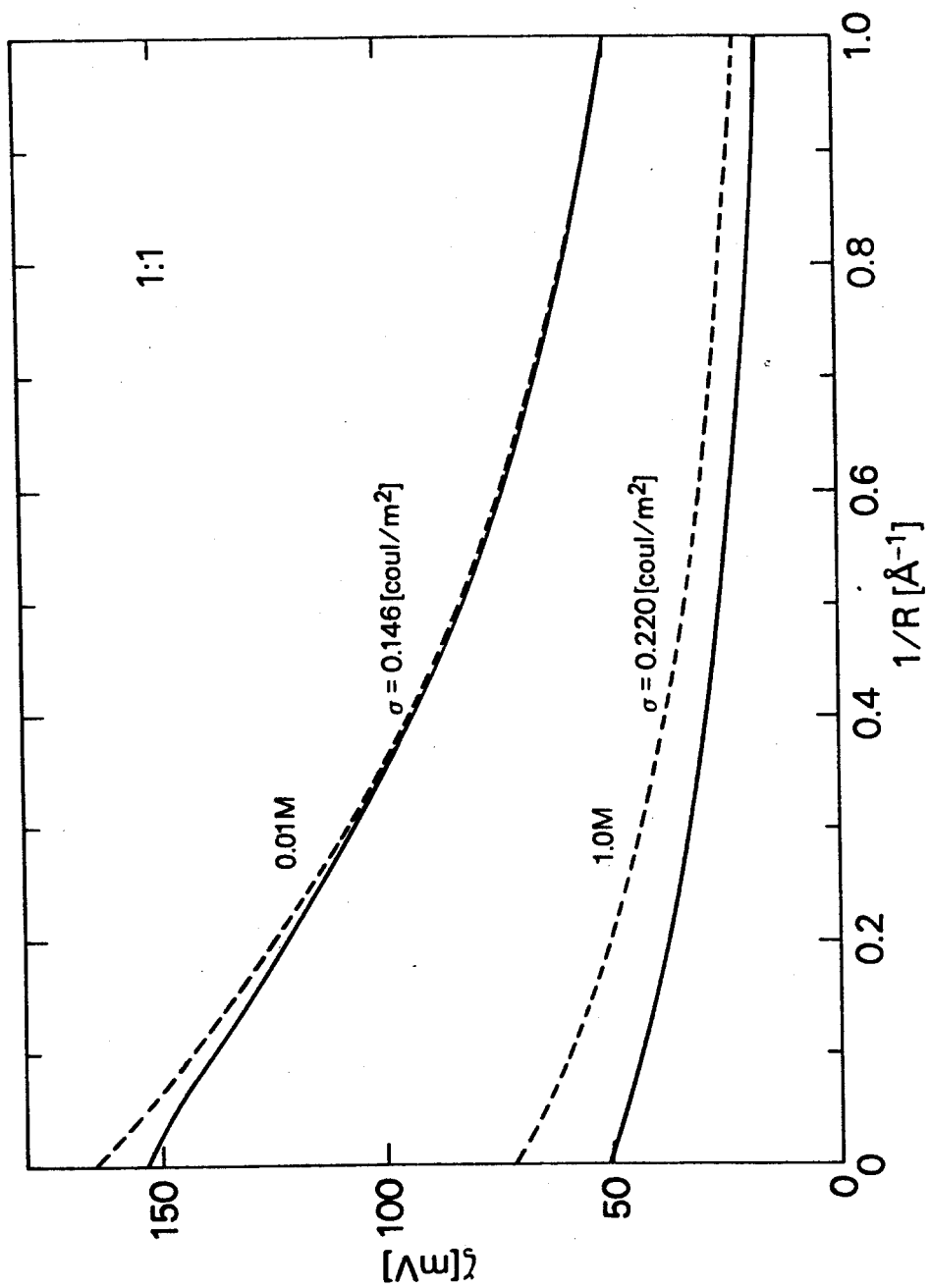


FIG. 12

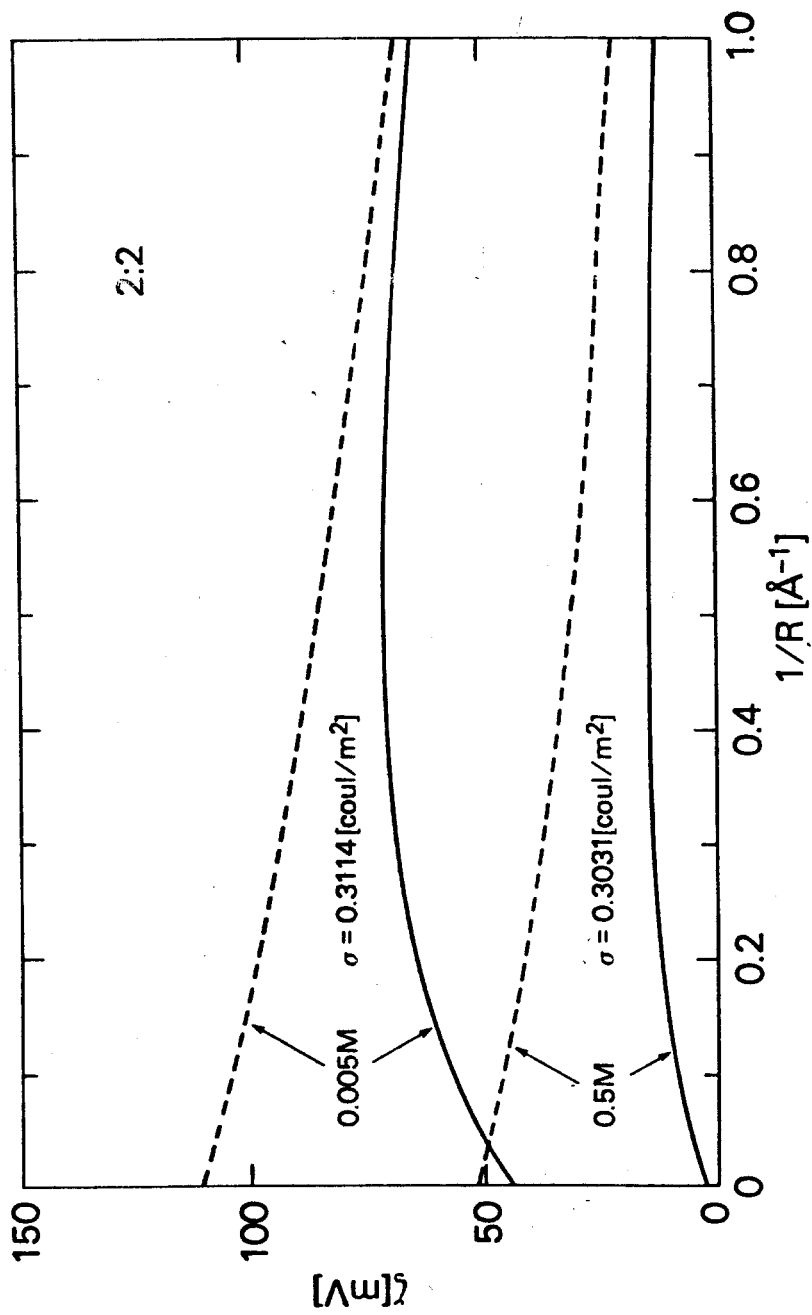


FIG. 13

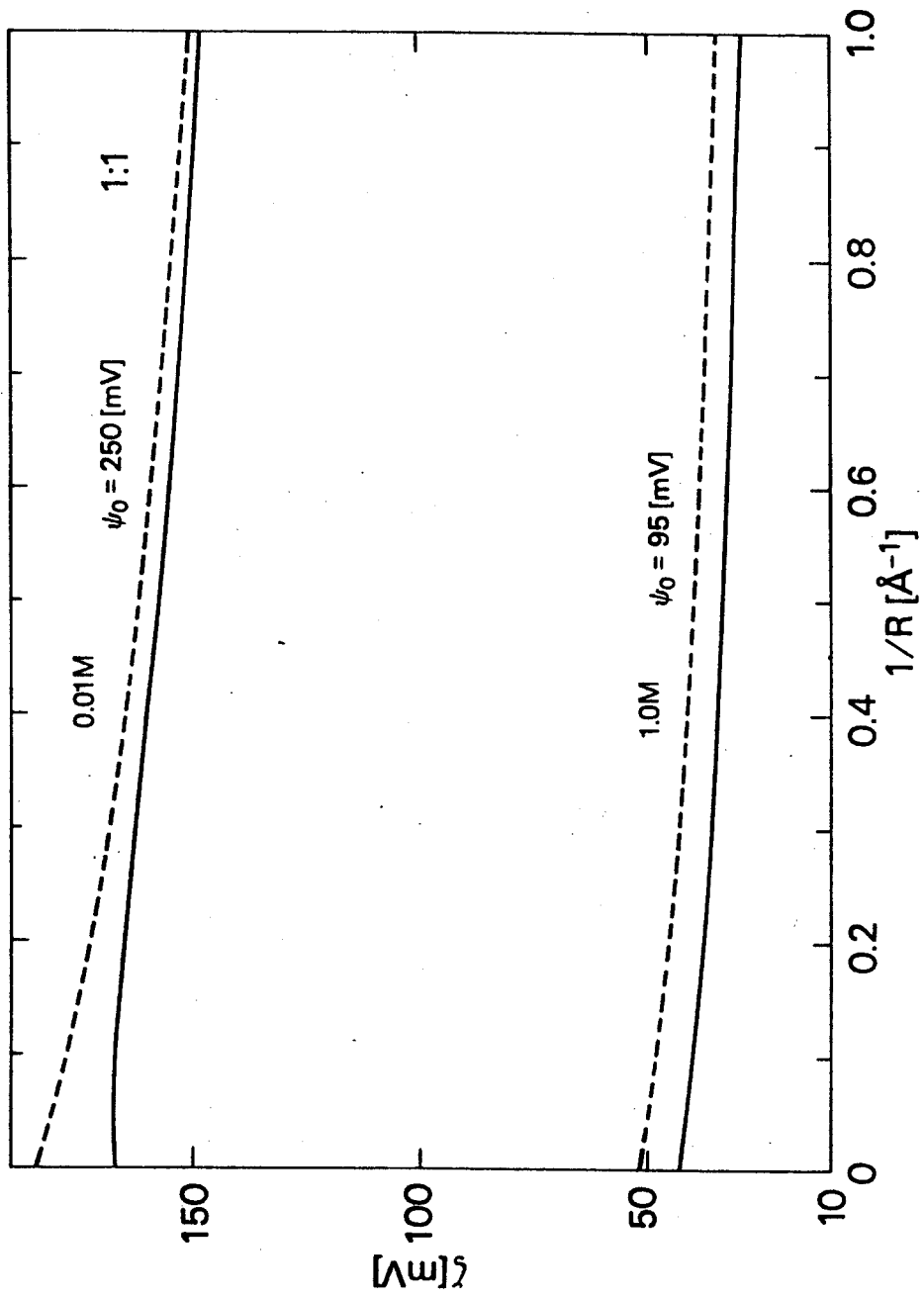


FIG. 14

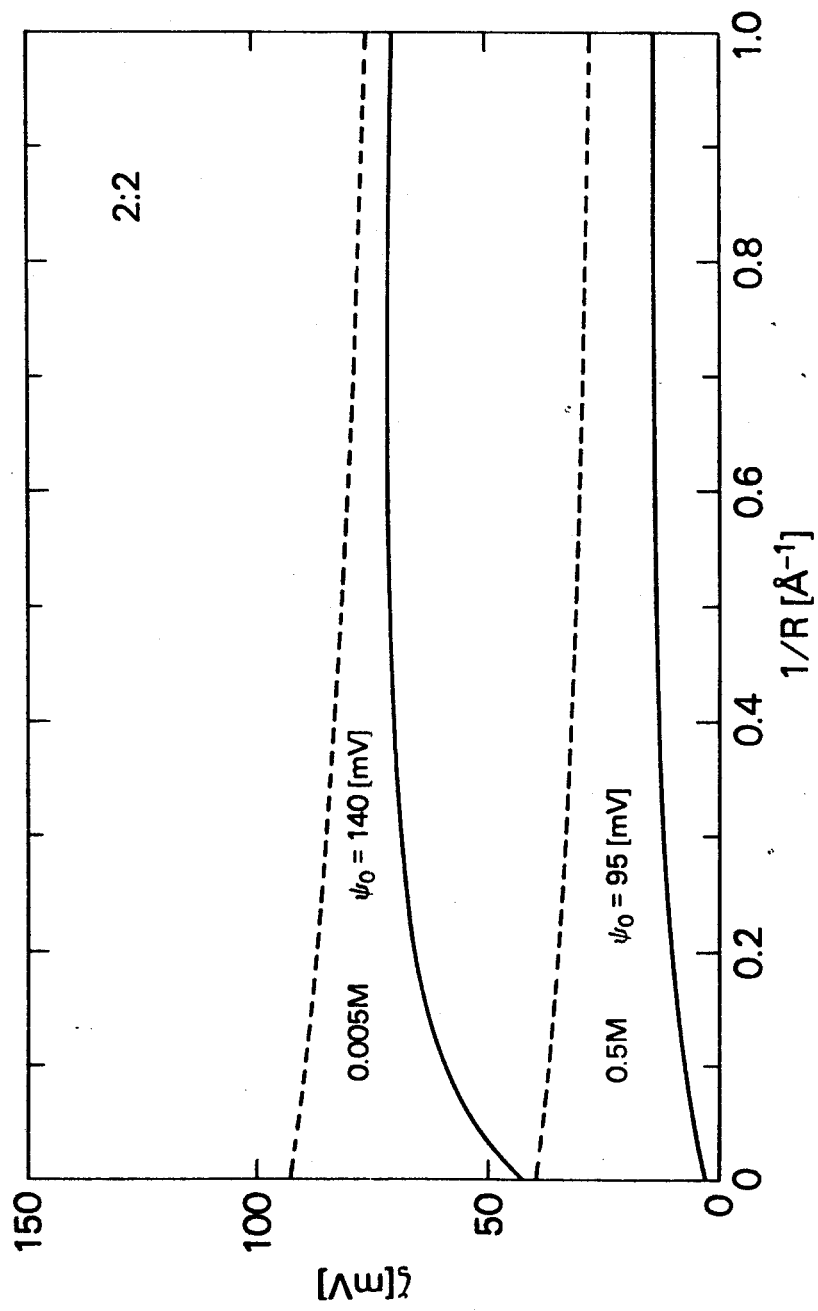


FIG. 15

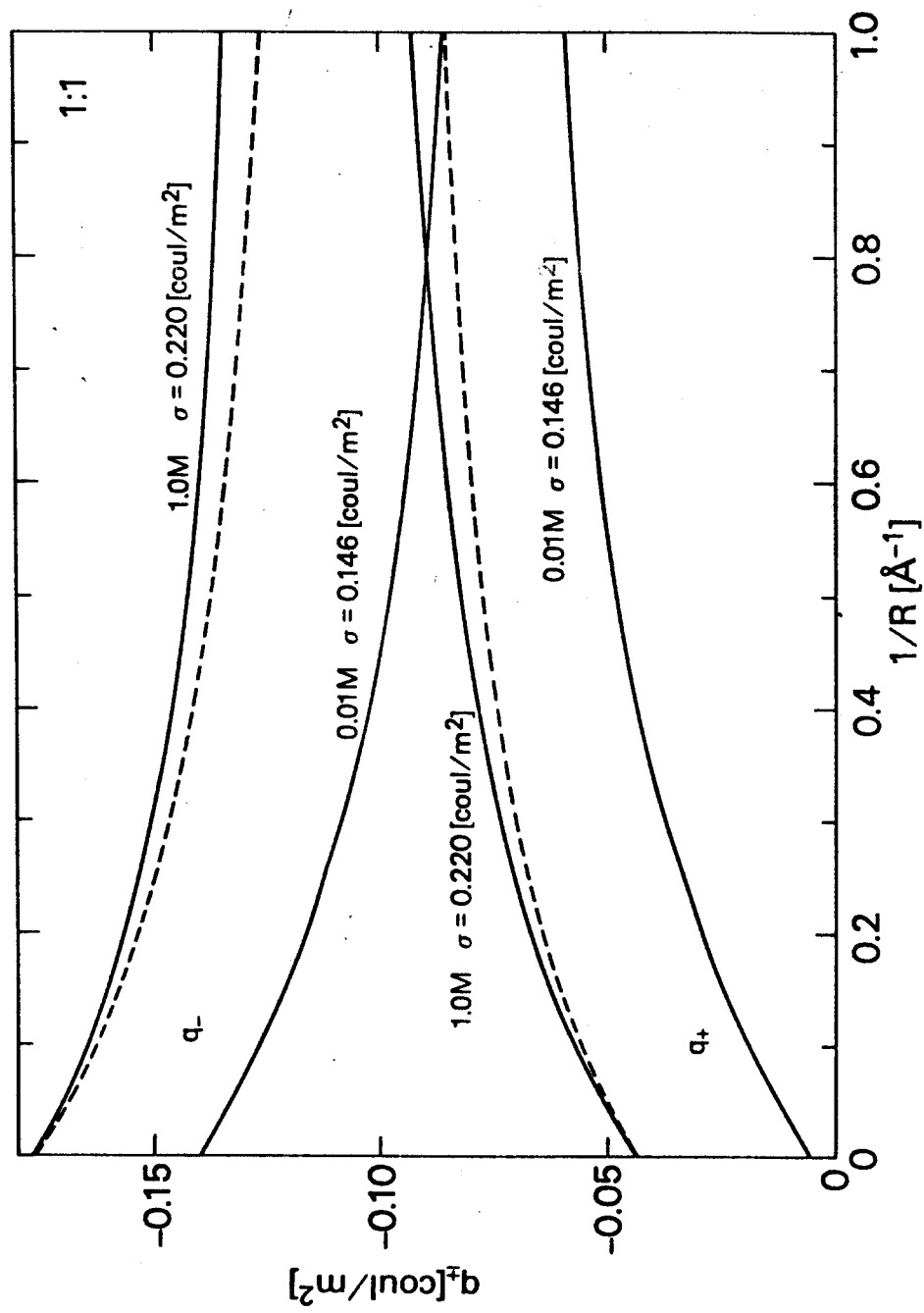


FIG. 16

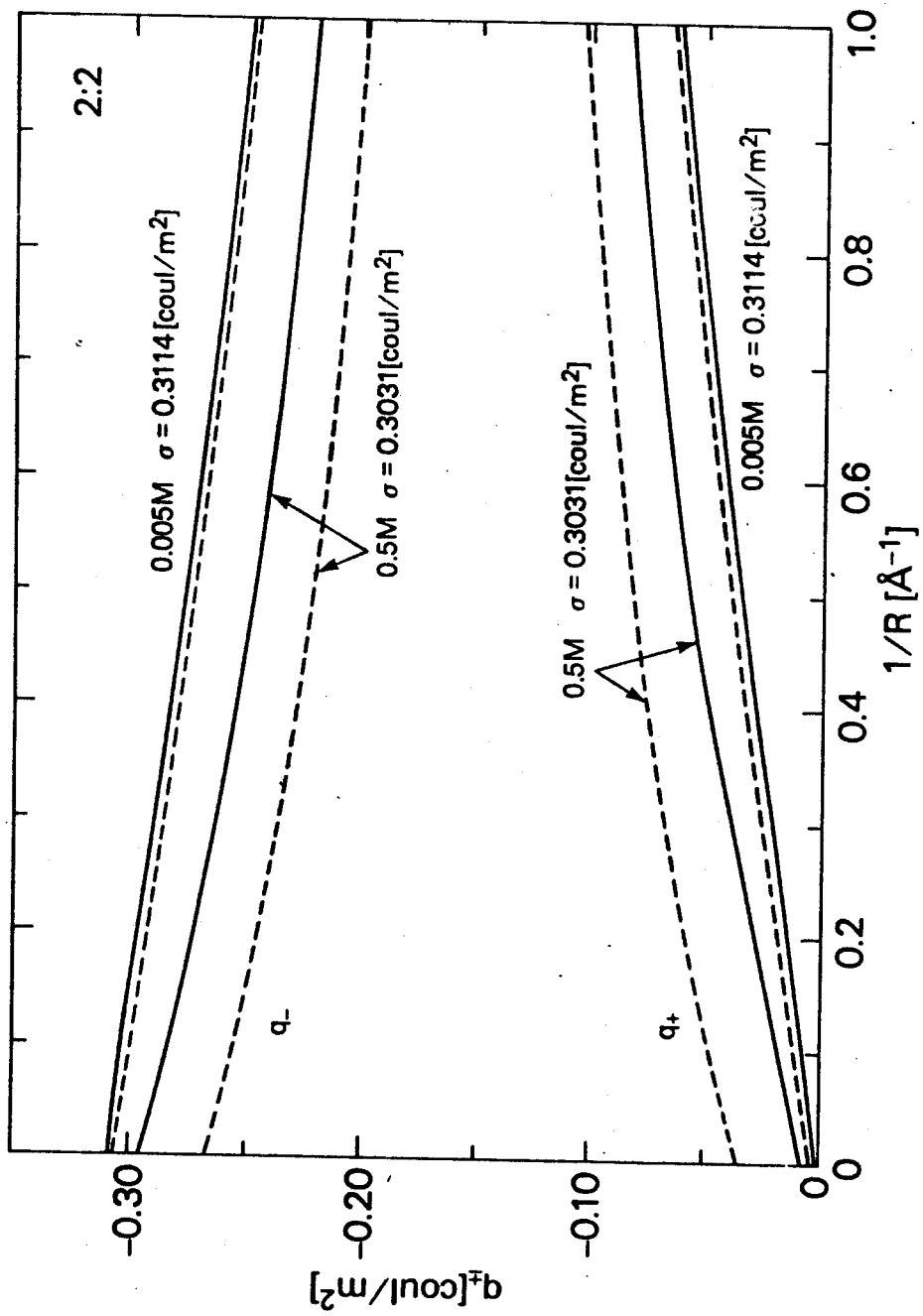


FIG. 17

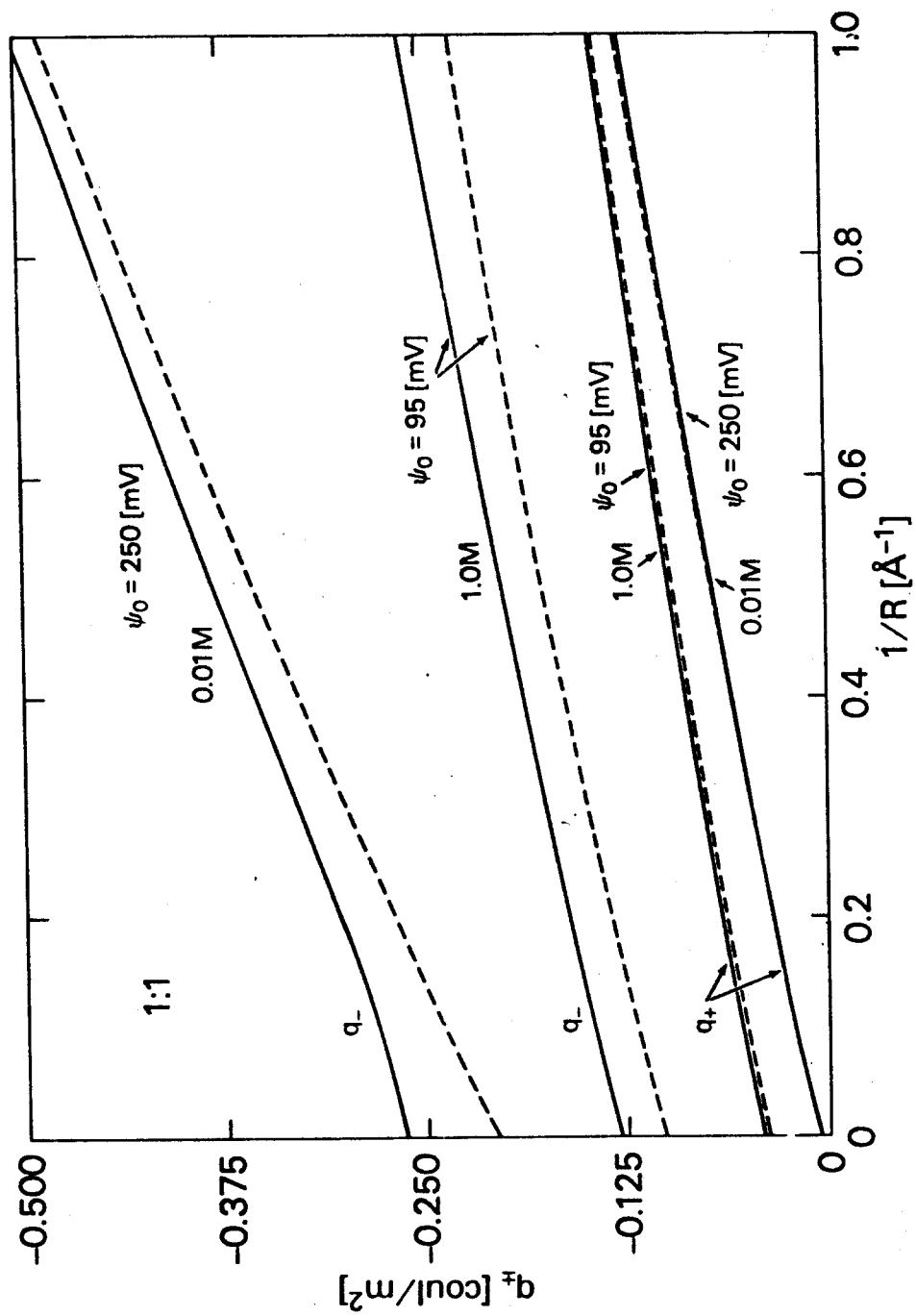


FIG. 18

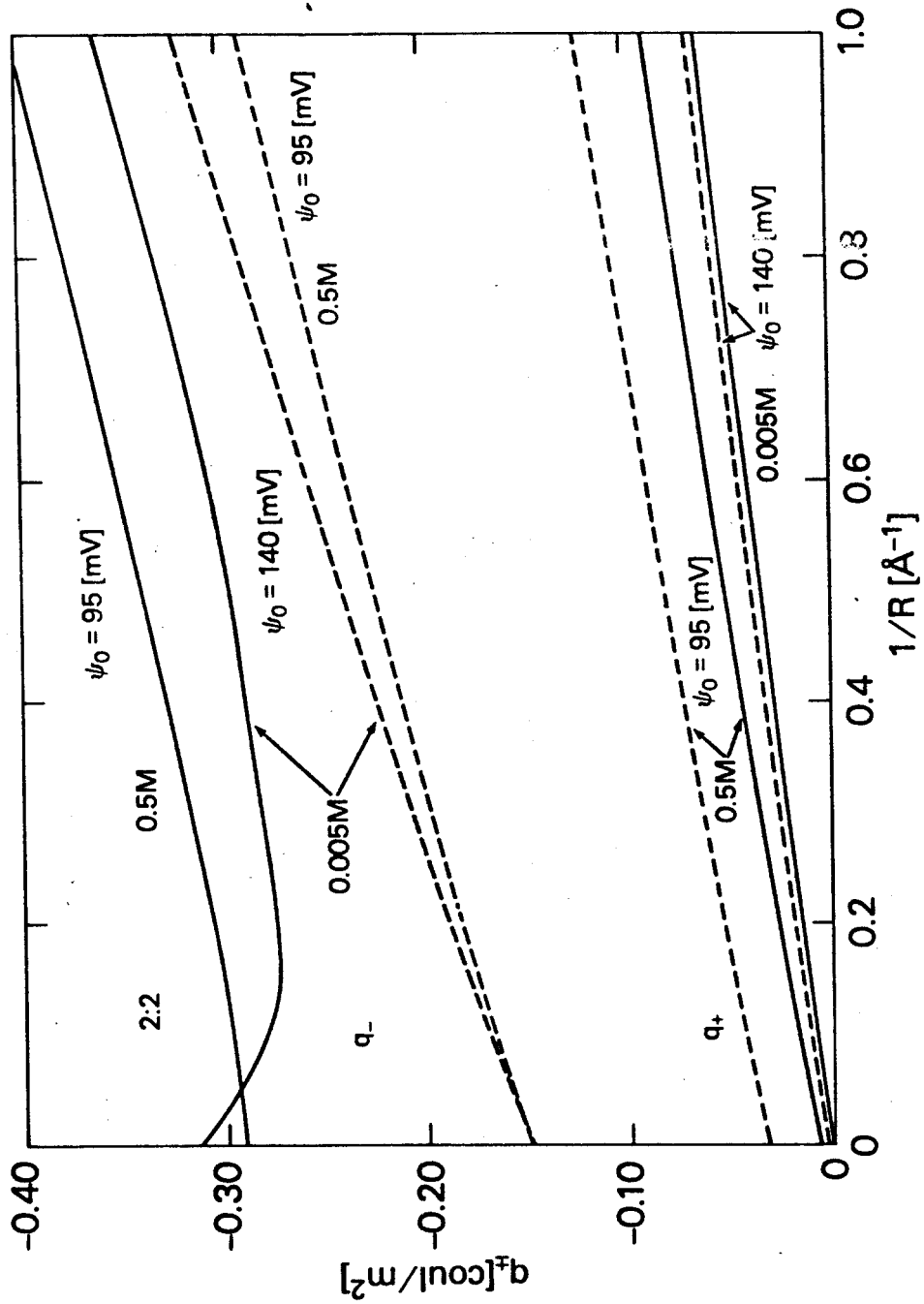


FIG. 19

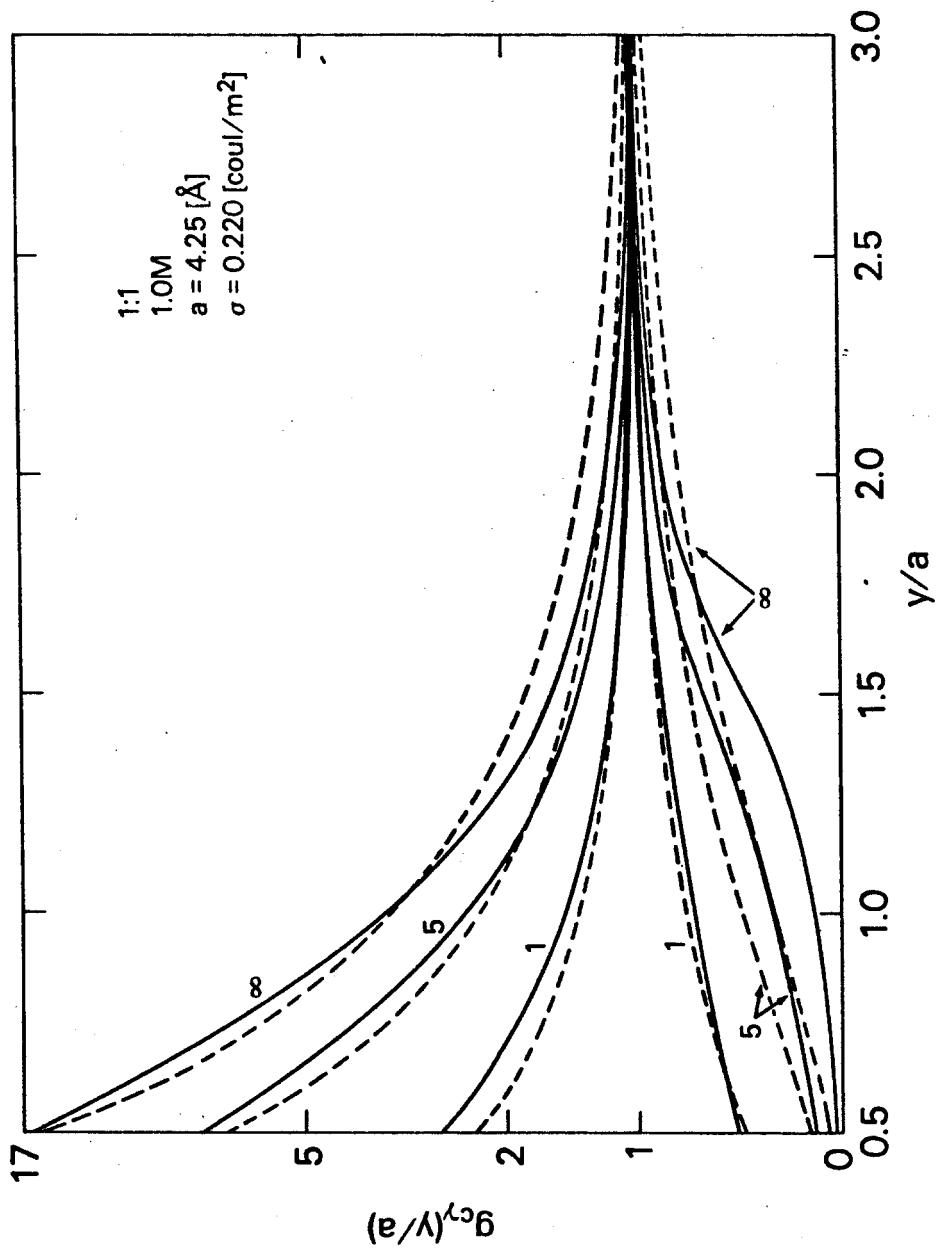


FIG. 20

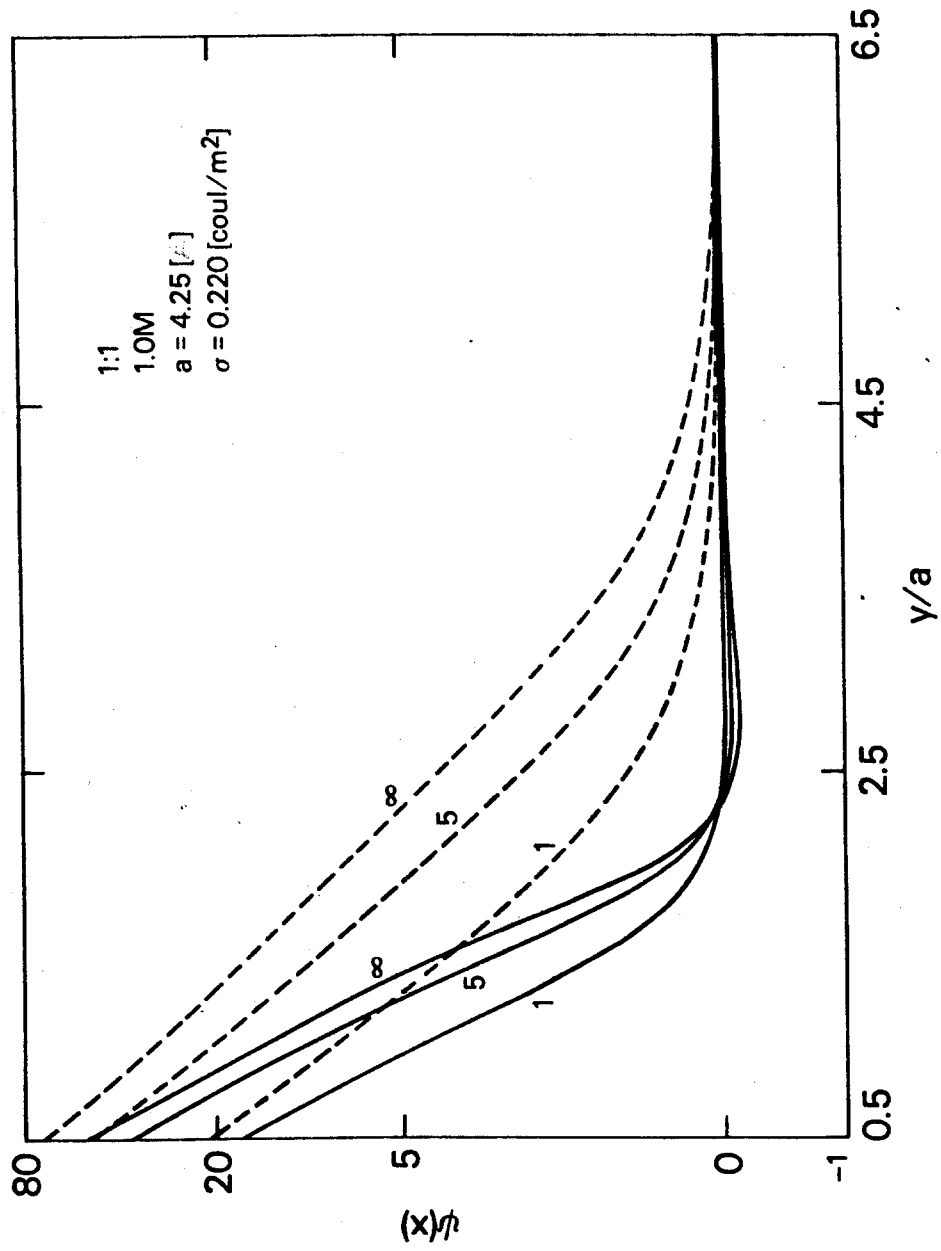


FIG. 21

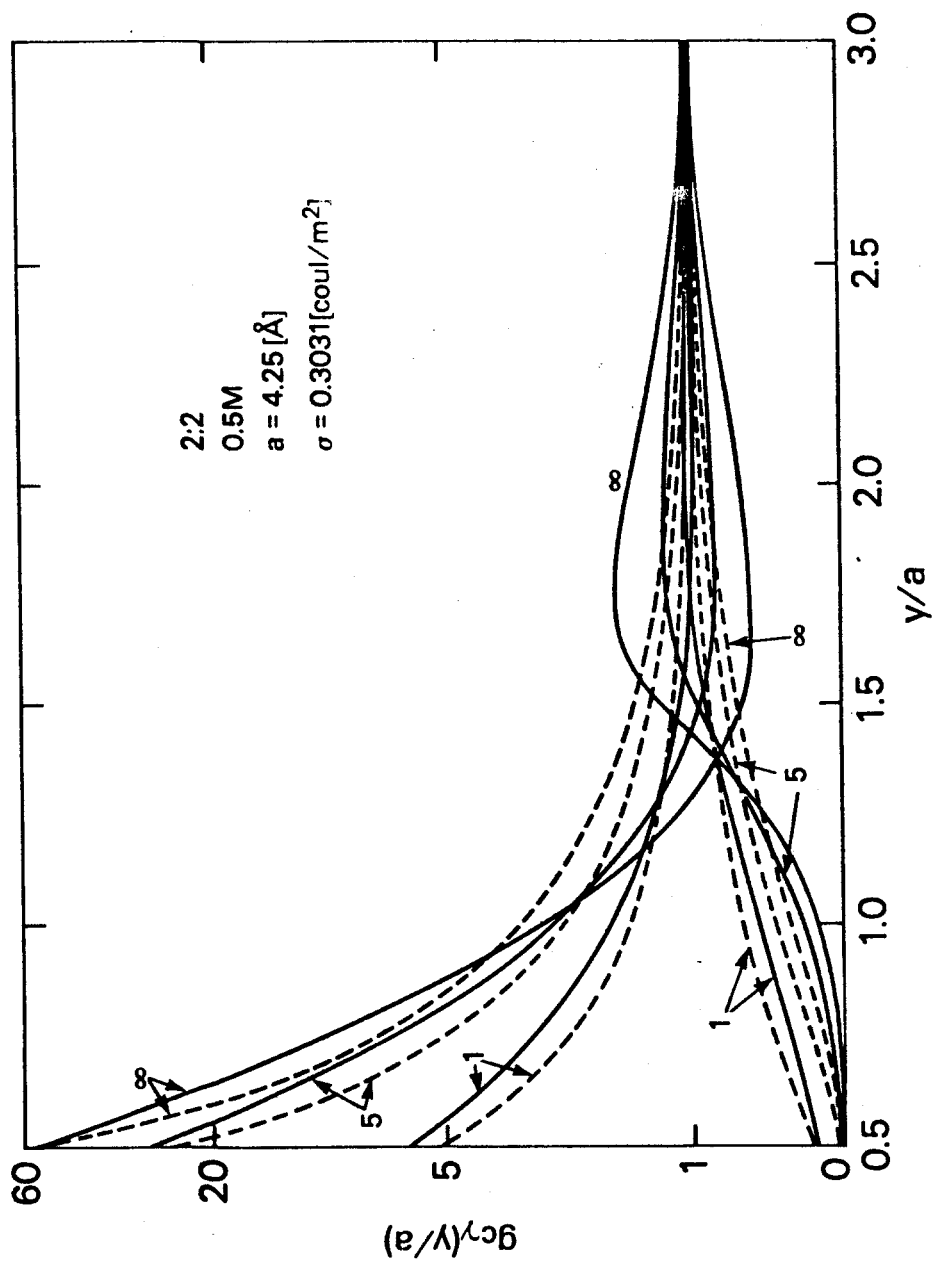


FIG. 22

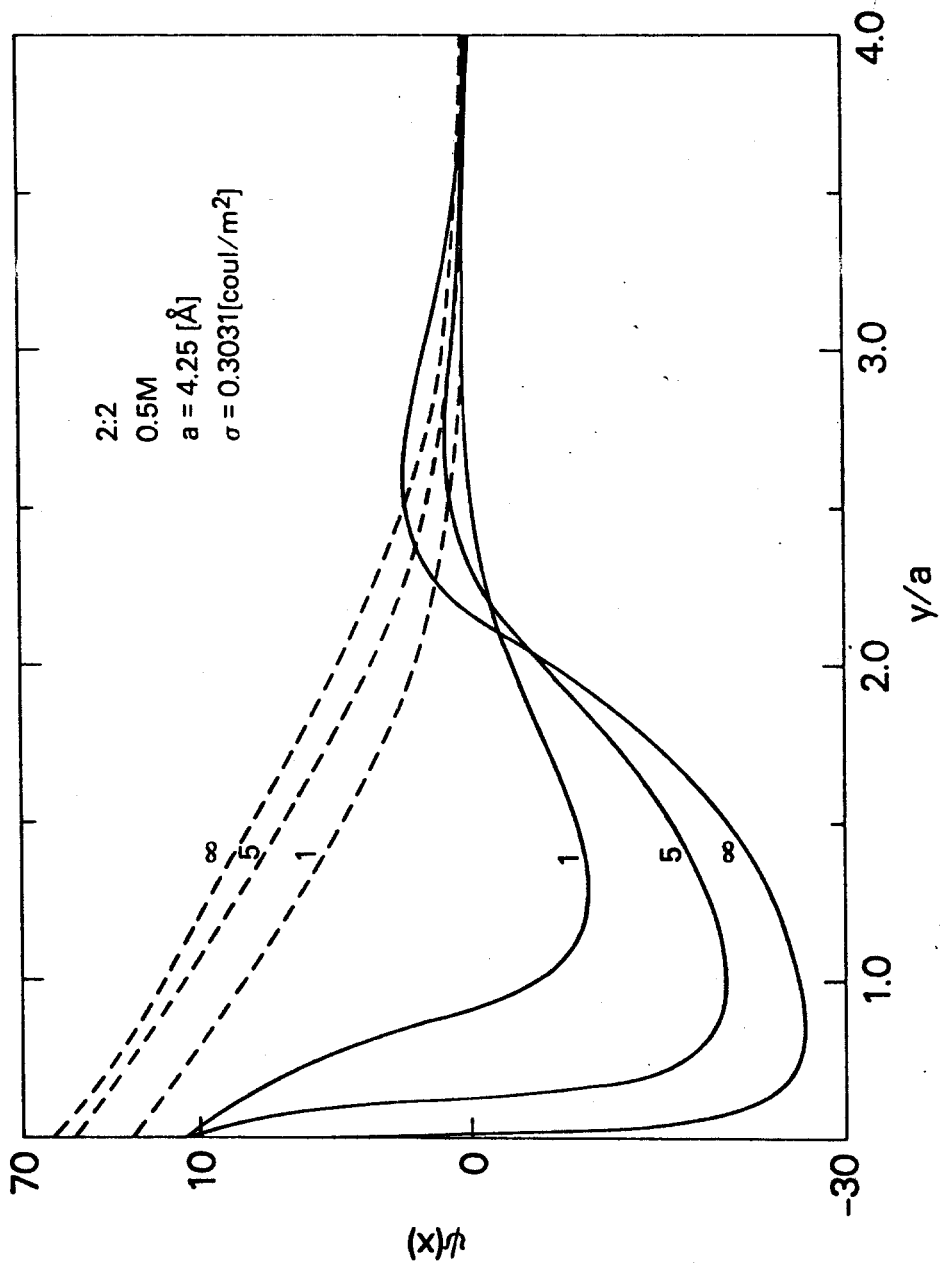


FIG. 23

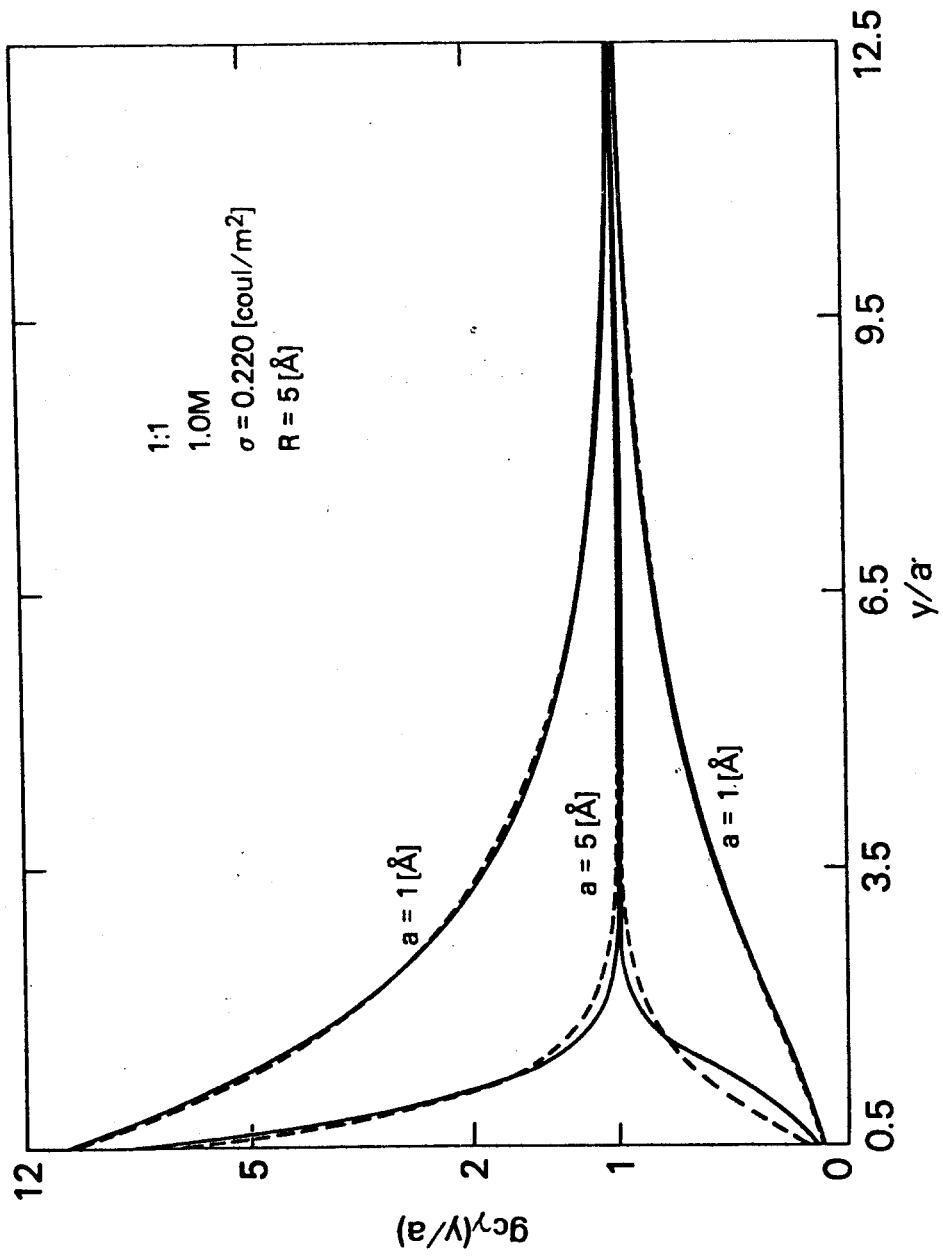


FIG. 24

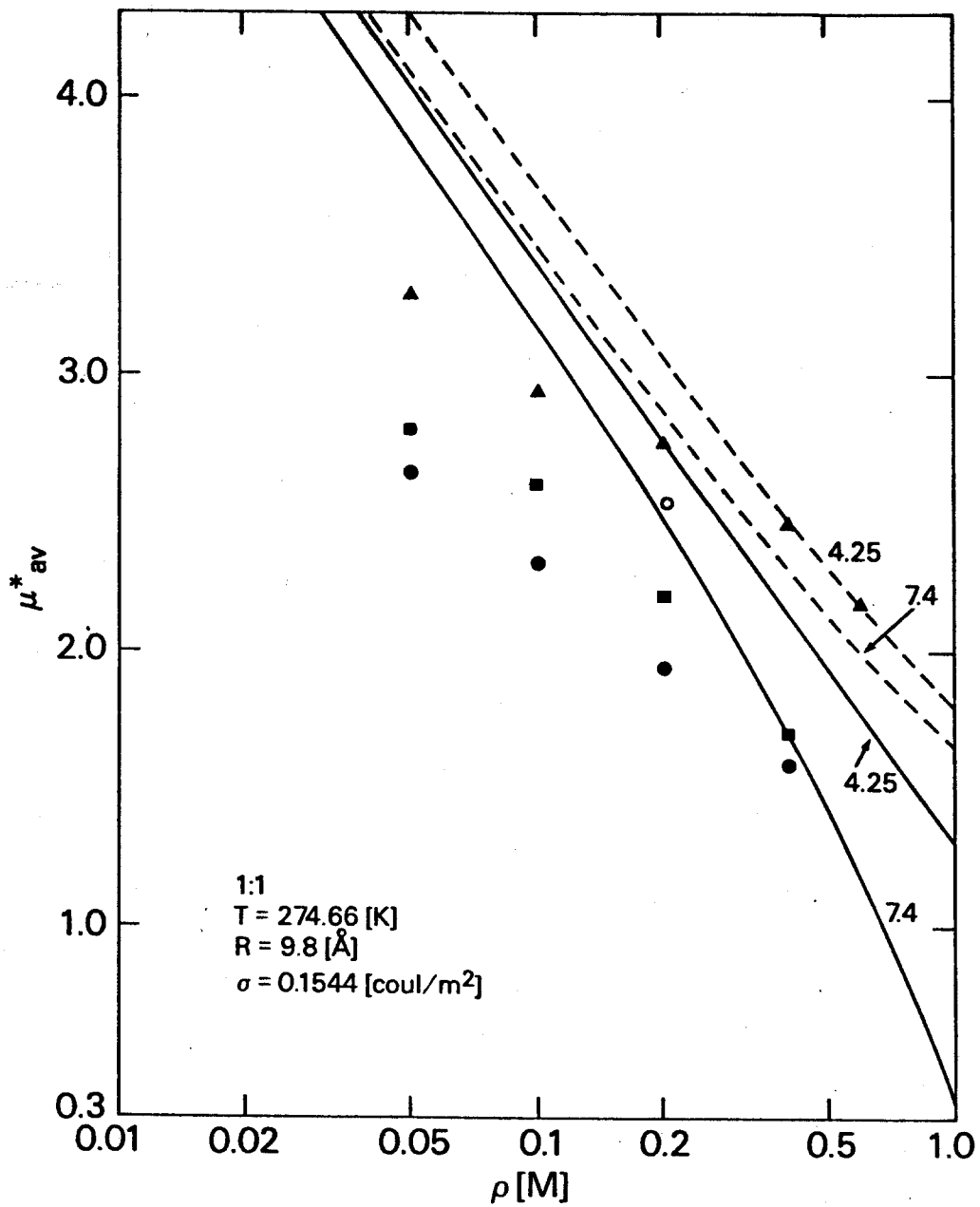


FIG. 25

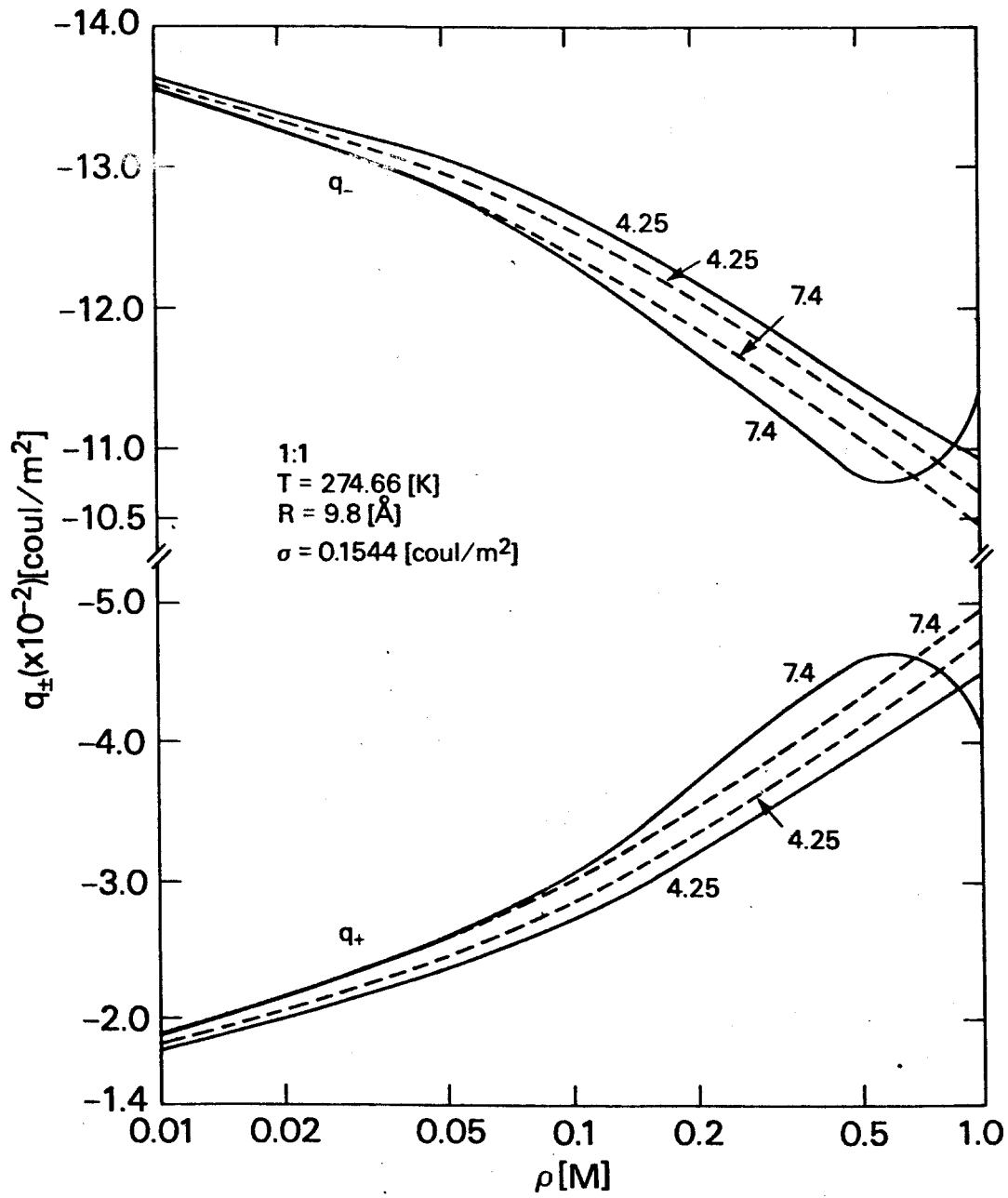


FIG. 26

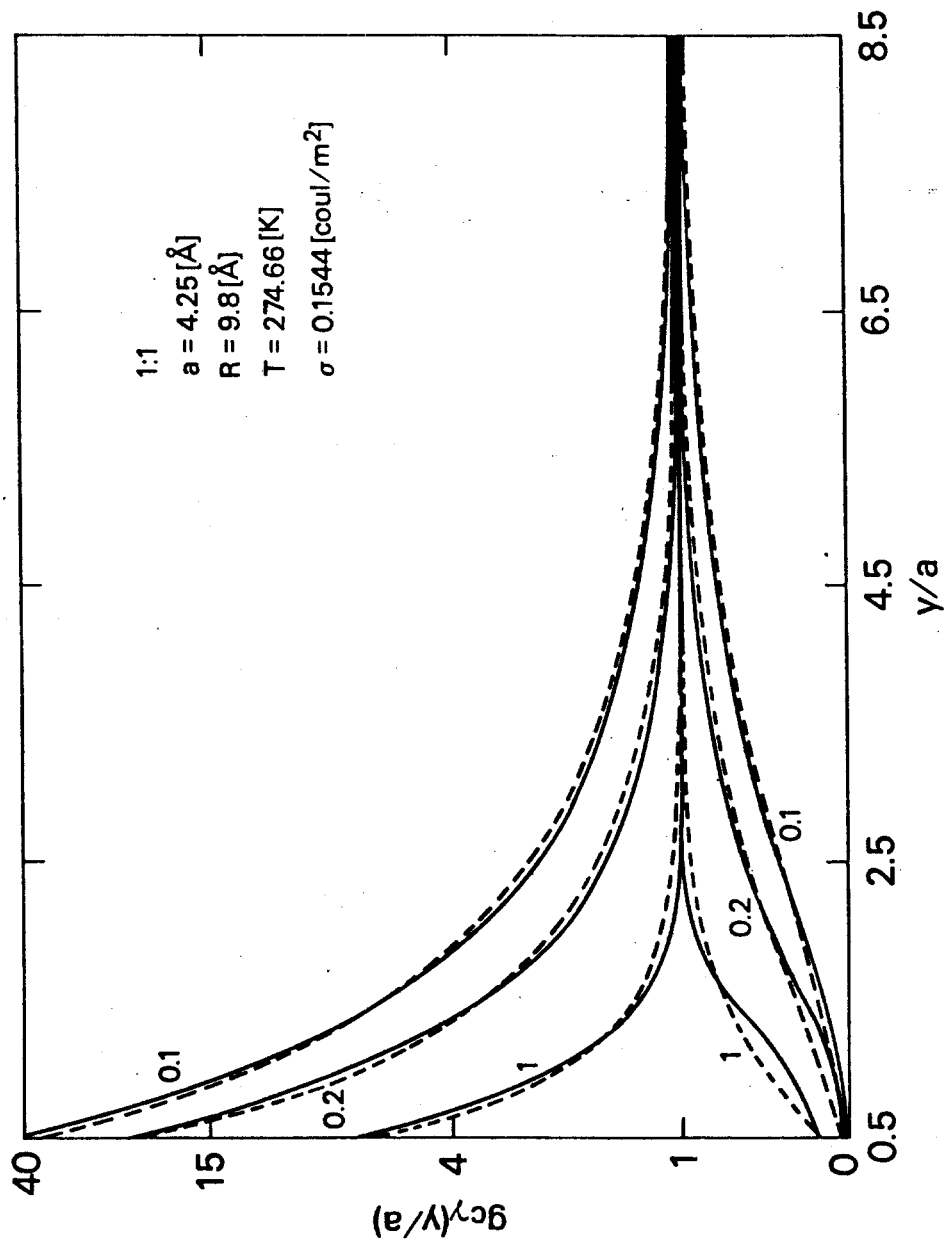


FIG. 27

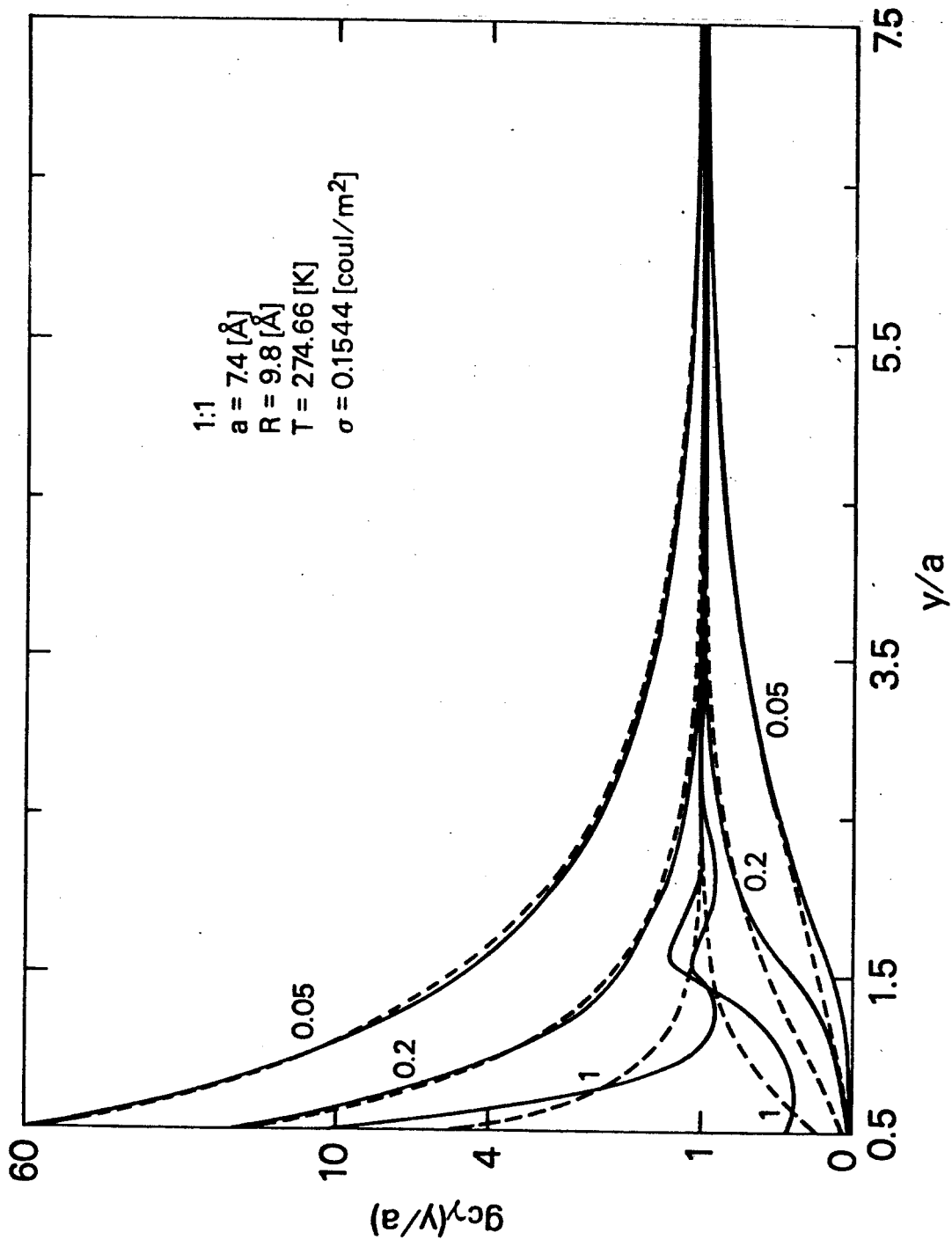


FIG. 28