

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI  
FACULTAD DE CIENCIAS-INSTITUTO DE FISICA

**FRICCION DINAMICA SOBRE UNA TRAZADORA CARGADA  
ESFERICA EN UNA SOLUCION IONICA**

Tesis que para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias (Física)  
presenta

**Gildardo Cruz de León**

San Luis Potosí S.L.P., enero de 1993.

Acta No. 25

Examen de grado de Maestría en Ciencias

Fecha

29 de Enero - 1993

Nombre

Gildardo Cruz de León



En la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P. a los veintinueve días del mes de Enero de mil novecientos noventa y tres se reunió en el Instituto de Física ante el Secretario General de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, los señores Magdalena Medina Moyola, Manuel Mirabal García, José Luis Arauz Lara, Jaime Ruiz García y Alejandro Rizoerra Rendón todos ellos, con el carácter de Jurado Calificador y con el propósito de calificar el examen de grado que para la Maestría en Ciencias (Física), sustentó el señor Gildardo Cruz de León, de acuerdo y de conformidad a la disposición dictada por el señor Rector de la Universidad, y en atención a que el sustentante comprobó legalmente haber realizado todos los estudios, que para obtener dicho grado exigió el plan de estudios vigente, en la época en que el sustentante estudió. El examen de grado comenzó a las 12:00 horas y terminó a las 14:00 horas del día y fecha antes mencionados. De conformidad a la votación que por escrutinio secreto hizo el H. Jurado Calificador, resultó el sustentante:

— APROBADO POR UNANIMIDAD —

Para constancia se levantó la presente acta que firman los señores miembros del jurado ante el Secretario de la Universidad que autoriza. Doy Fe.

J. L. Arauz

(Arauz)

Jaime Ruiz García

AVIZ

G.M.

Magdalena Medina

POR MEDIO DE LA PRESENTE SE HACE CONSTAR QUE ESTA ES COPIA FIEL DEL ORIGINAL QUE SE ENCUENTRA EN ESTA FACULTAD DE CIENCIAS (FISICA). LIBRO DE EXAMENES DE MAESTRIA.

FEBRERO 11 DE 1993.

FIS. GUILLERMO MARRAS REYES

Guillermo Marras  
DIRECTOR DE LA FAC. DE CIENCIAS

Esta tesis ha sido realizada bajo la dirección del Dr. Magdaleno Medina Noyola, y con el apoyo en diferentes etapas, del Fondo de Apoyo a la Investigación (FAI) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

# INDICE

RESUMEN (1).

CAPITULO 1. INTRODUCCION (2).

CAPITULO 2. CONCEPTOS GENERALES (10).

1.1 Movimiento Browniano (10).

1.2 Procesos de Ornstein-Uhlenbeck (14).

1.3 Teoría de Onsager para procesos irreversibles (15).

CAPITULO 3. TEORIA DE DIFUSION DE TRAZADORA (20).

2.1 Ecuación de Langevin generalizada y fricción dinámica  
de interacción (20).

2.2 Límite markoviano y fricción estática de interacción (29).

CAPITULO 4. APROXIMACIONES GENERALES (33).

3.1 Aproximación de Fick (AF) (34).

3.2 Aproximación de Fick modificada (AFM) (37).

3.3 Aproximación de Fick con desacoplamiento (AFD) (38).

CAPITULO 5. APLICACION A UNA TRAZADORA ESFERICA,  
CARGADA, INMERSA EN UN ELECTROLITO (44).

4.1 Propiedades estáticas (44).

4.2 Fricción dinámica de electrolito (46).

4.3 Casos particulares (54).

4.4 Fricción estática de electrolito (56).

CONCLUSIONES (62).

APENDICE A. Demostración de las ecuaciones (5.2.7) y (5.2.18) (64).

APENDICE B. Expresiones asintóticas para  $\Delta\zeta^{el}(t)$  (69).

## RESUMEN

La intención de esta tesis es contribuir en una línea de trabajo que se ha desarrollado en los últimos años sobre fricción de electrolito. Este es el efecto de fricción sobre una partícula browniana cargada debido a su interacción con sus contraiones y otros iones de electrolitos añadidos a la solución. Se desea mostrar aquí en una forma organizada, los resultados que hasta la fecha se han obtenido al respecto. La línea de trabajo mencionada, parte de la teoría general de Vizcarra-Rendón y Medina-Noyola, quienes derivaron una ecuación de Langevin generalizada para describir el movimiento browniano de una partícula coloidal marcada, referida como "trazadora", inmersa en un solvente, y que interacciona con otras partículas a su alrededor, también en suspensión, y que pueden ser del mismo tipo o diferentes, a través de interacciones directas y despreciando las interacciones hidrodinámicas. Dicha ecuación contiene, además de los términos conocidos de la ecuación ordinaria de Langevin, a una fricción dependiente del tiempo, ésto como consecuencia de sus interacciones con las otras partículas alrededor suyo, y a una fuerza fluctuante asociada a ella. En el caso de una trazadora esférica, dicha fricción contiene como factor que acompaña a la velocidad de la trazadora, a una función de memoria a la que se denominará aquí "fricción dinámica de interacción" y a su integral en el tiempo, "fricción estática de interacción". Al aplicarse la teoría mencionada a una trazadora esférica cargada inmersa en un electrolito, se hablará de la "fricción dinámica de electrolito" y "fricción estática de electrolito", respectivamente. La aplicación al caso de un electrolito se hace dentro de las aproximaciones a que nos referiremos como *aproximación de Fick modificada* (AFM) y *aproximación de Fick con desacoplamiento* (AFD), obteniéndose un conjunto de expresiones analíticas para la fricción dinámica y estática de electrolito, en donde varias de las expresiones, que se irán señalando en su momento, son aportaciones originales de esta tesis. Es notorio el hecho de que casos límite, ó casos particulares, de los resultados que se presentan en este trabajo, reproducen varios resultados específicos de considerable interés, previamente reportados en la literatura, y que fueron obtenidos aisladamente usando otras teorías.

## CAPITULO I. INTRODUCCION.

Recientemente, han sido reportados resultados experimentales sobre difusión de partículas coloidales esféricas cargadas, inmersas en una solución iónica, como función de la concentración de electrolito (Gorti et. al.<sup>(2)</sup> 1984 ; van de Ven et. al.<sup>(3)</sup> 1987). Estos autores encontraron, que el coeficiente de difusión difiere del de aquel de una partícula coloidal neutra, siendo este efecto más apreciable, cuando  $\kappa a \approx 1$ , en donde  $a$  es el radio de la partícula coloidal y  $\kappa$  es la longitud inversa de Debye, definida como  $\kappa = (\frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \sum_{i=1}^{\nu} q_i^2 n_i)^{\frac{1}{2}}$ , siendo  $\nu$  el número de especies iónicas presentes,  $q_i$  y  $n_i$  la carga y concentración de iones tipo  $i$  respectivamente,  $\epsilon$  la constante dielectrica del medio,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.

Para tratar de explicar lo anterior, se hizo uso de la relación de Einstein para el coeficiente de difusión  $D = \frac{k_B T}{\zeta}$ , en donde  $\zeta$  es el coeficiente de fricción asociado a la partícula. Se substituyó el coeficiente de fricción para una partícula browniana libre,  $\zeta^s$ , por  $\zeta = \zeta^s + \Delta\zeta^{el}$ , lo cual toma en cuenta dos contribuciones. La primera,  $\zeta^s$ , es el coeficiente de fricción debido a la viscosidad del solvente y está dado por la relación de Stokes,  $\zeta^s = 6\pi\eta a$ , siendo  $\eta$  el coeficiente de viscosidad del solvente y  $a$  el radio de la partícula. La segunda,  $\Delta\zeta^{el}$ , es la contribución electrostática al coeficiente de fricción, a la cual nos referiremos en este trabajo simplemente como "fricción estática de electrolito". Deberá tenerse en cuenta que  $\Delta\zeta^{el}$  no es rigurosamente una fricción en el sentido usual de la palabra, es decir, la fuerza actuando sobre la partícula, sino que sólo es una contribución al coeficiente de proporcionalidad,  $\zeta$ , entre dicha fuerza y la velocidad de la partícula, por lo que  $\Delta\zeta^{el}$  se podría denominar en forma más precisa, coeficiente de fricción de electrolito. Sin embargo para propósitos de unidad y sencillez en la nomenclatura, en este trabajo se usará para  $\Delta\zeta^{el}$  el término fricción estática de electrolito.

Gorti et. al.<sup>(2)</sup> utilizaron en la interpretación de sus mediciones, dos resultados que

existían en ese momento en la literatura para  $\Delta\zeta^{el}$ . El primero fué el obtenido por Booth<sup>(4)</sup> en 1954 en un esquema en que se consideran además de las interacciones electrostáticas, interacciones hidrodinámicas. El otro lo obtuvo Schurr<sup>(5)</sup> en 1980, considerando solamente interacciones electrostáticas. Por su parte, van de Ven et. al.<sup>(3)</sup> interpretaron sus resultados experimentales de acuerdo a los resultados teóricos de Ohshima<sup>(6)</sup> et. al., los cuales son una versión mas reciente de la teoría de Booth.

Las conclusiones generales son que ambos resultados, de Booth y de Shurr, respectivamente, explican los aspectos cualitativos más importantes del problema, y es necesario un mayor refinamiento en las técnicas experimentales para decidir cual de las dos es más precisa. La teoría de Schurr fué derivada teniendo en mente a una partícula coloidal esférica cargada, rodeada de un electrolito con dos especies iónicas solamente, considerando que los iones son puntuales y con cargas iguales pero de signo contrario, y dentro del límite de Debye-Huckel.

En 1985, Vizcarra-Rendón y Medina-Noyola<sup>(7)</sup> desarrollaron formalmente una teoría para el problema de fricción de electrolito sobre una partícula coloidal marcada (y que en este caso está electricamente cargada), que se conoce como trazadora, que interactúa con iones de cualquier tipo a su alrededor mediante interacciones coulombicas, en el esquema en donde se desprecian las interacciones hidrodinámicas. Mas adelante se discutirán los resultados que proporciona dicha teoría dentro de aproximaciones específicas. Posteriormente, los mismos autores han generalizado<sup>(10)</sup> el formalismo teórico en cuestión, para el caso de una suspensión en que la trazadora y las otras partículas suspendidas en el solvente son de cualquier tipo, y el tipo de interacciones presentes son interacciones directas. Dicha generalización resulta por demás interesante y relativamente sencilla, de manera que el formalismo teórico se presentará con este enfoque en este trabajo y la aplicación al caso de un electrolito se verá solamente como un caso particular.

El movimiento de la trazadora resulta ser un proceso no markoviano en general, descrito por una ecuación de Langevin generalizada, la cual involucra, en el caso de una trazadora esférica, a una función de memoria que se identificará aquí como "fricción dinámica de interacción"  $\Delta\zeta^{int}(t)$ . En el límite Markoviano, que es el límite a tiempos mucho mayores que el tiempo de relajación de esta función, se tiene una contribución neta

de las interacciones al coeficiente de fricción, que es a lo que se llamará "fricción estática de interacción", que se denotará como  $\Delta\zeta^{int}$ , y que no es otra cosa que la integral en el tiempo de  $\Delta\zeta^{int}(t)$ .

La derivación de la ecuación de Langevin generalizada fué hecha en su forma más general, por A. Vizcarra-Rendón en su tesis doctoral<sup>10</sup>. Esta derivación hace uso del marco teórico de la teoría de Onsager para procesos irreversibles. Se obtiene como resultado, una expresión general para la fricción dinámica  $\Delta\zeta^{int}(t)$  en términos de propiedades estáticas, tales como los potenciales de interacción entre la trazadora y las demás partículas a su alrededor, y la distribución de éstas y sus correlaciones en el campo de la primera, así como en términos de propiedades dinámicas del sistema, tales como la matriz de Onsager de coeficientes de transporte. Dicha expresión general para  $\Delta\zeta^{int}(t)$  no tiene implícita aún ninguna especificación particular del sistema que describe, por lo que es un resultado formal. Su aplicación al estudio de un sistema o fenómeno en particular, requiere definir de manera específica las propiedades estáticas y dinámicas mencionadas. El cálculo de resultados específicos requiere de aproximaciones y límites, lo cual conduce a resultados aproximados para ese fenómeno en particular. Dado que en este proceso es posible introducir diferentes aproximaciones a diferentes niveles, no es de extrañar que a partir del mismo resultado general formal para  $\Delta\zeta^{int}(t)$  se pueda llegar a diferentes resultados específicos aproximados. Idealmente, la comparación de estos varios resultados específicos con los datos experimentales podría servir para calificar la precisión de cada uno de ellos y de las aproximaciones utilizadas en su derivación. Cuando la teoría en cuestión se aplica al caso de una trazadora esférica, cargada, inmersa en un electrolito con un número cualquiera de especies iónicas, se hablará entonces de "fricción dinámica de electrolito" y "fricción estática de electrolito" que se denotarán como  $\Delta\zeta^{el}(t)$  y  $\Delta\zeta^{el}$ , respectivamente, y es en esta aplicación, hacia donde está dirigido este trabajo. Desafortunadamente, como se ha dicho, la resolución de las mediciones del fenómeno de fricción de electrolito, no permite por el momento hacer una discriminación apropiada entre los resultados existentes. Sin embargo, desde el punto de vista teórico, no deja de ser importante esclarecer la relación entre los diversos resultados específicos, en términos de las aproximaciones que los originan. Es en esta dirección en la que se enmarca el trabajo reportado en esta tesis.



De acuerdo con lo anterior, se puede describir aquí el propósito del presente trabajo como un esfuerzo por presentar en forma sistemática y organizada un conjunto de resultados específicos para la fricción dinámica de electrolito  $\Delta\zeta^{el}(t)$  y para su integral temporal  $\Delta\zeta^{el}$ . Dichos resultados se derivan a partir de la misma expresión formal pero difieren en el orden y la jerarquía de las aproximaciones empleadas en su derivación. A fin de acotar la diversidad de casos particulares que podrían ser analizados de esta manera, desde este instante se indicarán las condiciones a las cuales se limitará esta tesis. En primer lugar, el sistema de estudio consiste de una partícula esférica, cargada, inmersa en una solución electrolítica, cuyos iones serán considerados puntuales (es decir, de diámetro 0), y pueden ser de varias especies (definidas por su carga y concentración). De esta forma, el potencial de interacción de los iones entre sí, y con la trazadora, estará descrito por la ley de Coulomb. En cuanto al nivel de aproximación dentro del cual se tratará a las propiedades estáticas (distribución de equilibrio de los iones alrededor de la trazadora, correlaciones ión-ión, etc.), se limitará a la aproximación más simple, conocida como aproximación de Debye-Huckel<sup>(15)</sup>. Por su parte, de las propiedades dinámicas que se deberán tratar en forma aproximada, la más importante se refiere a la ecuación de difusión que gobierna el movimiento de los iones pequeños alrededor de la trazadora. Aquí se adoptará el nivel de aproximación que corresponde al uso de la ley de Fick, adecuadamente adaptada para incluir las correlaciones espaciales originadas en las interacciones coulómbicas presentes en el sistema. Pero el uso directo de la ley de Fick hace complicado el cálculo, debido a la presencia en ella, de la concentración local de iones. Por lo tanto, para hacer más accesibles los cálculos, se adoptará dentro de la ley de Fick la aproximación de homogeneidad, la cual consistirá en ignorar la presencia de la trazadora, de manera que se sustituye la concentración local de iones que aparece en la ley de Fick, por su valor de bulto. La aproximación de homogeneidad es otra de las importantes aproximaciones que van implícitas en los resultados específicos que presenta esta tesis, y al uso de la ley de Fick en esta forma dentro del formalismo, es a lo que se define en este trabajo como aproximación de Fick (AF).

Otra aproximación, también de naturaleza dinámica, pero de un carácter más fundamental, deberá ser introducida casi desde el inicio de los cálculos. Para esto, se tendrán

dos alternativas posibles. En la expresión formal (y, para tal caso exacta) para  $\Delta\zeta^{el}(t)$ , de la cual se partirá, aparece un objeto llamado propagador de difusión colectiva de los iones alrededor de la trazadora, el cual no es otra cosa que la función de Green de la ecuación de difusión de dichos iones. Esta ecuación de difusión debe ser la que describe tales procesos difusivos desde un sistema de referencia fijo a la trazadora, la cual ejecuta a su vez movimiento browniano. Esto refleja un aspecto de la complejidad de este problema, y es el hecho de que no solo la difusión de los iones determina el movimiento de la trazadora, sino que este a su vez tiene una influencia sobre la difusión de los iones a su alrededor. No existe una forma exacta de desacoplar estos dos efectos, por lo que se deberá recurrir a aproximaciones; aquí adoptaremos dos estrategias alternativas. La primera de ellas consiste en asumir que aún desde el sistema de referencia de la trazadora, la difusión de los iones esta gobernada por la ley de Fick, con la única modificación de que la movilidad de los iones en el sistema de referencia de la trazadora es la suma de dicha movilidad en el sistema de referencia del laboratorio más la movilidad de la trazadora. A esta suposición se le referirá como *aproximación de Fick modificada* (AFM). La segunda estrategia consiste en relacionar el propagador de difusión colectivo visto desde la trazadora, con el del laboratorio (descrito por la aproximación de Fick ordinaria), a través de argumentos de desacoplamiento que se explicarán en su oportunidad. A esta segunda aproximación se le llamará *aproximación de Fick con desacoplamiento* (AFD). De esta forma, se tendrán que clasificar los resultados específicos que aquí se presentarán, de acuerdo a la aproximación que se haya elegido para derivarlos (AFM ó AFD).

De manera parecida, existe otra circunstancia que forza a tomar una decisión entre dos posibles alternativas y esto ocurre de hecho, al inicio del cálculo, antes aún de la elección de estrategias que se acaba de mencionar. Se refiere al hecho de que si bien se ha dicho que se partirá de una expresión formal y exacta para  $\Delta\zeta^{el}(t)$  en la cual se introducirán aproximaciones, la realidad es que existen al menos otras dos formas equivalentes de escribir dicha expresión. Estas dos formas son completamente equivalentes, en virtud de que se puede pasar de una a la otra utilizando una relación exacta entre las propiedades estáticas que intervienen en ellas. Dicha ecuación, conocida como ecuación de Wertheim-Lovett en la teoría de líquidos inhomogeneos permite escribir a  $\Delta\zeta^{el}(t)$  en términos ya sea ó de la fuerza

que la trazadora ejerce sobre los iones a su alrededor, ó de su distribución de equilibrio alrededor de la trazadora. Así, aunque las dos expresiones referidas son equivalentes, al introducir aproximaciones llegaremos a resultados específicos diferentes entre sí. Por esta razón, se hablará de resultados obtenidos en la versión I o en la versión II, dependiendo de cual de estas dos versiones de la expresión general para  $\Delta\zeta^{el}(t)$  sirvió de punto de partida.

Como consecuencia de lo anterior, los resultados específicos para  $\Delta\zeta^{el}(t)$  serán básicamente cuatro, que corresponden a las combinaciones posibles de la versión que se utilice (versión I ó versión II) de la expresión general, y de la estrategia empleada para aproximar el propagador de difusión colectivo en el sistema de referencia de la trazadora (AFM ó AFD).

La contribución mas relevante de este trabajo, es la derivación de varios de los resultados que componen el conjunto de resultados para la fricción dinámica y la fricción estática de electrolito, que se genera de las diferentes opciones y aproximaciones ya mencionadas, y que son reportados aquí por vez primera. Los resultados de dicha contribución, al igual que los restantes resultados del conjunto señalado, se pueden definir e identificar mejor a partir de la tabla siguiente:

	AFM	AFD
Versión I	$\Delta\zeta_I^{el}(t)$	$\Delta\zeta_I^{\bullet el}(t)$
Versión II	$\Delta\zeta_{II}^{el}(t)$	$\Delta\zeta_{II}^{\bullet el}(t)$

en donde se ha utilizado el símbolo ( $\bullet$ ) como superíndice en las expresiones de AFD para diferenciarlas de las expresiones de AFM.

Sin embargo, de estos cuatro resultados para  $\Delta\zeta^{el}(t)$  se desprenderán casos límites y casos particulares. Por ejemplo, interesa discutir el comportamiento asintótico de  $\Delta\zeta^{el}(t)$  a tiempos largos, o su integral en el tiempo,  $\Delta\zeta^{el}$ . Asimismo, interesa analizar el caso particular en que la trazadora es mucho mayor que los iones como para que pueda ser considerada prácticamente inmóvil, es decir, que  $D_T^\circ \ll D_\alpha^\circ$ , en donde  $D_T^\circ$  y  $D_\alpha^\circ$  son los coeficientes de difusión libre de la trazadora y de los iones de especie  $\alpha$ , respectivamente. El sub índice  $\alpha$  se refiere a que en general, los iones pueden ser de diferente especie, y esta desigualdad vale para todo  $\alpha$ . También será de interés el límite opuesto, en el que la trazadora es suficientemente pequeña como para ser tratada también como un ión ( $\lim_{a \rightarrow 0}$ ).

Como se verá, dentro de esta variedad de límites, casos particulares, etc., se identificarán algunos resultados bien conocidos en la literatura. En referencia a éstos, debe señalarse que es mérito del presente trabajo, presentarlos en el marco de un desarrollo teórico unificado, en el cual se puede apreciar de manera nítida la secuencia de aproximaciones que los genera. A fin de poder apreciar mejor este aspecto unificador del presente trabajo, en seguida se proporcionan algunos antecedentes de aquellos resultados que han sido reportados en la literatura, y que serán reproducidos aquí como casos particulares de nuestro trabajo.

En particular, para el caso en que la trazadora es una partícula cuyo tamaño es mucho mayor que el de los iones ( $D_T \ll D_\alpha$ ), la fricción estática de electrolito ya ha sido evaluado en **AFM** para ambas versiones (i.e., I y II) en trabajos previos<sup>(7,8)</sup>, encontrándose que: la expresión obtenida en la primer versión, reproduce el resultado de Schurr<sup>(5)</sup>, generalizado para cualquier número de especies iónicas y en la segunda versión se obtiene un resultado que se denominará aquí resultado de Vizcarra-Rendón et al., el cual es más sencillo y formalmente más correcto que el de Schurr, y además, mantiene el mismo grado de concordancia con el experimento.

Vale la pena señalar que la teoría de Medina-Noyola y Vizcarra-Rendón se ha desarrollado para considerar cualquier número de especies iónicas y además, algo que no había sido posible hacer antes, considera en principio, cualquier forma geométrica para la trazadora. Vizcarra hace realidad la aplicación a trazadoras no esféricas en su tesis doctoral<sup>(10)</sup> para el cálculo del coeficiente de fricción de electrolito, obteniendo resultados para las formas cilíndrica y elipsoidal de la trazadora.

En cuanto a la fricción dinámica de electrolito,  $\Delta\zeta^{el}(t)$ , ésta ya había sido prácticamente calculada en AFM para la versión I<sup>(9)</sup>. En esa ocasión, se observó también que en el  $\lim_{a \rightarrow 0}$ , el resultado obtenido para dicha fricción en la versión I, "casi" reproduce un resultado análogo de Hess y Klein<sup>(16)</sup>, obtenido con su teoría de acoplamiento de modos, aplicada a un plasma browniano de una componente. Además, se notó también, que la fricción estática de electrolito correspondiente en éste límite, también difiere poco del resultado de Onsager para un electrolito de multicomponentes. En este trabajo, se ha evaluado la fricción dinámica de electrolito en AFM para la segunda versión  $\Delta\zeta_{II}^{el}(t)$ , y ésta es una de las aportaciones originales que se hacen en esta tesis. En particular, cuando

la trazadora es uno de los iones (en el  $\lim_{a \rightarrow 0}$ ), los resultados de ambas versiones coinciden, discrepando por lo tanto, con los resultados de Hess y Klein, y de Onsager.

Por otra parte, este trabajo reporta por primera vez, las expresiones para  $\Delta\zeta_I^{\bullet el}(t)$  y  $\Delta\zeta_I^{\bullet el}$  obtenidas dentro de la aproximación de Fick con desacoplamiento (AFD). Encontramos de esta forma, que se reproducen exactamente, como casos particulares en el  $\lim_{a \rightarrow 0}$ , los dos resultados ya mencionados, el de Hess y Klein y el de Onsager, respectivamente. En el caso en que la trazadora es mucho mas grande que los iones ( $D_T^o \ll D_\alpha^o$ ),  $\Delta\zeta_I^{\bullet el}(t) = \Delta\zeta_I^{el}(t)$  y  $\Delta\zeta_I^{\bullet el} = \Delta\zeta_I^{el} = \Delta\zeta_{Schurr}^{el}$ .

La aportación final de esta tesis, la constituye el cálculo de  $\Delta\zeta_{II}^{\bullet el}(t)$  y  $\Delta\zeta_{II}^{\bullet el}$ , las cuales también resultan satisfacer que:  $[\lim_{a \rightarrow 0} \Delta\zeta_{II}^{\bullet el}(t)] = [\Delta\zeta^{el}(t)]_{Hess-Klein}$  y  $[\lim_{a \rightarrow 0} \Delta\zeta_{II}^{\bullet el}] = \Delta\zeta_{Onsager}^{el}$ , con la ventaja de que se obtienen en forma muy directa. Similarmente a la versión I, en el caso en que la trazadora es una partícula coloidal,  $\Delta\zeta_{II}^{\bullet el}(t) = \Delta\zeta_{II}^{el}(t)$  y  $\Delta\zeta_{II}^{\bullet el} = \Delta\zeta_{II}^{el} = \Delta\zeta_{Vizcarra}^{el}$ .

El programa de ésta tesis se desarrolla como sigue: en el capítulo 2 se exponen los conocimientos generales que introducen el lenguaje necesario para el seguimiento del trabajo. Posteriormente en el capítulo 3, se expone la teoría general de Medina-Noyola y Vizcarra-Rendón, y se muestra brevemente la derivación de las expresiones formales para la fricción dinámica de interacción. En el capítulo 4, se definen en detalle las aproximaciones generales utilizadas. En gran medida, estos tres capítulos tienen un caracter de revisión de los conceptos necesarios para presentar nuestros propios resultados. En el capítulo 5, que contiene las aportaciones originales de este trabajo, se realiza la aplicación concreta al caso de una trazadora esférica, cargada, inmersa en un electrolito, y se presenta el conjunto de soluciones analíticas que resultan para la fricción dinámica y fricción estática de electrolito, dentro de las aproximaciones AFM y AFD, para las dos versiones referidas. Las conclusiones más relevantes se resúmen al final de este trabajo.

## CAPITULO 2. CONCEPTOS GENERALES

### 2.1 Movimiento Browniano

Una partícula browniana, es una partícula suspendida en un solvente y cuyo tamaño es grande comparado con el de las moléculas del solvente, pero lo suficientemente pequeño para sentir el efecto de los choques ocasionados por el movimiento térmico de las moléculas a su alrededor, lo que origina un movimiento del mismo tipo en la partícula, y al movimiento que ejecuta se le llama movimiento Browniano, en honor de Robert Brown, quien lo descubrió en el año de 1827.

La descripción del movimiento de una partícula Browniana, aún cuando sea visible al microscopio, no puede hacerse mediante la mecánica clásica ordinaria, debido a que la fuerza que las moléculas de su entorno ejercen sobre ella, tiene un carácter aleatorio. Es por esto, que es indispensable un marco de descripción basado en la teoría de procesos estocásticos. Este marco, en su forma mas completa de descripción, lo proporciona la ecuación de Langevin, la cual se establece como sigue:

Las ecuaciones de movimiento para una partícula Browniana de masa  $M$  son,

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = \mathbf{F} \quad ; \quad \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{M}. \quad (2.1.1)$$

En general, Langevin supone que pueden existir tres tipos de fuerzas actuando sobre la partícula,  $f_1$ ) la fuerza de fricción, debida a la viscosidad del solvente, dada por  $(-\frac{\zeta^*}{M}\mathbf{p})$  ;  $f_2$ ) la fuerza externa  $\mathbf{F}_e$  ; y  $f_3$ ) la fuerza debida a la naturaleza molecular del medio que rodea a la partícula,  $\mathbf{f}(t)$ , que es de rápida variación e impredecible, a causa del movimiento aleatorio de las moléculas que originan dicha fuerza. Por lo tanto la ecuación de Langevin

se escribe de la siguiente manera

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = \frac{-\zeta^s}{M}\mathbf{p}(t) + \mathbf{F}_e + \mathbf{f}(t). \quad (2.1.2)$$

Debido al término aleatorio  $\mathbf{f}(t)$ , se trata de una ecuación estocástica, y resolverla consiste en encontrar las distribuciones de probabilidad para  $\mathbf{p}(t)$  dadas las propiedades estadísticas de  $\mathbf{f}(t)$ . De esta forma, la fuerza fluctuante  $\mathbf{f}(t)$  debe quedar estadísticamente bien definida. En el caso cuando no hay fuerzas externas presentes, se le asocian a la fuerza fluctuante las siguientes propiedades:  $\mathbf{f}(t)$  define un proceso estocástico gaussiano, estacionario y delta correlacionado (ruido blanco), para el cual su primer momento es nulo, es decir,

$$\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0,$$

y su segundo momento está dado por

$$\langle f_i(t)f_j(t') \rangle = 2k_B T\zeta^s \delta_{ij}\delta(t-t') \quad (2.1.3)$$

Como  $\mathbf{f}(t)$  es un proceso gaussiano, quedará caracterizado por sus dos primeros momentos. La condición de que el promedio sea cero se explica porque se trata de una fuerza completamente aleatoria, y en el promedio la ecuación de Langevin debe coincidir con la descripción macroscópica ordinaria. La otra propiedad (ec. (2.1.3)), establece una relación entre la intensidad de la autocorrelación de la fuerza fluctuante y el término disipativo  $\zeta^s$ . Esta relación se conoce como "relación de fluctuación-disipación" y representa la condición de estacionaridad del sistema. La presencia de la  $\delta(t-t')$  indica que no existe correlación entre fuerzas fluctuantes para tiempos distintos y esto se debe a que la fuerza fluctuante varía mucho más rápidamente que el momento.

Con las propiedades anteriores para  $\mathbf{f}(t)$ , en ausencia de campos externos, el movimiento Browniano de la partícula resulta ser un proceso gaussiano, estacionario y markoviano. Estas características se pueden definir brevemente como sigue: un proceso gaussiano es aquél para el cual todas las distribuciones de probabilidad son gaussianas, por lo que queda caracterizado por sus dos primeros momentos, ya que sus momentos impares de

orden superior valen cero y los pares quedan en función de los segundos momentos. Por otro lado, un proceso es estacionario cuando sus propiedades estadísticas son invariantes ante translaciones temporales. Por último, un proceso es markoviano cuando las condiciones en que se encuentra el sistema a un tiempo  $t'$  anteriores a un tiempo  $t$  en un ensamble condicionado, no están correlacionadas con el estado o condiciones en que el sistema se encuentre al tiempo  $t$  ó a tiempos posteriores.

En resumen, algunos de los resultados que proporciona el análisis del movimiento Browniano mediante la ecuación de Langevin son: el desplazamiento cuadrático medio está dado por

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 6D \left[ t + (e^{-t/\tau_B} - 1) \frac{M}{\zeta^*} \right], \quad (2.1.4)$$

en donde  $D$  es el coeficiente de difusión, dado por la relación de Einstein,  $D = \frac{k_B T}{\zeta^*}$ . Para tiempos muy pequeños, comparados con el tiempo de relajación del momento promedio, definido por  $\tau_B = \frac{M}{\zeta^*}$ , se tiene que

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{M} t^2 \quad (2.1.5)$$

y la velocidad promedio

$$\frac{d\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{dt} = \left( 3 \frac{k_B T}{M} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.1.6)$$

Para tiempos mucho mayores que  $\tau_B$ , se obtiene

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad (2.1.7)$$

y

$$\frac{d\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)| \rangle^{\frac{1}{2}}}{dt} = \left( \frac{3D}{2t} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.1.8)$$



Estos últimos resultados fueron los que obtuvo Einstein en su análisis del movimiento Browniano, en donde encontró, como se puede observar en la ec. (1.1.8), la anomalía de que a tiempos muy pequeños las velocidades divergen. Esto se resuelve con el análisis de Langevin, que distingue claramente que éstos resultados sólo valen para  $t \gg \tau_B$ , y muestra que para  $t \ll \tau_B$  no existe tal divergencia. De esta manera, la descripción de Langevin incluye a la de Einstein. El que la descripción de Langevin sea mas completa se explica porque utiliza más información del movimiento en discusión, al usar como variables el momento y la posición de la partícula, mientras que Einstein sólo utiliza la posición de la misma.

Una generalización de la ecuación de Langevin, involucra un proceso con memoria, y puede escribirse como

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} = - \int_0^t d\tau \zeta(t - \tau) \mathbf{V}(\tau) + \mathbf{f}(t) \quad (2.1.9)$$

en donde  $\zeta(t)$  es una función de memoria, y la relación de fluctuación-disipación correspondiente es

$$\langle f_\alpha(t_1) f_\beta(t_2) \rangle = k_B T \zeta(t_1 - t_2) \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.1.10)$$

La ecuación (2.1.9) se conoce como ecuación de Langevin generalizada, y da origen a un proceso estocástico no-markoviano. En el caso de que la función de memoria decaiga en un tiempo de relajación finito, es posible mostrar que a tiempos mucho mayores que dicho tiempo de relajación, la ecuación de Langevin generalizada se convierte en la ecuación de Langevin ordinaria, ec. (2.1.2), con

$$\zeta^s = \int_0^\infty dt \zeta(t) \quad (2.1.11)$$

En un contexto similar, se puede decir que en este trabajo se obtendrá la función de fricción dinámica de electrolito, que corresponderá a una función de memoria cuyo origen es la interacción electrostática entre la partícula Browniana y los iones de la solución

electrolítica en la cual se difunde, y el coeficiente de fricción de electrolito estará dado por su integral temporal.

## 2.2 Procesos de Ornstein-Uhlenbeck.

Un proceso de Ornstein-Uhlenbeck es la generalización del esquema anterior de la ecuación de Langevin para un número cualquiera de variables extensivas  $u_i(t)$  representadas por el vector  $\mathbf{u} = (u_1(t), u_2(t), \dots, u_\nu(t))$ , necesarias para describir la evolución de un sistema. La estadística involucrada en éste tipo de sistemas se hace en términos de las variables extensivas, usando el ensamble que se origina en todas las posibles fluctuaciones alrededor del estado estacionario de interés. Estas variables se consideran aleatorias y además son función del tiempo, lo que les dá el carácter de un proceso estocástico. Por lo tanto, las distribuciones de probabilidad que se requieren son de varias variables extensivas y a varios tiempos. Sin pérdida de generalidad, se supone que el promedio de ensamble del vector aleatorio  $\mathbf{u}$  sea cero. En caso de que no lo sea, se utilizará como variable a  $\mathbf{a} = \mathbf{u} - \langle \mathbf{u} \rangle$ , cuyo promedio es cero.

Si  $\mathbf{a}$  satisface la ecuación

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \mathbf{H}\mathbf{a} + \mathbf{f} \quad (2.2.1)$$

en la cual  $\mathbf{H}$  es una matriz de términos disipativos y  $\mathbf{f}$  es un vector de fuerzas generalizadas fluctuantes, para el cual se tiene que

$$\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0;$$

$$\langle \mathbf{f}(t') \mathbf{f}^T(t) \rangle = \gamma \delta(t - t') \quad (2.2.2)$$

en donde  $\gamma$  es una matriz definida positiva, entonces la relación de fluctuación-disipación

en éste caso, ésta dada por

$$\mathbf{H}\sigma + \sigma\mathbf{H}^T = -\gamma \quad (2.2.3)$$

con  $\sigma = \lim_{t \rightarrow \infty} \sigma(t)$  y  $\sigma(t) = \langle \mathbf{a}(t)\mathbf{a}^T(t) \rangle^\circ$ , en donde el círculo pequeño indica que se trata de un promedio condicionado a un valor fijo inicial  $\mathbf{a}(0) = \mathbf{a}^\circ$ . En el límite de tiempos muy grandes,  $\sigma(t)$  se vuelve independiente de las condiciones iniciales.

Sólo resta mencionar que todo proceso del tipo anterior que sea generado por una ecuación de Langevin multivariada del tipo de la ecuación (1.2.1) y que sea estacionario, gaussiano y markoviano, es un proceso de Ornstein-Uhlenbeck.

### 2.3 Teoría de Onsager para procesos irreversibles

La teoría de Onsager, es una teoría de fluctuaciones para ensambles de equilibrio, que basa su descripción en las fluctuaciones de variables extensivas alrededor de su valor promedio en equilibrio. En realidad lo que interesará, es la dinámica de éstas variables en el ensamble de equilibrio, para lo que es necesario utilizar los ensambles y promedios condicionados.

El principio de Onsager indica que en promedio, la razón de cambio de las desviaciones en las variables extensivas está linealmente relacionada a las desviaciones promedio de las variables intensivas conjugadas, de su valor de equilibrio.

Tomando como variable extensiva  $a_i = u_i - u_i^e$ , en donde  $u_i^e$  es el valor promedio en el equilibrio de  $u_i$ , la forma matemática del principio de Onsager es

$$\frac{d\langle a_i \rangle^\circ(t)}{dt} = \sum_j L_{ij} \left( \left\langle \left\langle \frac{\partial S}{\partial u_j(t)} \right\rangle \right\rangle^\circ - \left\langle \left\langle \frac{\partial S}{\partial u_j} \right\rangle \right\rangle^e \right). \quad (2.3.1)$$

La parte izquierda de la ecuación se define como un flujo promedio asociado a la variable  $a_i$  y la parte entre paréntesis de la derecha como una fuerza generalizada promedio. Si por facilidad de notación, se utiliza una sobrebarra para indicar los promedios condiona-

dos y se denota al flujo y a la fuerza generalizada de la ecuación anterior como  $J_i$  y  $X_j$  respectivamente, entonces el principio de Onsager puede escribirse como

$$\bar{J}_i = \sum_j L_{ij} \bar{X}_j, \quad (2.3.2)$$

ó bien en notación matricial,

$$\bar{\mathbf{J}} = \mathbf{L}\bar{\mathbf{X}} \quad (2.3.3)$$

en donde  $\mathbf{L}$  es una matriz conocida como la matriz de coeficientes fenomenológicos de Onsager. Esta matriz de acoplamiento  $\mathbf{L}$  tiene las siguientes características :

- ) Relaciones de simetría en el tiempo. Debe satisfacer las relaciones de Onsager-Casimir,  $L_{ij}(\mathbf{B}) = \epsilon_i \epsilon_j L_{ji}(-\mathbf{B})$ ; en donde  $\mathbf{B}$  es el campo magnético en caso de que exista;  $\epsilon_k = 1$  si la variable extensiva correspondiente  $a_k$  es par ante inversión temporal (por ej. la energía) ó  $\epsilon_k = -1$  si  $a_k$  es impar (por ej. el momento).
- )  $\mathbf{L}$  debe ser positiva definida. Esta condición equivale a la segunda ley de la termodinámica, ya que conduce a que  $\frac{\partial S}{\partial t} \geq 0$  (para un sistema aislado, la entropía no puede disminuir en ningún proceso espontáneo).

De este modo, para desviaciones muy pequeñas del equilibrio,

$$\frac{\partial S}{\partial u_i} \simeq \left(\frac{\partial S}{\partial u_i}\right)^e + \sum_j \left(\frac{\partial^2 S}{\partial u_i \partial u_j}\right)^e (u_j - u_j^e) \quad (2.3.4)$$

así, usando (2.3.4) en (2.3.1), se obtiene que  $X_i = \sum_j S_{ij} a_j$ , en donde se ha definido a  $\mathbf{S}$  como la matriz de segundas derivadas de la entropía. Por lo tanto,

$$\frac{d\bar{a}_i(t)}{dt} = \sum_{jk} L_{ij} S_{jk} \bar{a}_k(t); \quad (2.3.5)$$

o bien, en notación matricial, con  $\mathbf{H} = \mathbf{L}\mathbf{S}$ ,

$$\frac{d\bar{\mathbf{a}}}{dt} = \mathbf{H}\bar{\mathbf{a}} \quad (2.3.6)$$

de modo que  $\bar{\mathbf{a}}(\mathbf{a}^\circ; t) = e^{\mathbf{H}t}\mathbf{a}^\circ$ .

La versión tipo Langevin, o versión estocástica de la ecuación anterior, que es el nivel que aquí interesa, esta dada por

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \mathbf{H}\mathbf{a} + \mathbf{f}, \quad (2.3.7)$$

con lo cual se puede identificar, en caso de que  $\mathbf{f}$  sea un ruido blanco, con un proceso de Ornstein-Uhlenbeck para fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio.

Por otro lado, la densidad de probabilidad normalizada para un proceso gaussiano, estacionario, multivariado, con ruido blanco y  $m$ -variables, tiene la forma,

$$G(\mathbf{u}) = [(2\pi)^m \det(\sigma)]^{-\frac{1}{2}} \mathbf{e}^{-(\mathbf{u}-\bar{\mathbf{u}})^T \sigma^{-1} (\mathbf{u}-\bar{\mathbf{u}})}, \quad (2.3.8)$$

en donde  $\sigma = \langle (\mathbf{u} - \bar{\mathbf{u}})(\mathbf{u} - \bar{\mathbf{u}})^T \rangle$ , es la matriz de correlación de las fluctuaciones en las variables  $u_i$ . El postulado de Boltzmann-Planck establece que para fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio, la densidad de probabilidad, está dada por

$$W(\mathbf{a}) = N e^{(S(\mathbf{a}) - S^e)/k_B}, \quad (2.3.9)$$

y para fluctuaciones muy pequeñas,  $S(\mathbf{a}) - S^e = \frac{1}{2} \sum_{ij} S_{ij} a_i a_j$ , por lo tanto,

$$W(\mathbf{a}) = N e^{(\mathbf{a}^T \mathbf{S} \mathbf{a})/2k_B}. \quad (2.3.10)$$

Si se define la matriz  $\mathbf{E} = -\mathbf{S}/k_B$  y se comparan  $W(\mathbf{a})$  y  $G(\mathbf{a})$ , se observa que ambas coinciden si  $\mathbf{E} = \sigma^{-1}$  (ó  $\sigma = \mathbf{E}^{-1}$ ) y la constante de normalización es  $N = [(2\pi)^m \det(\mathbf{E}^{-1})]^{-\frac{1}{2}}$ .

Por lo anterior se puede escribir  $\mathbf{H} = \mathbf{L}\mathbf{S} = -k_B \mathbf{L}\mathbf{E}$  y la relación de fluctuación-disipación quedará en términos de  $\mathbf{L}$  como sigue

$$-\gamma = \mathbf{H}\sigma + \sigma\mathbf{H}^T = -k_B(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) \quad (2.3.11)$$

ya que  $\sigma = \sigma^T$  de su propia definición, y luego  $\mathbf{E}\sigma = \sigma\mathbf{E}^T = \mathbf{I}$ .

Además, si la matriz  $\mathbf{L}$  puede descomponerse en una parte simétrica  $\mathbf{L}^s$  y una antisimétrica  $\mathbf{L}^a$ , de modo que  $\mathbf{L} = \mathbf{L}^s + \mathbf{L}^a$ , entonces la relación de fluctuación-disipación será

$$2k_B\mathbf{L}^s = \gamma. \quad (2.3.12)$$

En resumen, la matriz de Onsager  $\mathbf{L}$  describe :

*i)* el promedio dinámico de las variables extensivas a través de la ecuación

$$\frac{d\bar{\mathbf{a}}}{dt} = \mathbf{L}\bar{\mathbf{X}} \quad (2.3.13)$$

*ii)* la función de disipación, definida como

$$\Phi = \frac{dS(\mathbf{a})}{dt}, \quad (2.3.14)$$

la cual resulta estar dada por

$$\Phi = \bar{\mathbf{X}}^T \mathbf{L} \bar{\mathbf{X}} \geq 0 \quad (2.3.15)$$

*iii)* la intensidad de las fluctuaciones en las variables extensivas

$$\gamma = k_B(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T). \quad (2.3.16)$$

En el marco de la teoría de Onsager lo único que se necesita conocer, aparte de  $\mathbf{L}$ , es la matriz de segundas derivadas de la entropía  $\mathbf{S}$  o lo que es equivalente, la matriz de correlaciones estática  $\sigma$ . El cálculo de la matriz  $\sigma$  constituye un problema de termodinámica estadística, y al menos en principio, ó dentro de algún tipo de aproximaciones, se supone aquí que puede ser obtenida de antemano. De ésta forma, lo único que quedaría por definir es  $\mathbf{L}$ . El problema de fricción de electrolito está resuelto en este esquema, pero en una forma mas compleja en el detalle, como se podrá ver en el siguiente capítulo, debido al tratamiento de las interacciones electrostáticas. Los elementos que habrá que definir dentro del formalismo son de este tipo y es en su caracterización en donde se utiliza la ley de Fick como se mostrará en el capítulo 4.

## CAPITULO 3. TEORIA DE DIFUSION DE TRAZADORA.

### 3.1 Ecuación de Langevin generalizada y fricción dinámica de interacción.

Una suspensión coloidal es una solución formada por partículas suspendidas en un solvente, cuyas dimensiones son mucho mayores que las de las moléculas del solvente, a aquellas se les llama partículas coloidales.

Considérese una suspensión coloidal formada en general por  $N + 1$  partículas brownianas que pueden ser iguales ó distintas, las cuales interactúan entre sí mediante interacciones directas, en donde interesa describir el movimiento de una de tales partículas previamente marcada, referida como "trazadora", tomando en cuenta su interacción con las otras. Las interacciones hidrodinámicas no serán tomadas en cuenta.

La teoría desarrollada por Medina-Noyola y Vizcarra-Rendón tiene el propósito anterior y se tratará de describir su parte medular en este capítulo. La ecuación que se utiliza en la descripción del movimiento de la trazadora, resulta de agregar el efecto de las interacciones con las restantes  $N$  partículas en la ecuación de Langevin ordinaria. Dicha ecuación se escribe como sigue

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} = -\overset{\leftrightarrow}{\zeta} \cdot \mathbf{V}(t) + \mathbf{f}(t) + \sum_{k=1}^{\nu} \sum_{i=1}^{N_k} \nabla_{\mathbf{x}_i} u_{Tk}(\mathbf{x}_i^{(k)}(t) - \mathbf{x}_T(t)) \quad (3.1.1)$$

en donde  $M$ ,  $\mathbf{V}(t)$  y  $\mathbf{x}_T(t)$  son la masa, velocidad y posición de la trazadora, respectivamente, con relación a un sistema de referencia fijo al laboratorio,  $\nu$  es el número de especies distintas de partículas,  $N_k$  el número de partículas tipo  $k$  ( $\sum_{k=1}^{\nu} N_k = N$ ),  $\mathbf{x}_i^{(k)}$  es la posición de la  $i$ 'a partícula tipo  $k$  al tiempo  $t$  y  $u_{Tk}(\mathbf{x}_i^{(k)}(t) - \mathbf{x}_T(t))$  es el potencial de interacción entre dicha partícula y la trazadora. Se extiende la sumatoria a todas las partículas de un mismo tipo y a todos los tipos de partículas. Además  $\overset{\leftrightarrow}{\zeta}$  es un tensor,

en donde está involucrada, en caso de que exista, la no esfericidad de la trazadora, lo que provoca que la fricción hidrodinámica dependa de la dirección de movimiento. De esta forma,  $[\overset{\leftrightarrow}{\zeta} \cdot \mathbf{V}(t)]_\alpha = \sum_\beta \zeta_{\alpha\beta}^\circ V_\beta(t)$  es la fuerza de fricción en la dirección  $\alpha$  debida al movimiento en la dirección  $\beta$ .

La ecuación anterior puede ser escrita en la forma siguiente

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} = -\overset{\leftrightarrow}{\zeta} \cdot \mathbf{V}(t) + \mathbf{f}(t) + \sum_{k=1}^{\nu} \int d^3 r \nabla_r u_{T^k}(\mathbf{r}) n_k^*(\mathbf{r}, t) \quad (3.1.2)$$

en donde

$$n_k^*(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_k} \delta(\mathbf{r} - [\mathbf{x}_i^{(k)}(t) - \mathbf{x}_T(t)]) \quad (3.1.3)$$

es la concentración local de iones tipo  $k$  respecto de un sistema coordenado fijo al centro de la trazadora caracterizado por el vector  $\mathbf{r}$ , y el asterisco se utiliza para enfatizar ésto.

Una distribución de equilibrio de las partículas restantes, no produce una fuerza resultante de las interacciones sobre la trazadora. Sin embargo, debido a su propio movimiento browniano, son las fluctuaciones alrededor de la distribución de equilibrio lo que provoca una fuerza neta sobre la trazadora. Por lo tanto, ya que  $n_k^*(\mathbf{r}, t) = n_k^{eq}(\mathbf{r}) + \delta n_k^*(\mathbf{r}, t)$ , al sustituir esta relación en la ecuación (3.1.2), serán solamente las fluctuaciones  $\delta n_k^*(\mathbf{r}, t)$  lo que contribuirá a dicha fuerza, y la ecuación quedará como sigue

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} = -\overset{\leftrightarrow}{\zeta} \cdot \mathbf{V}(t) + \mathbf{f}(t) + \sum_{k=1}^{\nu} \int d^3 r [\nabla_r u_{T^k}(\mathbf{r})] \delta n_k^*(\mathbf{r}, t). \quad (3.1.4)$$

Por otro lado, para el sistema de referencia del laboratorio, una forma general para la ecuación estocástica de evolución de  $\delta n_k(\mathbf{x}, t)$ , de acuerdo a las leyes lineales de Onsager en su versión estocástica, está dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta n_k(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = & - \sum_{l,m=1}^{\nu} \int_0^t d\tau \int d^3 x' d^3 x'' L_{kl}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t - \tau) E_{lm}(\mathbf{x}', \mathbf{x}'') \delta n_m(\mathbf{x}'', \tau) \\ & + g_k(\mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (3.1.5)$$



en donde  $g_k(\mathbf{x}, t)$  es una fuerza estocástica generalizada y  $\mathbf{E}$  es la inversa de la matriz de correlación estática de las fluctuaciones en las concentraciones locales  $\sigma$  (cuyos elementos son  $\sigma_{ij} = \langle \delta n_i(\mathbf{x}, 0) \delta n_j(\mathbf{x}', 0) \rangle$ ), en el sentido de que

$$\sum_{j=1}^{\nu} \int d^3 x' E_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \sigma_{jk}(\mathbf{x}', \mathbf{x}'') = \delta_{ik} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}''). \quad (3.1.6)$$

Con relación al sistema de referencia fijo a la trazadora, ya se ha visto que

$$n_k^*(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_k} \delta(\mathbf{r} - [\mathbf{x}_i^{(k)}(t) - \mathbf{x}_T(t)]),$$

y su variación en el tiempo se puede obtener derivando parcialmente y usando la regla de la cadena. Haciendo esto, se tiene que

$$\frac{\partial n_k^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{V}(t) \cdot \nabla n_k^*(\mathbf{r}, t) + \left( \frac{\partial}{\partial t} \right)_{\mathbf{x}} \sum_{i=1}^{N_k} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i^{(k)}(t)) \quad (3.1.7)$$

en donde  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_T(t) + \vec{\mathbf{r}}$  y su posición como subíndice en el operador de derivada parcial indica que se mantiene fijo en dicha operación. Luego, el segundo término del lado derecho de la ecuación (3.1.7) debe ser la variación ocasionada exclusivamente por difusión de los iones y satisfará una ecuación del tipo (3.1.5), pero con referencia al centro de la trazadora.

Ya se mencionó que lo interesante aquí son las fluctuaciones. Si además éstas son muy pequeñas y se toman en cuenta sólo a orden lineal en la ecuación (3.1.4), resulta

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta n_k^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = & \mathbf{V}(t) \cdot \nabla_r n_k^{eq}(\mathbf{r}) - \sum_{l,m=1}^{\nu} \int_0^t d\tau \int d^3 r' d^3 r'' L_{kl}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - \tau) E_{lm}^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \delta n_m^*(\mathbf{r}'', \tau) \\ & + g_k^*(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

o bien, en notación matricial,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta \mathbf{n}^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = & \mathbf{V}(t) \cdot \nabla \mathbf{n}^{eq}(\mathbf{r}) - \int_0^t d\tau \int d^3 r' \int d^3 r'' \mathbf{L}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - \tau) \mathbf{E}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \delta \mathbf{n}^*(\mathbf{r}'', \tau) \\ & + \mathbf{g}^*(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

en donde

$$\delta \mathbf{n}^*(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \delta n_1^*(\mathbf{r}, t) \\ \delta n_2^*(\mathbf{r}, t) \\ \vdots \\ \delta n_\nu^*(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (3.1.10)$$

y similarmente a  $\nabla n_k^{eq}(\mathbf{r}, t)$  y  $g_k^*(\mathbf{r}, t)$  les corresponden  $\nabla \mathbf{n}^{eq}(\mathbf{r}, t)$  y  $\mathbf{g}^*(\mathbf{r}, t)$ , (lo mismo se hace para  $\nabla u_{Tk}(\mathbf{r})$  de la ec. (3.1.4) al cual se le asocia  $\nabla \mathbf{u}_T$ ). De esta forma, se observa que las variables del problema son  $\mathbf{V}(t)$  y  $\delta \mathbf{n}^*(\mathbf{r}, t)$  y es necesario resolver las ecuaciones acopladas (3.1.4) y (3.1.9). El asterisco en  $\mathbf{L}^*$  indica que ésta matriz está referida al sistema de referencia de la trazadora y es en general diferente de  $\mathbf{L}$  que está referida al sistema de referencia del laboratorio, lo cual no sucede con la matriz  $\mathbf{E}$ .

El resolver la ecuación (3.1.9) para  $\delta \mathbf{n}^*(\mathbf{r}, t)$  y sustituir en la ecuación (3.1.4), es a lo que se llama un proceso de "contracción de la descripción", el cual consiste en general en la eliminación de algunas de las variables originales de un problema, de manera que la descripción después de este proceso se hace mediante un número más reducido de variables. En el caso presente, la única variable que permanece después del proceso es  $\mathbf{V}(t)$  y como consecuencia de ello, se obtiene la ecuación de Langevin generalizada que servirá de base al presente trabajo. Esta derivación fué desarrollada en su forma más general en la tesis doctoral de A. Vizcarra-Rendón<sup>(10)</sup>. Sin embargo, a manera de ejercicio, y para referencias posteriores, se resumirán aquí los elementos más importantes de dicha derivación.

Es posible simplificar aún más la notación, lo que facilita en gran medida dicha derivación y el trabajo posterior.

Si se toma a  $\delta n_k^*(\mathbf{r}, t)$  en la ecuación (3.1.8) como un vector de dimensión infinita con argumento continuo  $\mathbf{r}$ , dicha ecuación corresponde a un proceso límite. Supóngase que se

divide todo el espacio en celdas de tamaño  $\Delta V$  y que se localiza cada celda con la variable discreta  $\mathbf{r}_i$ , luego, las fluctuaciones  $\delta n_k^*(\mathbf{r}_i, t)$  son los elementos del vector

$$\delta \underline{\mathbf{n}}_k^*(t) = \begin{pmatrix} \delta n_k^*(\mathbf{r}_1, t) \\ \delta n_k^*(\mathbf{r}_2, t) \\ \vdots \end{pmatrix}; \quad (3.1.11)$$

y se hace algo similar para  $g_k^*(\mathbf{r}, t)$ ,  $\nabla n_k^{eq}(\mathbf{r})$  y las matrices  $\mathbf{L}^*$  y  $\mathbf{E}$ . De esta forma, las ecuaciones (3.1.8) se pueden expresar matricialmente como

$$\frac{\partial \delta \underline{\mathbf{n}}^*(t)}{\partial t} = -\mathbf{V}(t) \cdot \nabla \underline{\mathbf{n}}^{eq} - \int_0^t d\tau \underline{\mathbf{L}}^*(t-\tau) \circ \underline{\mathbf{E}} \circ \delta \underline{\mathbf{n}}^*(\tau) + \underline{\mathbf{g}}^*(t) \quad (3.1.12)$$

en donde se ha definido el nuevo producto matricial indicado por  $(\circ)$ , el cual se aplica a los vectores y matrices de orden infinito involucrados. En el  $\lim_{\Delta V \rightarrow 0}$ , se recuperan las ecuaciones (3.1.8). En lo sucesivo se utilizará frecuentemente esta notación, y cuando se requieran las expresiones en su forma específica por componentes, solo debe visualizarse que al aplicar el proceso límite, cada multiplicación matricial de este tipo, equivale a una operación de integración sobre la variable continua  $\mathbf{r}$  y sumatoria sobre la variable discreta  $i$ , es decir

$$(\circ) \iff \sum_{i=1}^{\nu} \int d^3 r.$$

Las ecuaciones acopladas (3.1.4) y (3.1.8) pueden presentarse en una forma compacta utilizando esta nueva notación. Sea  $\mathbf{a}(t)$  el vector con componentes

$$\mathbf{a}(t) = \begin{pmatrix} \mathbf{V}(t) \\ \delta \underline{\mathbf{n}}^*(t) \end{pmatrix}$$

Dicho vector satisface una ecuación de Langevin multivariada, la cual contiene a ambas ecuaciones (3.1.4) y (3.1.8), como se mostrará enseguida. Conforme a lo expuesto en el capítulo anterior, ésta será una ecuación del tipo

$$\frac{d\mathbf{a}(t)}{dt} = -\mathbf{H}'\mathbf{a}(t) + \mathbf{f}'(t) \quad (3.1.13)$$

con  $\mathbf{H}' = -\mathbf{L}'\mathbf{E}$  y  $\mathbf{E}'\sigma' = \mathbf{I}$ .

Si la matriz  $\mathbf{L}'$  tiene tanto términos mecánicos como disipativos, se puede descomponer en su parte antisimétrica  $\mathbf{L}'^a$  y su simétrica  $\mathbf{L}'^s$ , que los contienen respectivamente. Luego, como  $\mathbf{L}' = \mathbf{L}'^a + \mathbf{L}'^s$ , la ecuación (3.1.13) será en éste caso

$$\frac{d\mathbf{a}(t)}{dt} = -\mathbf{L}'^a \mathbf{E}' \mathbf{a}(t) - \mathbf{L}'^s \mathbf{E}' \mathbf{a}(t) + \mathbf{f}'(t). \quad (3.1.14)$$

Para el caso presente, dado que la ec. (3.1.8) exhibe memoria, se tiene para  $\mathbf{a}(t)$  un proceso no markoviano, además de que los productos matriciales deben referirse a la nueva notación, de modo que es necesario modificar adecuadamente la ecuación anterior, quedando al hacer esto como

$$\frac{d\mathbf{a}(t)}{dt} = -\mathbf{L}'^a \circ \mathbf{E}' \mathbf{a}(t) - \int_0^t \mathbf{L}'^s(t-\tau) \circ \mathbf{E}' \circ \mathbf{a}(\tau) d\tau + \mathbf{f}'(t), \quad (3.1.15)$$

con su relación de fluctuación-disipación asociada, dada por

$$\langle \mathbf{f}'(t) \mathbf{f}'^T(0) \rangle = \mathbf{L}'^s(t). \quad (3.1.16)$$

La correspondencia entre la ec. (3.1.15) y las ecs. (3.1.4) y (3.1.8), se puede hacer identificando como sigue:

$$(3.1.17)$$

$$\mathbf{L}'^a \mathbf{E}' = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{M} \nabla \mathbf{u}_T \\ -\nabla \mathbf{n}^{eq} & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \mathbf{L}'^s(t-\tau) \mathbf{E}' = \begin{pmatrix} \frac{2\zeta}{M} \delta(t-\tau) \overleftrightarrow{\mathbf{I}} & 0 \\ 0 & \underline{\underline{\mathbf{L}}}'^*(t-\tau) \circ \underline{\underline{\mathbf{E}}}' \end{pmatrix}$$

y en particular, esto se satisface para

$$(3.1.18)$$

$$\mathbf{L}'^a = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{M} \underline{\underline{\sigma}} \circ \nabla \mathbf{u}_T \\ \frac{k_B T}{M} \nabla \mathbf{n}^{eq} & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \mathbf{L}'^s(t-\tau) = \begin{pmatrix} \frac{2\zeta}{M^2} k_B T \delta(t-\tau) \overleftrightarrow{\mathbf{I}} & 0 \\ 0 & \underline{\underline{\mathbf{L}}}'^*(t-\tau) \end{pmatrix}$$

y

$$\mathbf{E}' = \begin{pmatrix} \frac{M}{k_B T} \overleftrightarrow{\mathbf{I}} & 0 \\ 0 & \underline{\underline{\mathbf{E}}}' \end{pmatrix} \quad ; \quad \mathbf{f}'(t) = \begin{pmatrix} \underline{\underline{\mathbf{f}}}'(t)/M \\ \underline{\underline{\mathbf{g}}}'^*(t) \end{pmatrix}.$$

La propiedad de antisimetría de  $\mathbf{L}'^a$  se satisface si

$$k_B T \nabla \underline{\mathbf{n}}^{eq} = -\underline{\underline{\sigma}} \circ \nabla \underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}} \quad (3.1.19)$$

ó bien

$$\nabla \underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}} = -k_B T \underline{\underline{\sigma}}^{-1} \circ \nabla \underline{\mathbf{n}}^{eq} \quad (3.1.20)$$

por lo tanto, en notación convencional se debe cumplir que

$$\nabla u_{T_i}(\mathbf{r}) = -k_B T \sum_{j=1}^{\nu} \int d^3 r' E_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla n_j^{eq}(\mathbf{r}') \quad (3.1.21)$$

pero ésta es una relación exacta ya conocida en termodinámica estadística de líquidos (ecuación de Wertheim y Lovett), por lo que efectivamente  $\mathbf{L}'^a$  es antisimétrica. De esta manera, la ecuación (3.1.15) queda dentro del esquema teórico de Onsager y representa por lo tanto un proceso estacionario. Se ha demostrado<sup>(14)</sup> en general que basta que la ecuación que describe un proceso, tenga la estructura de la ecuación (3.1.15), para que éste sea estacionario, lo cual equivale a que se satisfaga la relación de fluctuación-disipación (3.1.16).

En la notación compacta, las ecuaciones (3.1.4) y (3.1.8) serán

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} = -\underline{\underline{\zeta}}^{\circ} \cdot \mathbf{V}(t) + \mathbf{f}(t) + [\nabla \underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}}]^T \circ \delta \underline{\mathbf{n}}^*(t) \quad (3.1.22)$$

$$\frac{\partial \delta \underline{\mathbf{n}}^*(t)}{\partial t} = \mathbf{V}(t) \cdot \nabla \underline{\mathbf{n}}^{eq} - \int_0^t d\tau \underline{\underline{L}}^*(t-\tau) \circ \underline{\underline{E}} \circ \delta \underline{\mathbf{n}}^*(\tau) + \underline{\underline{\mathbf{g}}}^*. \quad (3.1.23)$$

Si se define  $\underline{\underline{\chi}}^*(t)$  como la solución de la ecuación

$$\frac{\partial \underline{\underline{\chi}}^*(t)}{\partial t} = - \int_0^t \underline{\underline{L}}^*(t-\tau) \circ \underline{\underline{E}} \circ \underline{\underline{\chi}}^*(\tau) d\tau \quad (3.1.24)$$

con condición inicial  $\underline{\underline{\chi}}^*(0) = \underline{\underline{I}}$ , entonces  $\underline{\underline{\chi}}^*(t)$  es el propagador o función de Green de la ecuación (3.1.23), cuya solución, en términos de éste, es

$$\delta \underline{\mathbf{n}}^*(t) = \underline{\chi}^*(t) \circ \delta \underline{\mathbf{n}}^*(0) + \int_0^t d\tau \underline{\chi}^*(t-\tau) \circ [\nabla \underline{\mathbf{n}}^{eq} \cdot \mathbf{V}(\tau) + \underline{\mathbf{g}}^*(\tau)]. \quad (3.1.25)$$

Si se realiza el proceso de contracción, sustituyendo  $\delta \underline{\mathbf{n}}^*(t)$  en la ecuación (3.1.22), se obtiene la ecuación de Langevin generalizada

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} = -\overset{\leftrightarrow}{\zeta} \cdot \mathbf{V}(t) + \mathbf{f}(t) - \int_0^t \overset{\leftrightarrow}{\Delta \zeta} (t-\tau) \cdot \mathbf{V}(\tau) d\tau + \mathbf{F}^{int}(t) \quad (3.1.26)$$

en donde

$$\mathbf{F}^{int}(t) = [\nabla \underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}}]^T \circ \underline{\chi}^*(t) \circ \delta \underline{\mathbf{n}}^*(0) + \int_0^t [\nabla \underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}}]^T \circ \underline{\chi}^*(t-\tau) \circ \underline{\mathbf{g}}^*(\tau) d\tau \quad (3.1.27)$$

y

$$\overset{\leftrightarrow}{\Delta \zeta} (t) = -[\nabla \underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}}]^T \circ \underline{\chi}^*(t) \circ \nabla \underline{\mathbf{n}}^{eq}. \quad (3.1.28)$$

A la función de memoria  $\overset{\leftrightarrow}{\Delta \zeta} (t)$  le corresponde la fuerza fluctuante  $\mathbf{F}^{int}(t)$  y la relación de fluctuación que satisface con la misma, es

$$\langle F_\alpha^{int}(t) F_\beta^{int}(0) \rangle = k_B T \overset{\leftrightarrow}{\Delta \zeta} (t) \delta_{\alpha\beta}. \quad (3.1.29)$$

Si se utilizan las relaciones (3.1.19) y (3.1.20), en la relación (3.1.28), se obtienen dos expresiones equivalentes para la función de memoria, las cuales se definirán aquí como versiones I y II, y sus expresiones correspondientes son: en la versión I,

$$\overset{\leftrightarrow}{\Delta \zeta}_I (t) = \beta [\nabla \underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}}]^T \circ \underline{\chi}^*(t) \circ \underline{\sigma} \circ \nabla \underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}} \quad (3.1.30)$$

en donde  $\beta = 1/k_B T$ , y para la versión II

$$\overset{\leftrightarrow}{\Delta \zeta}_{II} (t) = k_B T [\nabla \underline{\mathbf{n}}^{eq}]^T \circ \underline{\mathbf{E}} \circ \underline{\chi}^*(t) \circ \nabla \underline{\mathbf{n}}^{eq}. \quad (3.1.31)$$

En el caso de una trazadora esférica, la función de memoria (3.1.28) es un tensor diagonal, con elementos idénticos que se denotaran por  $\Delta\zeta^{int}(t)$ , de modo que

$$\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}(t) = \Delta\zeta^{int}(t)\mathbf{I} \quad (3.1.32)$$

en donde  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad.

Se define en este punto a  $\Delta\zeta^{int}(t)$  como "fricción dinámica de interacción" y a su integral en el tiempo, que se denotará como  $\Delta\zeta^{int}$ , se denominará "fricción estática de interacción". En la aplicación a una trazadora esférica cargada, inmersa en un electrolito, se hablará entonces de "fricción dinámica de electrolito" y "fricción estática de electrolito" que se denotarán como  $\Delta\zeta^{el}(t)$  y  $\Delta\zeta^{el}$ , respectivamente, y las expresiones (3.1.30); (3.1.31) darán lugar a las dos versiones para cada uno de ellos, que se han mencionado al principio de este trabajo. Además, esta aplicación se hace dentro de las aproximaciones que se han denominado como *aproximación de Fick modificada AFM* y *aproximación de Fick con desacoplamiento AFD*, que se describirán en el capítulo siguiente, resultando por lo tanto un par de expresiones a evaluar para la fricción dinámica de electrolito en cada una de ellas y lo mismo sucederá entonces, para la fricción estática de electrolito como se podrá verificar en la siguiente sección.

Para finalizar esta sección, solamente se hace la observación de que las expresiones (3.1.30) y (3.1.31) pueden escribirse en una forma mas simétrica si se define a la matriz  $\underline{\underline{\mathbf{G}^*}}(t)$  como

$$\underline{\underline{\mathbf{G}^*}}(t) = \underline{\underline{\mathbf{E}}} \circ \underline{\underline{\chi^*}}(t) \quad (3.1.33)$$

lo cual tendrá alguna utilidad en la siguiente sección. Con la definición anterior, se tiene que

$$\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_I(t) = \beta[\nabla\underline{\underline{\mathbf{u}_T}}]^T \circ \underline{\underline{\sigma}} \circ \underline{\underline{\mathbf{G}^*}}(t) \circ \underline{\underline{\sigma}} \circ \nabla\underline{\underline{\mathbf{u}_T}} \quad (3.1.34)$$

y

$$\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_{II}(t) = k_B T[\nabla\underline{\underline{\mathbf{n}^{eq}}}]^T \circ \underline{\underline{\mathbf{G}^*}}(t) \circ \nabla\underline{\underline{\mathbf{n}^{eq}}}. \quad (3.1.35)$$

### 3.2 Límite markoviano y fricción estática de interacción

En esta sección se tratan las propiedades de los resultados obtenidos en la sección anterior, en el límite de tiempos largos ( $t \rightarrow \infty$ ), que se conoce como límite markoviano. El interés de hacer esto, radica en que son éstas las propiedades relativamente más sencillas de obtener experimentalmente. Para una partícula Browniana libre, dicho límite esta dado por la condición  $t \gg \tau_B$  ( $\tau_B$  es el tiempo de relajación de la velocidad de la partícula, definido en la sección 2.2). En el caso presente, se consideran interacciones, lo que origina una escala de tiempo adicional, asociada al decaimiento de la función  $\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{int}(t)$  o bien, al tiempo de relajación de las fluctuaciones en la concentración local de partículas con quienes la trazadora interactúa. Si se denota este tiempo de interacción como  $\tau^{int}$ , en este caso hablar del límite markoviano significa  $t \gg \tau^{int}$  y el régimen de tiempos cortos queda expresado como  $\tau_B \ll t \ll \tau^{int}$ .

En el límite markoviano la ecuación de Langevin se puede escribir como

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} = -\overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{\circ} \cdot \mathbf{V}(t) + \mathbf{f}(t) - \Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{int} \cdot \mathbf{V}(t) + \mathbf{F}_{\delta}^{int}(t) \quad (3.2.1)$$

con

$$\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{int} = \int_0^{\infty} dt \Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{int}(t) \quad (3.2.2)$$

esto es a causa de que para  $t \gg \tau^{int}$ ,  $\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{int}(t - \tau)$  de la ecuación (3.1.26), es diferente de cero solamente para un intervalo muy pequeño ( $t - \tau \approx \tau^{int}$ ), por lo que  $\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{int}(t - \tau) \approx \Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{int} 2\delta(t - \tau)$  y según la relación de fluctuación-disipación,  $\mathbf{F}_{\delta}^{int}(t)$  será un ruido blanco al igual que  $\mathbf{f}(t)$ . La ecuación (3.2.1) puede entonces escribirse como

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} = -\overset{\leftrightarrow}{\zeta} \cdot \mathbf{V}(t) + \mathbf{F}(t) \quad (3.2.3)$$

con  $\overset{\leftrightarrow}{\zeta} = \overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{\circ} + \Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{int}$  y  $\mathbf{F}(t) = \mathbf{f}(t) + \mathbf{F}_{\delta}^{int}(t)$ .

Por lo tanto en el límite markoviano  $\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}{}^{int}$  produce una contribución al tensor de fricción total.



La expresión formal para  $\Delta\zeta^{\leftrightarrow int}$ , de acuerdo a (3.1.28) y (3.2.2), está dada por

$$\Delta\zeta^{\leftrightarrow int} = -\nabla\underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}} \circ \underline{\underline{\chi}}^* \circ \nabla\underline{\mathbf{n}}^{eq} \quad (3.2.4)$$

en donde

$$\underline{\underline{\chi}}^* = \int_0^\infty dt \underline{\underline{\chi}}^*(t). \quad (3.2.5)$$

y del mismo modo que en el caso dinámico, si se utilizan las relaciones (3.1.19) y (3.1.20) en la relación (3.2.4), se obtienen dos expresiones equivalentes para  $\Delta\zeta^{\leftrightarrow int}$ ,

$$\Delta\zeta_I^{\leftrightarrow int} = \beta[\nabla\underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}}]^T \circ \underline{\underline{\chi}}^* \circ \underline{\underline{\sigma}} \circ \nabla\underline{\mathbf{u}}_{\mathbf{T}} \quad (3.2.6)$$

y

$$\Delta\zeta_{II}^{\leftrightarrow int}(t) = k_B T [\nabla\underline{\mathbf{n}}^{eq}]^T \circ \underline{\underline{\mathbf{E}}} \circ \underline{\underline{\chi}}^*(t) \circ \nabla\underline{\mathbf{n}}^{eq}, \quad (3.2.7)$$

que se identifican también como versión I y versión II. Es conveniente ahora, hacer un breve análisis sobre  $\underline{\underline{\chi}}^*(t)$ . Como debe recordarse,  $\underline{\underline{\chi}}^*(t)$  es solución de

$$\frac{d\underline{\underline{\chi}}^*(t)}{dt} = - \int_0^t \underline{\underline{\mathbf{L}}}^*(t') \circ \underline{\underline{\mathbf{E}}} \circ \underline{\underline{\chi}}^*(t') dt' \quad (3.2.8)$$

con  $\underline{\underline{\chi}}^*(t=0) = \underline{\underline{\mathbf{I}}}$ . Ahora, si se integra en el tiempo dicha ecuación de (0 a  $\infty$ ), se encuentra que  $\underline{\underline{\chi}}$  es solución de

$$\underline{\underline{\mathbf{L}}}^* \circ \underline{\underline{\mathbf{E}}} \circ \underline{\underline{\chi}}^* = \underline{\underline{\mathbf{I}}}. \quad (3.2.9)$$

en donde

$$\underline{\underline{\mathbf{L}}}^* = \int_0^\infty \underline{\underline{\mathbf{L}}}^*(t) dt.$$

La ecuación (3.2.9) puede también ser escrita como

$$\underline{\underline{\mathbf{L}^*}} \circ \underline{\underline{\mathbf{G}^*}} = \underline{\underline{\mathbf{I}}} \quad (3.2.10)$$

en donde

$$\underline{\underline{\mathbf{G}^*}} = \underline{\underline{\mathbf{E}}} \circ \underline{\underline{\chi^*}}. \quad (3.2.11)$$

que no es otra cosa que la integral temporal de la matriz  $\underline{\underline{\mathbf{G}^*}}(t)$  definida en (3.1.33). De esta forma, las expresiones (3.2.6) y (3.2.7) quedan en términos de  $\underline{\underline{\mathbf{G}}}$  como

$$\Delta \zeta_I^{\leftrightarrow int} = \beta (\nabla \underline{\underline{\mathbf{u}_T}})^T \circ \underline{\underline{\sigma}} \circ \underline{\underline{\mathbf{G}^*}} \circ \underline{\underline{\sigma}} \circ \nabla \underline{\underline{\mathbf{u}_T}} \quad (3.2.12)$$

para la versión I, y

$$\Delta \zeta_{II}^{\leftrightarrow int} = k_B T (\nabla \underline{\underline{\mathbf{n}^{eq}}})^T \circ \underline{\underline{\mathbf{G}^*}} \circ \nabla \underline{\underline{\mathbf{n}^{eq}}}, \quad (3.2.13)$$

para la versión II. De acuerdo a (3.2.12), lo que se necesita para la evaluación en la versión I es: los potenciales de interacción entre los diferentes tipos de iones con la trazadora, la matriz de correlaciones estática de las fluctuaciones en las concentraciones locales de los iones,  $\sigma$ , y la matriz  $\mathbf{L}^*$  (ya que  $\mathbf{G}^* = (\mathbf{L}^*)^{-1}$ ). Por su parte, para la versión II se necesita solamente conocer las concentraciones locales de los distintos tipos de iones alrededor de la trazadora y la matriz  $\mathbf{L}^*$ ; lo interesante en este caso, y que es lo que justifica la introducción de la definición de  $\mathbf{G}^*$ , es que puede verse claramente, que se ha eliminado la dependencia en  $\sigma$ . Para fines de aplicación, es posible conocer para el primer caso los potenciales de interacción y las correlaciones de las fluctuaciones en las concentraciones, y las concentraciones locales de equilibrio para el otro, al menos dentro de ciertas aproximaciones. Lo único que hace falta es determinar la matriz  $\mathbf{L}^*$ , que aún no se ha definido, y esto es lo que se hará en el siguiente capítulo. Una vez que se especifique la matriz  $\mathbf{L}^*$ , la versión II debe proporcionar un resultado más correcto que la versión I, ya que en ésta última, es necesario conocer también a  $\sigma_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  lo cual es difícil, puesto que se trata de una función de correlación de tres cuerpos y lo que se hace comúnmente, es suponer para su cálculo la aproximación de homogeneidad (se ignora la presencia de

uno de los cuerpos), de manera que contiene una aproximación adicional con respecto a la versión II.

Para el caso de una trazadora esférica,  $\Delta\zeta^{\leftrightarrow int}$  es un tensor diagonal con elementos idénticos  $\Delta\zeta^{int}$ , por lo tanto

$$\Delta\zeta^{\leftrightarrow int} = \Delta\zeta^{int}\mathbf{I}$$

en donde  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad. De esta forma, se hará referencia a  $\Delta\zeta^{int}$  como "fricción estática de interacción".

En particular, para el caso de la trazadora esférica cargada, inmersa en un electrolito, se hará referencia específicamente a  $\Delta\zeta^{el}$  como "fricción estática de electrolito", y las expresiones (3.2.6) y (3.2.7) (ó bien, (3.2.12) y (3.2.13)), originarán las dos versiones que se han mencionado anteriormente para la misma.

Se puede apreciar que la teoría presentada en este capítulo es muy general, y se puede verificar su alcance en las referencias relacionadas directamente con la misma, que se proporcionan al final de este trabajo<sup>7-10</sup>), en donde se ha utilizado para diversas aplicaciones dentro de aproximaciones específicas. En varios casos se han reproducido resultados interesantes ya reportados en la literatura, que habían sido obtenidos aisladamente por otros autores y en otros casos se han obtenido resultados originales aún no proporcionados por otras teorías ó verificados experimentalmente. En el capítulo 5 se observará algo similar cuando se aplique la teoría en cuestión, al cálculo de la fricción dinámica y fricción estática de electrolito, dentro de las aproximaciones AFM y AFD. Por lo pronto, en el capítulo siguiente se describe el esquema de aproximaciones que se emplearán en este trabajo.

## CAPITULO 4. APROXIMACIONES GENERALES.

Hasta ahora, solamente hace falta definir explícitamente a la matriz de Onsager  $\mathbf{L}^*$  dentro del formalismo teórico que se ha presentado en el capítulo anterior, para que se pueda utilizar en aplicaciones específicas. Por ejemplo, en el cálculo tanto de la fricción dinámica de interacción para una trazadora esférica, como de la fricción estática de interacción respectiva. Mediante la relación de Stokes-Einstein para el coeficiente de difusión [ $D = K_B T / (\zeta^s + \Delta\zeta^{int})$ ] en términos del coeficiente de fricción del solvente  $\zeta^s$  y del coeficiente de fricción de interacción  $\Delta\zeta^{int}$  y la relación de Einstein para el desplazamiento cuadrático promedio de la trazadora ( $\langle |\Delta\mathbf{R}|^2 \rangle = 6Dt$ ), se puede conocer el efecto que tienen las interacciones en el movimiento difusivo de la trazadora. En este capítulo se describe un conjunto particular de aproximaciones que se pueden utilizar con fines de aplicación, y las cuales se utilizarán en la obtención de los resultados que se mostrarán en el siguiente capítulo, para la fricción dinámica de electrolito y la fricción estática de electrolito.

En la siguiente sección se definirá el nivel de aproximación que se llamará aquí aproximación de Fick, que no es otra cosa que la ley de Fick de difusión adecuadamente aplicada para describir las fluctuaciones en la concentración de las partículas que rodean a la trazadora (de los iones del electrolito alrededor de la partícula cargada, en el caso de fricción de electrolito). En dicha sección se definirá la aproximación de Fick para el caso en que la trazadora está fija. Sin embargo, nos interesa poder describir, aunque sea de una manera aproximada, la difusión de las partículas alrededor de la trazadora, desde un sistema de referencia fijo en la trazadora, cuando ésta ejecuta movimiento browniano, que es lo que se ha indicado por el asterisco en  $\mathbf{L}^*$  y  $\chi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ . En la sección 4.2 se presenta una aproximación para  $\mathbf{L}^*$  que no es otra cosa que una modificación del resultado para  $\mathbf{L}$  presentado en la sección 4.1, y que será referido como aproximación de Fick modificada

(AFM). En la sección 4.3, se presenta otra aproximación alternativa de la relación entre  $\chi^*(t)$  y  $\chi(t)$ , a la que se llamará aquí aproximación de Fick con desacoplamiento (AFD). Estas dos aproximaciones generales (AFM y AFD) serán aplicadas en el siguiente capítulo al problema de la fricción de electrolito.

#### 4.1 Aproximación de Fick (AF).

En un sistema de referencia fijo al laboratorio, la ecuación de continuidad para la concentración local de iones tipo  $i$ , viene dada por

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{x}, t) \quad (4.1.1)$$

y conforme a las leyes de la termodinámica irreversible lineal, en su forma más general la corriente de partículas,  $j_i(\mathbf{x}, t)$  está dada por

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{x}, t) = n_i(\mathbf{x}, t) \int_0^\infty dt' \sum_{k=1}^{\nu} \int d^3x' B_{ik}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) \nabla \mu_k(\mathbf{x}', t') \quad (4.1.2)$$

en donde  $\mu_k(\mathbf{x}, t)$  es el perfil instantáneo del potencial electroquímico local de la especie  $k$ , y  $B_{ik}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t)$  es una movilidad generalizada. En su forma común, se supone para la ley de Fick que

$$B_{ik}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = b_{ik} 2\delta(t)\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (4.1.3)$$

Luego,

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{x}, t) = -n_i(\mathbf{x}, t) \sum_{k=1}^{\nu} b_{ij} \nabla \mu_k(\mathbf{x}, t). \quad (4.1.4)$$

Por lo tanto, la ecuación (3.1.1) puede ser escrita, dentro de esta aproximación, como

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot n_i(\mathbf{x}, t) \sum_{k=1}^{\nu} b_{ik} \nabla \mu_k(\mathbf{x}, t) \quad (4.1.5)$$

Las movilidades constantes  $b_{ij}$  forman un conjunto de coeficientes fenomenológicos que deben proporcionarse experimentalmente. En ausencia de interacciones hidrodinámicas y acoplamiento dinámico entre las distintas especies iónicas, una aproximación que es exacta en el límite de dilución infinita, en el régimen de tiempos cortos ( $\tau_B \ll t \ll \tau^{int}$ ) y en el límite hidrodinámico, está dada por  $b_{ik} = b_i^\circ \delta_{ik}$  con  $b_i^\circ = 1/\zeta_i^\circ$ , en donde  $\zeta_i^\circ$  es el coeficiente de fricción de Stokes de la especie  $i$ , es decir,  $\zeta_i^\circ = 6\pi\eta a_i$ , siendo  $a_i$  el radio de las partículas tipo  $i$ , y  $\eta$  el coeficiente de viscosidad del solvente en que están inmersas.

Con esta simplificación, que se adoptará para todos los desarrollos posteriores, la ecuación de difusión queda como

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = D_i^\circ \nabla \cdot n_i(\mathbf{x}, t) \nabla \beta \mu_i(\mathbf{x}, t) \quad (4.1.6)$$

con  $D_i^\circ = k_B T / \zeta_i^\circ$  y  $\beta = 1/k_B T$ . En particular, en equilibrio termodinámico,

$$\langle n_i(\mathbf{x}, t) \rangle = n_i^{eq}(\mathbf{x}) \quad ; \quad \langle \mu_i(\mathbf{x}, t) \rangle = \mu_i^{eq} = cte. \quad (4.1.7)$$

Si se lineariza la ecuación de difusión alrededor de estos valores de equilibrio, con  $\delta n_i(\mathbf{x}, t) = n_i(\mathbf{x}, t) - n_i^{eq}(\mathbf{x})$  y  $\delta \beta \mu_i(\mathbf{x}, t) = \beta \mu_i(\mathbf{x}, t) - \beta \mu_i^{eq}$ , resulta

$$\frac{\partial \delta n_i(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = D_i^\circ \nabla \cdot n_i^{eq}(\mathbf{x}) \nabla \delta \beta \mu_i(\mathbf{x}, t) - g_i(\mathbf{x}, t) \quad (4.1.8)$$

en donde se ha agregado la contribución aleatoria  $g_i(\mathbf{x}, t)$  a los flujos difusivos. Como  $\mu_i(\mathbf{x}, t)$  depende de  $t$  sólo a través de  $n_i(\mathbf{x}, t)$ , entonces

$$\frac{\partial \delta n_i(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = D_i^\circ \nabla \cdot n_i^{eq}(\mathbf{x}) \nabla \sum_{j=1}^{\nu} \int d^3 x' E_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \delta n_j(\mathbf{x}', t) - g_i(\mathbf{x}, t) \quad (4.1.9)$$

en donde

$$E_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \left[ \frac{\delta \beta \mu_i(\mathbf{x}, \mathbf{n})}{\delta n_j(\mathbf{x}')} \right]_{\mathbf{n}=\mathbf{n}^{eq}}. \quad (4.1.10)$$

Si se comparan las ecuaciones (4.1.9) y (3.1.5) se encuentra entonces que la matriz  $\mathbf{L}$  está

dada por

$$L_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = -D_i^\circ \nabla \cdot n_i^{eq}(\mathbf{x}) \nabla \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta_{ij} 2\delta(t). \quad (4.1.11)$$

De ésta forma queda determinada  $\mathbf{L}$  de acuerdo a la ley de Fick de difusión. Es precisamente a esta definición de la matriz  $\mathbf{L}$  a lo que se debería referir propiamente como aproximación de Fick. Sin embargo, con el uso directo de la ley de Fick, las posibilidades de cálculo de  $\Delta\zeta^{el}$  en aplicaciones particulares parecen ser muy complicadas debido al factor  $n_i^{eq}(\mathbf{x})$ , que debe ser conocido en presencia del campo de la trazadora. Se puede considerar entonces una aproximación más simple, la cual consiste en despreciar el efecto que tiene la influencia de la trazadora en la expresión anterior para  $L_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ , de tal forma que la dependencia en  $\mathbf{x}$  y  $\mathbf{x}'$  será mediante  $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ , y deberá sustituirse  $n_i^{eq}(\mathbf{x})$  en dicha expresión, por su valor de bulto  $\bar{n}_i = n_i^B$ . Esto corresponde a calcular  $n_i^{eq}(\mathbf{x})$  no en presencia de la trazadora, sino como corresponde a un fluido homogéneo. De esta forma, con la anterior aproximación de homogeneidad incluida, la expresión para los elementos de la matriz  $\mathbf{L}$  será,

$$L_{ij}(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|, t) = -D_i^\circ \bar{n}_i \delta_{ij} 2\delta(t) \nabla^2 \delta(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|), \quad (4.1.12)$$

y será al uso de esta expresión a lo que se identificará en este trabajo como *aproximación de Fick (AF)*, entendiendo que lleva implícita la aproximación de homogeneidad.

## 4.2 Aproximación de Fick modificada (AFM)

Con respecto al sistema de referencia fijo a la trazadora, se ha visto (ec. 3.1.7) que la variación en el tiempo de  $\delta n_i^*(\mathbf{r}, t)$  está dada por

$$\frac{\partial \delta n_i^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla n_i^{eq}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{V}(t) + \left[ \frac{\partial \delta n_i^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right]_{difusivo}$$

en donde el segundo término del lado derecho satisface una ecuación del tipo (4.1.9), excepto que el coeficiente de difusión, estará ahora referido al sistema de referencia de la trazadora, por lo que es necesaria una "modificación" en el coeficiente de difusión libre de los iones que aparece en la ley de Fick, lo cual se distinguirá por un asterisco, es decir, se utilizará  $D_i^*$  en vez de  $D_i^\circ$ , lo que significará que de alguna forma se está tomando en cuenta el movimiento de la trazadora. Por lo tanto, es necesario ahora, definir de algún modo a  $D_i^*$ , y una forma de hacerlo se puede realizar mediante el sencillo análisis siguiente: de acuerdo a la notación que se ha venido utilizando, la posición de un ión tipo  $i$  respecto de la trazadora a un tiempo dado, está dada por el vector  $\mathbf{r}_i = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_T$  en donde  $\mathbf{x}_T$  y  $\mathbf{x}_i$  son la posición de la trazadora y del ión respectivamente, con relación al sistema de referencia fijo en el laboratorio. De modo que un desplazamiento del ión respecto de la trazadora está dado por  $\Delta \mathbf{r}_i = \Delta \mathbf{x}_i - \Delta \mathbf{x}_T$ , y su desplazamiento cuadrático medio será  $\langle |\Delta \mathbf{r}_i|^2 \rangle = \langle |\Delta \mathbf{x}_i|^2 \rangle + \langle |\Delta \mathbf{x}_T|^2 \rangle$ , en donde se ha despreciado la correlación de los desplazamientos respecto del sistema de referencia del laboratorio. Si se utiliza el resultado de Einstein para el desplazamiento cuadrático promedio de una partícula browniana en difusión libre, cuya posición a un tiempo dado está determinada por el vector  $\mathbf{R}$  en algún sistema de referencia específico, el resultado de Einstein puede ser expresado como  $\langle |\Delta \mathbf{R}(t)|^2 \rangle = 6D^\circ t$ , en donde  $D^\circ$  es el coeficiente de difusión libre de la partícula. Combinando las dos relaciones anteriores, se llega a la expresión  $D_i^* = D_i^\circ + D_T^\circ$  para el coeficiente de difusión libre de un ión tipo  $i$ , en el sistema de referencia de la trazadora, en función de los coeficientes de difusión libre del mismo ión,  $D_i^\circ$ , y el de la trazadora,  $D_T^\circ$ , respecto del sistema de referencia del laboratorio. Una vez que se ha definido  $D_i^*$ , en el contexto específico anterior, se tiene que la ecuación que satisfacen las fluctuaciones en las concentraciones de iones está dada



por

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta n_i^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla n_i^{eq}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{V}(t) + D_i^* \nabla \cdot n_i^{eq}(\mathbf{r}) \nabla \sum_{i=1}^{\nu} \int d^3 r' E_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta n_j(\mathbf{r}, t) \\ + g_i^*(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

de manera que si se comparan las ecuaciones (3.1.8) y (4.2.1), se encuentra que

$$L_{ij}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = -D_i^* \nabla \cdot n_i^{eq}(\mathbf{r}) \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ij} 2\delta(t). \quad (4.2.2)$$

con  $D_i^* = D_i^o + D_T^o$ .

En forma análoga a lo que se hizo al final de la sección anterior, si por razones de simplicidad en los cálculos, se adopta la aproximación de homogeneidad en la expresión (4.2.2), la expresión correspondiente será

$$L_{ij}^*(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t) = -D_i^* \bar{n}_i \delta_{ij} 2\delta(t) \nabla^2 \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (4.2.3)$$

Al uso de esta expresión dentro del formalismo, es a lo que aquí se define como *aproximación de Fick modificada AFM*, la cual se utilizará en la obtención de los resultados analíticos que se presentan en el capítulo siguiente.

### 4.3 Aproximación de Fick con desacoplamiento (AFD).

Una forma alternativa de establecer una conexión entre las propiedades que describen la difusión de las partículas alrededor de la trazadora, vistas desde el sistema de referencia de ésta ( $\mathbf{L}^*(t), \chi^*(t)$ , etc.), y vistas desde el laboratorio ( $\mathbf{L}(t), \chi(t)$ , etc.), es la siguiente.

Es posible expresar el propagador (ó función Green)  $\chi^*(t)$ , de la ecuación general de evolución de  $\delta n_i^*(\mathbf{r}, t)$  [ec. (3.1.5)], que está referido al sistema fijo a la trazadora, en función del propagador respecto del sistema de referencia del laboratorio y es en éste último en donde deberá ahora introducirse las aproximaciones. Esto puede hacerse modificando el

propagador (o su transformada de Fourier) mediante la aproximación que se define aquí como *aproximación de desacoplamiento*, que enseguida se presenta en forma explícita.

En términos de  $\underline{\chi}^*(t)$  la solución general de la ecuación (3.1.5) está dada por

$$\delta \underline{\mathbf{n}}^*(\mathbf{r}, t) = \underline{\underline{\chi}}^*(t) \circ \delta \underline{\mathbf{n}}^*(0) + \int_0^t \underline{\underline{\chi}}^*(t-\tau) \circ [\nabla \underline{\mathbf{n}}^{eq} \cdot \mathbf{V}(\tau) + \underline{\underline{\mathbf{g}}}^*(\tau)] \quad (4.3.1)$$

si se multiplica a la derecha por  $\delta \underline{\mathbf{n}}^{*T}(0)$  y se toma el promedio de ensamble de equilibrio, se obtiene la función de correlación temporal de dichas fluctuaciones,  $C^*(t) = \langle \delta \underline{\mathbf{n}}^*(t) \delta \underline{\mathbf{n}}^{*T}(0) \rangle$ , la cual queda como

$$C^*(t) = \underline{\underline{\chi}}^*(t) \circ \underline{\underline{\sigma}} \quad (4.3.2)$$

con  $\underline{\underline{\sigma}} = \langle \delta \underline{\mathbf{n}}^*(0) \delta \underline{\mathbf{n}}^{*T}(0) \rangle$ .

Por otro lado, de su propia definición,

$$C_{\alpha\beta}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \langle n_{\alpha}^*(\mathbf{r}, t) n_{\beta}^*(\mathbf{r}', 0) \rangle - n_{\alpha}^{eq}(\mathbf{r}) n_{\beta}^{eq}(\mathbf{r}') \quad (4.3.3)$$

y si se supone ahora la aproximación de homogeneidad en la expresión anterior, entonces

$C_{\alpha\beta}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = C_{\alpha\beta}^*(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t)$ , por lo tanto, se puede utilizar la expresión

$$C_{\alpha\beta}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k e^{i\vec{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} C_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t) \quad (4.3.4)$$

con

$$C_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t) = \langle n_{\alpha}^*(\mathbf{k}, t) n_{\beta}^*(-\mathbf{k}, 0) \rangle - n_{\alpha}^{eq} n_{\beta}^{eq} (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}) \quad (4.3.5)$$

y

$$n_{\alpha}^*(\mathbf{k}, t) = \int d^3 r e^{-i\vec{k} \cdot \mathbf{r}} n_{\alpha}^*(\mathbf{r}, t). \quad (4.3.6)$$

Por otro lado, ya se ha visto que la variable dinámica  $n_{\alpha}^*(\mathbf{r}, t)$  puede ser escrita como

$$n_{\alpha}^*(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^{(\alpha)}(t)),$$

de modo que

$$C_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} e^{i\vec{k} \cdot [\mathbf{r}_i^{(\alpha)}(t) - \mathbf{r}_j^{(\beta)}(0)]} \right\rangle - n_\alpha^{eq} n_\beta^{eq} (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}) \quad (4.3.7)$$

y como  $\mathbf{r}_i^{(\nu)} = \mathbf{x}_i^{(\nu)}(t) - \mathbf{x}_T(t)$ , entonces, para  $\mathbf{k} \neq 0$

$$C_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t) = \left\langle e^{-i\vec{k} \cdot \Delta \mathbf{x}_T(t)} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} e^{i\vec{k} \cdot [\mathbf{x}_i^{(\alpha)}(t) - \mathbf{x}_j^{(\beta)}(0)]} \right\rangle. \quad (4.3.8)$$

Es en esta parte en donde se utiliza la aproximación que se define aquí como *aproximación de desacoplamiento*, la cual consiste en suponer que el movimiento difusivo de la trazadora y el de los iones son independientes, y por lo tanto se puede descorrelacionar el producto de funciones en la expresión anterior para  $C_{\alpha\beta}^*$ , quedando ésta como

$$C_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t) = \left\langle e^{-i\vec{k} \cdot \Delta \mathbf{x}_T(t)} \right\rangle \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} e^{i\vec{k} \cdot [\mathbf{x}_i^{(\alpha)}(t) - \mathbf{x}_j^{(\beta)}(0)]} \right\rangle \quad (4.3.9)$$

en donde  $\langle e^{-i\vec{k} \cdot \Delta \mathbf{x}_T(t)} \rangle$  es el propagador de difusión de trazadora, que se denotará por  $\chi_T(\mathbf{k}, t)$  y el otro término de la derecha en la ecuación anterior tiene la misma forma que  $C_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t)$  para  $\mathbf{k} \neq 0$ , pero con relación al sistema de referencia del laboratorio, denotado ésto por la ausencia del asterisco, de manera que

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} e^{i\vec{k} \cdot [\mathbf{x}_i^{(\alpha)}(t) - \mathbf{x}_j^{(\beta)}(0)]} \right\rangle. \quad (4.3.10)$$

es la función de correlación temporal de las fluctuaciones en las concentraciones locales de iones, respecto del sistema de referencia del laboratorio. De esta forma, la ecuación (4.3.10) se expresa como

$$C_{\alpha\beta}^* = \chi_T(\mathbf{k}, t) C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t). \quad (4.3.11)$$

Si se utilizan las relaciones para  $C_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t)$  y  $C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$  en términos de los propagadores para el sistema de referencia de la trazadora  $\chi_{\alpha\beta}^*(t)$  y del laboratorio  $\chi_{\alpha\beta}(t)$  respectivamente, se encuentra una relación similar entre los propagadores, cuya expresión es

$$\chi_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t) = \chi_T(\mathbf{k}, t)\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t). \quad (4.3.12)$$

Esta ecuación resume, por lo tanto, lo que denominaremos como aproximación de desacoplamiento.

El uso de la aproximación de desacoplamiento requiere de reescribir las dos expresiones exactas para  $\overset{\leftrightarrow int}{\Delta\zeta}(t)$ , ecuaciones (3.1.30) y (3.1.31), en términos de  $\chi_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t)$ . Suponiendo que tanto  $\chi_{\alpha\beta}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  como  $E_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  y  $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  dependen solo de  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  (aproximación de homogeneidad), no es difícil mostrar que dichas ecuaciones se pueden escribir, respectivamente, como (se utilizará un símbolo  $(\bullet)$  como superíndice para distinguirlas de las expresiones correspondientes en AFM),

$$\overset{\leftrightarrow \bullet int}{\Delta\zeta_I}(t) = \frac{\beta}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha, \beta, \gamma=1}^{\nu} \bar{n}_{\alpha} \mathbf{f}_{\alpha}^{(u)T}(\mathbf{k}) \chi_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t) \sigma_{\beta\gamma}(\mathbf{k}) \bar{n}_{\gamma} \mathbf{f}_{\gamma}^{(u)}(-\mathbf{k}) \quad (4.3.13)$$

$$\overset{\leftrightarrow \bullet int}{\Delta\zeta_{II}}(t) = \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha, \beta, \gamma=1}^{\nu} \bar{n}_{\alpha} \mathbf{f}_{\alpha}^{(n)T}(\mathbf{k}) E_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \chi_{\beta\gamma}^*(\mathbf{k}, t) \bar{n}_{\gamma} \mathbf{f}_{\gamma}^{(n)}(-\mathbf{k}) \quad (4.3.14)$$

en donde

$$\mathbf{f}_{\alpha}^{(u)}(\mathbf{k}) = \int d^3r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla u_{T\alpha}(\mathbf{r})$$

y

$$\mathbf{f}_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{k}) = \int d^3r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla h_{T\alpha}(\mathbf{r})$$

son las transformadas de fourier (T. F.) de  $\nabla u_{T\alpha}(\mathbf{r})$  y  $\nabla h_{T\alpha}(\mathbf{r})$ , respectivamente. Similarmemente,  $\chi_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t)$ ,  $\sigma_{\beta\gamma}(\mathbf{k})$ , y  $h_{\alpha}(\mathbf{k})$  son las T.F. de  $\chi_{\alpha\beta}^*(\mathbf{r}, t)$ ,  $\sigma_{\beta\gamma}(\mathbf{r})$  y  $h_{T\alpha}(\mathbf{r})$  respectivamente, en donde  $h_{T\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{n_{\alpha}^*(\mathbf{r})}{\bar{n}_{\alpha}} - 1$ , y por supuesto, se satisface que  $\sigma(\mathbf{k})\mathbf{E}(\mathbf{k}) = \mathbf{I}$ .

Puesto que tanto  $u_{T\alpha}(\mathbf{k})$  como  $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  y  $h_{\alpha}(\mathbf{k})$  son propiedades estáticas de equilibrio, las cuales pueden ser determinadas por teorías termodinámico-estadísticas, lo único que queda por determinar en las ecuaciones (4.3.13) y (4.3.14), es el propagador  $\chi_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, t)$ . Es

aquí en donde se puede introducir la aproximación de desacoplamiento, ec. (4.3.12), lo cual conduce, finalmente, a las siguientes expresiones para  $\Delta\zeta^{\bullet el}(t)$ ,

$$\zeta_I^{\leftrightarrow \bullet int}(t) = \frac{\beta}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha, \beta, \gamma=1}^{\nu} \bar{n}_\alpha \mathbf{f}_\alpha^{(u)T}(\mathbf{k}) \chi_T(\mathbf{k}, t) \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) \sigma_{\beta\gamma}(\mathbf{k}) \bar{n}_\gamma \mathbf{f}_\gamma^{(u)}(-\mathbf{k}) \quad (4.3.15)$$

$$\zeta_{II}^{\leftrightarrow \bullet int}(t) = \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha, \beta, \gamma=1}^{\nu} \bar{n}_\alpha \mathbf{f}_\alpha^{(n)T}(\mathbf{k}) E_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \chi_T(\mathbf{k}, t) \chi_{\beta\gamma}(\mathbf{k}, t) \bar{n}_\gamma \mathbf{f}_\gamma^{(n)}(-\mathbf{k}). \quad (4.3.16)$$

De esta forma, la aproximación de desacoplamiento permite escribir a  $\Delta\zeta^{int}(t)$  en términos de los propagadores de difusión de trazadora,  $\chi_T(\mathbf{k}, t)$ , y de difusión colectiva,  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$ , ambos referidos al sistema de referencia del laboratorio. En relación con  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$ , ya en la sección anterior se introdujo explícitamente una aproximación, la aproximación de Fick. En efecto, la ecuación de difusión para  $\delta n_\alpha(\vec{x}, t)$  en el sistema de referencia del laboratorio esta dada por la ecuación (4.1.9), cuyo propagador tiene la forma

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \left[ e^{-k^2 \mathbf{L} \sigma^{-1}(\mathbf{k}) t} \right]_{\alpha\beta} \quad (4.3.17)$$

con  $L_{\alpha\beta} = D_\alpha^\circ \delta_{\alpha\beta} \bar{n}_\alpha$ . Esta es la aproximación de Fick para  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$ , la cual será utilizada en las ecuaciones (4.1.15) y (4.1.16). Finalmente, solo queda definir una aproximación para el propagador de difusión de trazador  $\chi_T(\mathbf{k}, t)$ , para lo que se utilizará aquí la aproximación de tiempos cortos, de acuerdo con la cual,

$$\chi_T(\mathbf{k}, t) \approx e^{-k^2 D_T^\circ t}. \quad (4.3.18)$$

De esta forma, concretamente, al uso de esta aproximación para  $\chi_T(\mathbf{k}, t)$ , junto con la aproximación de Fick para  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$  en la expresión aproximada para el desacoplamiento, expresión (3.3.12), es a lo que se define en este trabajo como *aproximación de Fick con desacoplamiento (AFD)*.

En resumen, mediante el uso de las aproximaciones que se han especificado en este capítulo, se muestran enseguida las expresiones generales que deberán evaluarse si se desea realizar la aplicación a algún sistema en particular.

En la aproximación de Fick modificada (**AFM**),

$$\Delta\zeta_I^{\leftrightarrow int}(t) = \frac{\beta}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^{\nu} \bar{n}_\alpha \mathbf{f}_\alpha^{(u)T}(\mathbf{k}) [e^{-\mathbf{k}^2 \mathbf{L}^* \mathbf{E}(\mathbf{k}) t}]_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\gamma}(\mathbf{k}) \bar{n}_\gamma \mathbf{f}_\gamma^{(u)}(-\mathbf{k}) \quad (4.3.19)$$

$$\Delta\zeta_{II}^{\leftrightarrow int}(t) = \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^{\nu} \bar{n}_\alpha \mathbf{f}_\alpha^{(n)T}(\mathbf{k}) E_{\alpha\beta}(k) [e^{-k^2 L^* E(k) t}]_{\beta\gamma} \bar{n}_\gamma \mathbf{f}_\gamma^{(n)}(-\mathbf{k}). \quad (4.3.20)$$

con  $L_{\alpha\beta}^* = \delta_{\alpha\beta} D_\alpha^* n_\alpha$ , en donde  $D_\alpha^* = D_\alpha^\circ + D_T^\circ$ , según se ha definido en la sección 4.2.

En la aproximación de Fick con desacoplamiento (**AFD**),

$$\Delta\zeta_I^{\leftrightarrow \bullet int}(t) = \frac{\beta}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^{\nu} \bar{n}_\alpha \mathbf{f}_\alpha^{(u)T}(\mathbf{k}) e^{-k^2 D_T^\circ t} [e^{-k^2 \mathbf{L} \mathbf{E}(k) t}]_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\gamma}(k) \bar{n}_\gamma \mathbf{f}_\gamma^{(u)}(-\mathbf{k}) \quad (4.3.21)$$

$$\Delta\zeta_{II}^{\leftrightarrow \bullet int}(t) = \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^{\nu} \bar{n}_\alpha \mathbf{f}_\alpha^{(n)T}(\mathbf{k}) E_{\alpha\beta}(k) e^{-k^2 D_T^\circ t} [e^{-k^2 \mathbf{L} \mathbf{E}(k) t}]_{\beta\gamma} \bar{n}_\gamma \mathbf{f}_\gamma^{(n)}(-\mathbf{k}). \quad (4.3.22)$$

con  $L_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} D_\alpha^\circ n_\alpha$ .

En el capítulo siguiente, se presentan los resultados que proporcionan las cuatro expresiones anteriores, para la fricción dinámica de electrolito (y sus integrales respectivas), en su aplicación al caso de una trazadora esférica, cargada, inmersa en un electrolito, dentro de la aproximación de Debye-Hückel para las propiedades estáticas, las cuales se definirán en forma precisa en el mismo capítulo. De los resultados mencionados, la versión II de ambas aproximaciones AFM y AFD, así como la fricción estática de electrolito para la versión II, en AFD, son resultados que se obtienen por vez primera en esta tesis y constituyen por lo tanto, una de las aportaciones más relevantes de este trabajo.

## CAPITULO 5. APLICACION A UNA TRAZADORA ESFERICA, CARGADA, INMERSA EN UN ELECTROLITO

El objetivo de este capítulo es mostrar el conjunto completo de resultados analíticos que se han generado para la fricción dinámica y la fricción estática de electrolito, al aplicar la teoría desarrollada en el capítulo 2, al caso de una trazadora esférica, cargada, inmersa en un electrolito con cualquier número de especies iónicas, particularmente dentro de las aproximaciones AFM y AFD que se han definido en el capítulo anterior, y dentro del límite de Debye- Hückel. Las interacciones entre la trazadora y los iones, en este caso, son de tipo electrostático. Para hacer referencia a este sistema particular de estudio, se denotarán a la *fricción dinámica de electrolito* y *fricción estática de electrolito* como  $\Delta\zeta^{el}(t)$  y  $\Delta\zeta^{el}$ , respectivamente. En su momento, se indicará también la versión de que se trate (I ó II), así como la aproximación utilizada (AFM ó AFD). Como ya se ha señalado anteriormente, algunos de los resultados analíticos presentados aquí son originales, y constituyen la principal aportación de éste trabajo. Dichos resultados se irán indicando en su oportunidad.

### 5.1 Propiedades estáticas.

Las ecuaciones (4.3.19)-(4.3.22) requieren para su aplicación en algún sistema específico, del cálculo previo de sus propiedades estáticas. Para ésto, se deben definir primero los potenciales de interacción, entre la trazadora y las demás partículas a su alrededor, y entre estas partículas entre sí. Puesto que el sistema de interés en este caso, consiste en una solución iónica en la que se difunde una partícula trazadora esférica cargada, se pueden describir las interacciones correspondientes (trazadora-ión y ión-ión), dentro del llamado

modelo primitivo. Este modelo supone que la trazadora y los iones pequeños pueden representarse como esferas duras cargadas, inmersas en un medio uniforme de constante dieléctrica  $\epsilon$  (el solvente). Si además se supone que el tamaño de los iones pequeños es despreciable comparado con el de la trazadora, los potenciales de interacción trazadora-ión y ión-ión, que se denotarán como  $u_{T\alpha}$  (para un ión tipo  $\alpha$ ), y  $u_{\alpha\beta}$  (para iones tipo  $\alpha$  y  $\beta$ ), respectivamente, pueden ser escritos como

$$u_{T\alpha}(r) = \begin{cases} \frac{Q_T q_\alpha}{\epsilon r}, & r > a; \\ \infty, & r < a \end{cases} \quad (5.1.1)$$

y

$$u_{\alpha\beta}(r) = \frac{q_\alpha q_\beta}{\epsilon r} \quad (5.1.2)$$

en donde  $Q_T$  y  $q_\alpha$  son las cargas de la trazadora y de un ión tipo  $\alpha$ , respectivamente, y  $a$  es el radio de la trazadora.

Una vez definidos estos potenciales, se puede recurrir a alguna teoría termodinámico-estadística que proporcione de manera aproximada expresiones para  $n_\alpha^{eq}(r)$  y  $\sigma_{\alpha\beta}^B(r)$ . Para el sistema de interés, la más sencilla de tales aproximaciones es la referida como de Debye-Hückel<sup>(15)</sup>, de acuerdo con la cual,  $n_\alpha^{eq}(r)$  y  $\sigma_{\alpha\beta}^B(r)$  están dadas por<sup>(10)</sup>

$$n_\alpha^{eq}(r) = \bar{n}_\alpha \left( 1 - \frac{\beta Q_T q_\alpha}{\epsilon(1 + \kappa a)} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r} \right) \Theta(r - a) \quad (5.1.3)$$

en donde  $\Theta(r - a)$  es la función de Heaviside, y por su parte,

$$\sigma_{\alpha\beta}^B(r) = (\bar{n}_\alpha)^{\frac{1}{2}} (\bar{n}_\beta)^{\frac{1}{2}} \delta_{\alpha\beta} \delta(r) + \bar{n}_\alpha \bar{n}_\beta h_{\alpha\beta}(r) \quad (5.1.4)$$

en donde

$$h_{\alpha\beta}(r) = -\frac{\beta q_\alpha q_\beta}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (5.1.5)$$

Estas expresiones para  $n_\alpha^{eq}(r)$  y  $h_{\alpha\beta}(r)$  han sido utilizadas con anterioridad en este mismo contexto (ver por ej. la ref. 10), por lo que aquí no se abundará en su derivación.



Con las propiedades estáticas proporcionadas por las ecuaciones (5.1.3)-(5.1.5), las transformadas de Fourier (T.F.) de  $\nabla u_{T\alpha}(r)$  y  $\nabla h_{T\alpha}(r)$ , requeridas por las ecuaciones (4.3.19)-(4.3.22), que se han denotado en las mismas ecuaciones como  $\mathbf{f}_\alpha^{(u)}(\mathbf{k})$  y  $\mathbf{f}_\alpha^{(h)}(\mathbf{k})$ , respectivamente, están dadas por

$$\mathbf{f}_\alpha^{(u)}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi i Q_{Tq\alpha}}{\epsilon} \frac{\text{sen}(ka)}{k^3 a} \mathbf{k} \quad (5.1.6)$$

y

$$\mathbf{f}_\alpha^{(h)}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi i \beta Q_{Tq\alpha}}{\epsilon(1 + \kappa a)} \frac{1}{(k^2 + \kappa^2)} [\cos(ka) + \frac{\kappa}{k} \text{sen}(ka)] \mathbf{k}. \quad (5.1.7)$$

De esta forma, se está ya en posibilidades de realizar una evaluación directa. Antes de hacer ésto, podrá verse en la siguiente sección, que es de gran ayuda utilizar las transformadas de Laplace de dichas expresiones, las cuales se pueden escribir en forma compacta haciendo uso de algunas definiciones apropiadas que se exponen a continuación.

## 5.2 Fricción dinámica de electrolito.

Con el propósito de simplificar los cálculos de la fricción dinámica de electrolito, es necesario ahora introducir algunas definiciones, lo cual facilitará el tratamiento analítico del problema.

Sean  $\mathbf{N}^{\frac{1}{2}}$  y  $\mathbf{S}(k)$  las matrices cuyos elementos están dados por

$$N_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}} = \bar{n}_\alpha^{\frac{1}{2}} \delta_{\alpha\beta} \quad (5.2.1)$$

y

$$S_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} + \bar{n}_\alpha^{\frac{1}{2}} \bar{n}_\beta^{\frac{1}{2}} h_{\alpha\beta}(k) \quad (5.2.2)$$

de tal forma que

$$\sigma_{\alpha\beta}(k) = \bar{n}_\alpha^{\frac{1}{2}} S_{\alpha\beta}(k) \bar{n}_\beta^{\frac{1}{2}} \quad (5.2.3)$$

o bien

$$\sigma(\mathbf{k}) = \mathbf{N}^{\frac{1}{2}} \mathbf{S}(\mathbf{k}) \mathbf{N}^{\frac{1}{2}}. \quad (5.2.3')$$

Si además se define a la matriz  $\mathbf{D}^*$  como

$$\mathbf{D}^* = \left( \frac{1}{D_T^0} \right) \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{L}^* \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.2.4)$$

con

$$\mathbf{L}^* = \begin{cases} \mathbf{L}^* & \text{en AFM;} \\ \mathbf{L} & \text{en AFD,} \end{cases} \quad (5.2.5)$$

en donde es conveniente volver a enfatizar, que  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{L}^*$  son las matrices que se han definido en el capítulo 4, como las matrices cuyos elementos están dados por  $L_{\alpha\beta} = D_{\alpha}^{\circ} \delta_{\alpha\beta} \bar{n}_{\alpha}$  y  $L_{\alpha\beta}^* = D_{\alpha}^* \delta_{\alpha\beta} \bar{n}_{\alpha}$ , respectivamente. De esta forma, se tiene entonces, similarmente, que

$$\mathbf{D}^* = \begin{cases} \mathbf{D}^* & \text{en AFM;} \\ \mathbf{D} & \text{en AFD.} \end{cases} \quad (5.2.5')$$

Se define también a  $\chi^*(t)$  como

$$\chi^*(t) = \left[ e^{-k^2 \mathbf{L}^* \sigma^{-1}(k) t} \right]. \quad (5.2.6)$$

Se puede demostrar (lo cual se hará en el apéndice A) que es posible escribir a  $\chi^*(t)$  como

$$\chi^*(t) = \mathbf{N}^{\frac{1}{2}} \left[ e^{-k^2 D_T^{\circ} t (\mathbf{D}^* \mathbf{S}^{-1})} \right] \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.2.7)$$

Al sustituir (5.2.7) en las expresiones (4.3.19)-(4.3.22), teniendo en cuenta la relación (5.2.5), y al obtener posteriormente sus transformadas de Laplace (T.L.), las cuales se denotarán por  $\Delta \zeta_{I,II}^{el}(z)$ , y  $\Delta \zeta_{I,II}^{\bullet el}(z)$ , respectivamente, se obtienen las expresiones que se exponen enseguida.

Para la aproximación de Fick modificada (AFM),

$$\Delta\zeta_I^{el}(z) = \frac{\beta}{3(2\pi)^3} \int d^3k \left(\frac{1}{z}\right) (\mathbf{F}^{(u)T} \circ \mathbf{S}) \circ (\mathbf{S} + \mathbf{D}^*)^{-1} \circ (\mathbf{S} \circ \mathbf{F}^{(u)}) \quad (5.2.8)$$

$$\Delta\zeta_{II}^{el}(z) = \frac{\beta}{3(2\pi)^3} \int d^3k \left(\frac{1}{z}\right) \mathbf{F}^{(n)T} \circ (\mathbf{S} + \mathbf{D}^*)^{-1} \circ \mathbf{F}^{(n)}, \quad (5.2.9)$$

mientras que dentro de la aproximación de Fick con desacoplamiento (AFD),

$$\Delta\zeta_I^{el}(z) = \frac{\beta}{3(2\pi)^3} \int d^3k \left(\frac{1}{z+z_0}\right) (\mathbf{F}^{(u)T} \circ \mathbf{S}) \circ (\mathbf{S} + \mathbf{D})^{-1} \circ (\mathbf{S} \circ \mathbf{F}^{(u)}) \quad (5.2.10)$$

$$\Delta\zeta_{II}^{el}(z) = \frac{\beta}{3(2\pi)^3} \int d^3k \left(\frac{1}{z+z_0}\right) \mathbf{F}^{(n)T} \circ (\mathbf{S} + \mathbf{D})^{-1} \circ \mathbf{F}^{(n)} \quad (5.2.11)$$

en donde

$$F_\alpha^{(u)}(\mathbf{k}) = \bar{n}_\alpha^{\frac{1}{2}} f_\alpha^{(u)}(\mathbf{k}), \quad (5.2.12)$$

$$F_\alpha^{(n)}(\mathbf{k}) = \bar{n}_\alpha^{\frac{1}{2}} f_\alpha^{(n)}(\mathbf{k}), \quad (5.2.13)$$

$$D_{\alpha\beta}^* = \frac{z}{z_0} \frac{D_\alpha^*}{D_T^0} \delta_{\alpha\beta}, \quad (5.2.14)$$

y

$$D_{\alpha\beta} = \frac{z}{z+z_0} \frac{D_\alpha^0}{D_T^0} \delta_{\alpha\beta}, \quad (5.2.15)$$

en las expresiones anteriores,  $z_0 = k^2 D_T^0$ .

El procedimiento de evaluación de  $\Delta\zeta^{el}(t)$  a partir de cualquiera de las expresiones (5.2.8)-(5.2.11) para  $\Delta\zeta^{el}(z)$ , es muy similar. A manera de ilustración, se mostrarán ahora los pasos más esenciales, al desarrollarlos para el caso de la expresión (5.2.9), para cuyo propósito es conveniente reescribir dicha expresión, de manera que

$$\Delta\zeta_{II}^{el}(z) = \frac{\beta}{3(2\pi)^3} \int d^3k \left(\frac{1}{z}\right) \mathbf{F}^{(n)T} \circ (\mathbf{S} + \mathbf{D}^*)^{-1} \circ \mathbf{F}^{(n)}. \quad (5.2.9)$$

Para esta expresión, lo primero que se debe calcular es en realidad  $h_{T\alpha}(\mathbf{k})$ , ya que la (T.F.) de  $\nabla h_{T\alpha}(r)$ , denotada como  $f_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{k})$ , no es otra cosa que

$$f_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k}h_{T\alpha}(k), \quad (5.2.16)$$

y como  $h_{T\alpha}(r) = (n_{T\alpha}^{eq}(r)/\bar{n}_{\alpha}) - 1$ , con  $n_{T\alpha}^{eq}(r)$  dado por (5.1.3), se encuentra que  $h_{T\alpha}(k)$  está dada por

$$h_{T\alpha}(k) = -\frac{4\pi\beta Q_{Tq\alpha}}{\epsilon(1+\kappa a)} \frac{1}{(k^2 + \kappa^2)} [\cos(ka) + \frac{\kappa}{k} \text{sen}(ka)] \quad (5.2.16')$$

de modo que al sustituir (5.2.16') en (5.2.16), se encuentra la expresión (5.1.7) dada anticipadamente para  $f_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{k})$ . Del mismo modo, conforme a (5.2.13) y (5.2.16),

$$F_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k}\bar{n}_{\alpha}^{\frac{1}{2}}h_{T\alpha}(k). \quad (5.2.17)$$

Por otro lado, uno de los pasos más importantes dentro del cálculo en cuestión, es la inversión de la matriz  $(\mathbf{S} + \mathbf{D}^*)$ . Como se mostrará en el apéndice A, el resultado de dicha inversión es

$$(\mathbf{S} + \mathbf{D}^*)^{-1} = \Gamma^* + \frac{\gamma(k/\kappa)}{1 - \gamma(k/\kappa)} \Gamma^* |r\rangle\langle r| \Gamma^* \quad (5.2.18)$$

en donde para este caso, la matriz  $\Gamma^*$  se define como

$$(\Gamma^*)_{\alpha\beta} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{1 + \frac{z_{\circ}}{z} \frac{D_{\alpha}^{\circ}}{D_T^{\circ}}}, \quad (5.2.19)$$

y la función  $\gamma(k/\kappa)$  está definida por

$$\gamma(k/\kappa) = \frac{1}{1 + (k/\kappa)^2}, \quad (5.2.20)$$

mientras que  $|r\rangle$  es un vector cuyas componentes son

$$|r\rangle_\alpha = \frac{(\bar{n}_\alpha)^{\frac{1}{2}} q_\alpha}{\left(\sum_{\alpha=1}^{\nu} \bar{n}_\alpha q_\alpha^2\right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (5.2.21)$$

de modo que  $\langle r|r\rangle = 1$ . Una vez que se tiene a  $\mathbf{F}^{(n)}(\mathbf{k})$  dado por (5.2.16') y (5.2.17), y a  $(\mathbf{S} + \mathbf{D}^*)^{-1}$  dado por (5.2.18), sustituyendo en (5.2.9), se obtiene la expresión

$$\Delta\zeta_{II}^{el}(z) = \frac{2Q^2}{3\pi\epsilon(1 + \kappa a)^2} \int d^3k \frac{k^4}{(k^2 + \kappa^2)} \left[ \cos(ka) + \frac{\kappa}{k} \text{sen}(ka) \right]^2 \left[ \frac{(\lambda^2/z)}{1 + (k/\kappa)^2 - \lambda^2} \right] \quad (5.2.22)$$

en donde  $\lambda^2 = \langle r|\Gamma^*|r\rangle$ , de modo que

$$\lambda^2 = \frac{1}{\sum_{\alpha=1}^{\nu} \bar{n}_\alpha q_\alpha^2} \left[ \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{\bar{n}_\alpha q_\alpha^2}{1 + \frac{z_0}{z} \frac{D_\alpha^*}{D_T^\circ}} \right]. \quad (5.2.23)$$

Se puede observar que la evaluación de  $\Delta\zeta_{II}^{el}(t)$  resulta en general complicada, debido a que es necesario conocer a  $\bar{n}_\alpha$ ,  $q_\alpha$  y  $D_\alpha^\circ$  para todo  $\alpha$  (puesto que  $D_\alpha^* = D_\alpha^\circ + D_T^\circ$ ) e invertir la (T.L.) dada por la expresión (5.2.22). Una forma de simplificar el cálculo, consiste en suponer que  $D_\alpha^\circ$  tiene el mismo valor para todo  $\alpha$ , es decir,  $D_\alpha^\circ = D^\circ$  (ó bien,  $D_\alpha^* = D^*$ ). De esta forma,

$$\lambda^2 = \frac{1}{1 + \frac{z_0}{z} \frac{D^*}{D_T^\circ}}, \quad (5.2.24)$$

con lo que

$$\left[ \frac{(\lambda^2/z)}{1 + (k/\kappa)^2 - \lambda^2} \right] = \left(\frac{\kappa}{k}\right)^2 \frac{1}{z + z_0 \frac{D^*}{D_T^\circ} \left[1 + \left(\frac{\kappa}{k}\right)^2\right]}, \quad (5.2.25)$$

de tal forma que al invertir la transformada de Laplace, resulta que

$$\Delta\zeta_{II}^{el}(t) = \frac{2Q^2}{3\pi\epsilon(1 + \kappa a)^2} \int d^3k \frac{k^4}{(k^2 + \kappa^2)} \left[ \cos(ka) + \frac{\kappa}{k} \text{sen}(ka) \right]^2 \left[ \left(\frac{\kappa}{k}\right)^2 e^{-(\kappa^2 + k^2)D^*t} \right], \quad (5.2.26)$$

y el resultado al evaluar la integral en  $k$ , queda finalmente como

$$\Delta\zeta_{II}^{el}(t) = \frac{Q^2\kappa^2 e^{-\kappa^2 D^* t}}{3\epsilon(1+\kappa a)^2} \left\{ \frac{e^{\frac{-a^2}{2D^* t}}}{[\pi D^* t]^{\frac{1}{2}}} \cosh\left(\frac{a^2}{2D^* t}\right) + \kappa e^{\kappa^2 D^* t + 2\kappa a} \left[ \Phi\left([\kappa^2 D^* t]^{\frac{1}{2}} + \frac{a}{[D^* t]^{\frac{1}{2}}}\right) - 1 \right] \right\}.$$

en donde  $\Phi$  es la función de error. Hasta aquí, se ha cubierto la tarea que se impuso, de exponer el lineamiento general a seguir en el procedimiento de evaluación de  $\Delta\zeta_{II}^{el}(t)$ . Cabe señalar que el resultado que se ha obtenido, es una de las contribuciones originales de esta tesis, de modo que ésta es la primer ocasión en que se reporta dicho resultado. Como se ha mencionado, en todos los otros casos el procedimiento de evaluación es semejante, por lo que no se entrará en los detalles específicos de cada caso. A manera de resúmen, y para posteriores referencias, se escriben a continuación, los diferentes resultados que se generan de esta forma para la fricción dinámica de electrolito, de los cuales la expresión obtenida para  $\Delta\zeta_{II}^{el}(t)$ , es otra de las aportaciones de este trabajo.

En AFM,

$$\begin{aligned} \Delta\zeta_I^{el}(t) = & \frac{Q^2\kappa}{6\epsilon a^2} \left\{ \left[ 1 - \Phi([\kappa^2 D^* t]^{\frac{1}{2}}) \right] \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \left[ 2 \cosh(2\kappa a) - e^{-2\kappa a} \Phi\left([\kappa^2 D^* t]^{\frac{1}{2}} - \frac{a}{[D^* t]^{\frac{1}{2}}}\right) - e^{2\kappa a} \Phi\left([\kappa^2 D^* t]^{\frac{1}{2}} + \frac{a}{[D^* t]^{\frac{1}{2}}}\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.2.27)$$

$$\Delta\zeta_{II}^{el}(t) = \frac{Q^2\kappa^2 e^{-\kappa^2 D^* t}}{3\epsilon(1+\kappa a)^2} \left\{ \frac{e^{\frac{-a^2}{2D^* t}}}{[\pi D^* t]^{\frac{1}{2}}} \cosh\left(\frac{a^2}{2D^* t}\right) + \kappa e^{\kappa^2 D^* t + 2\kappa a} \left[ \Phi\left([\kappa^2 D^* t]^{\frac{1}{2}} + \frac{a}{[D^* t]^{\frac{1}{2}}}\right) - 1 \right] \right\} \quad (5.2.28)$$

y en AFD,

$$\begin{aligned} \Delta\zeta_I^{\bullet el}(t) = & \frac{Q^2\kappa}{6\epsilon a^2} e^{\kappa^2 D^* t} \left\{ \left[ 1 - \Phi([\kappa^2 D^* t]^{\frac{1}{2}}) \right] - \frac{1}{2} \left[ 2 \cosh(2\kappa a) \right. \right. \\ & \left. \left. - e^{-2\kappa a} \Phi\left([\kappa^2 D^* t] - \frac{a}{[D^* t]^{\frac{1}{2}}}\right) - e^{2\kappa a} \Phi\left([\kappa^2 D^* t]^{\frac{1}{2}} + \frac{a}{[D^* t]^{\frac{1}{2}}}\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.2.29)$$

$$\Delta\zeta_{II}^{\bullet el}(t) = \frac{Q^2\kappa^2 e^{-\kappa^2 D^* t}}{3\epsilon(1+\kappa a)^2} \left\{ \frac{e^{\frac{-a^2}{2D^* t}}}{[\pi D^* t]^{\frac{1}{2}}} \cosh\left(\frac{a^2}{2D^* t}\right) + \kappa e^{\kappa^2 D^* t + 2\kappa a} \left[ \Phi\left([\kappa^2 D^* t]^{\frac{1}{2}} + \frac{a}{[D^* t]^{\frac{1}{2}}}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (5.2.30)$$

Como puede observarse, la única diferencia entre las expresiones de AFM con las de AFD, radica en el factor  $e^{\kappa^2 D^* t}$ . Las formas asintóticas a tiempos largos y tiempos cortos de las expresiones (5.2.27)-(5.2.30) se reportan en el apéndice B.

Si se define a la constante  $\omega$  como  $\omega = Q^2/6\epsilon a^3$ , se puede ver, que  $[\Delta\zeta^{el}(t)]/\omega$  en AFM, es una función de  $D^*t/a^2$  y  $\kappa a$ . De esta forma, graficando  $[\Delta\zeta^{el}(t)]/\omega$  para algún valor dado de  $\kappa a$ , se puede hacer una comparación entre los resultados que proporcionan las dos versiones en AFM para dicho valor. En la figura siguiente se presenta como ejemplo la gráfica para  $\kappa a = 1$ .

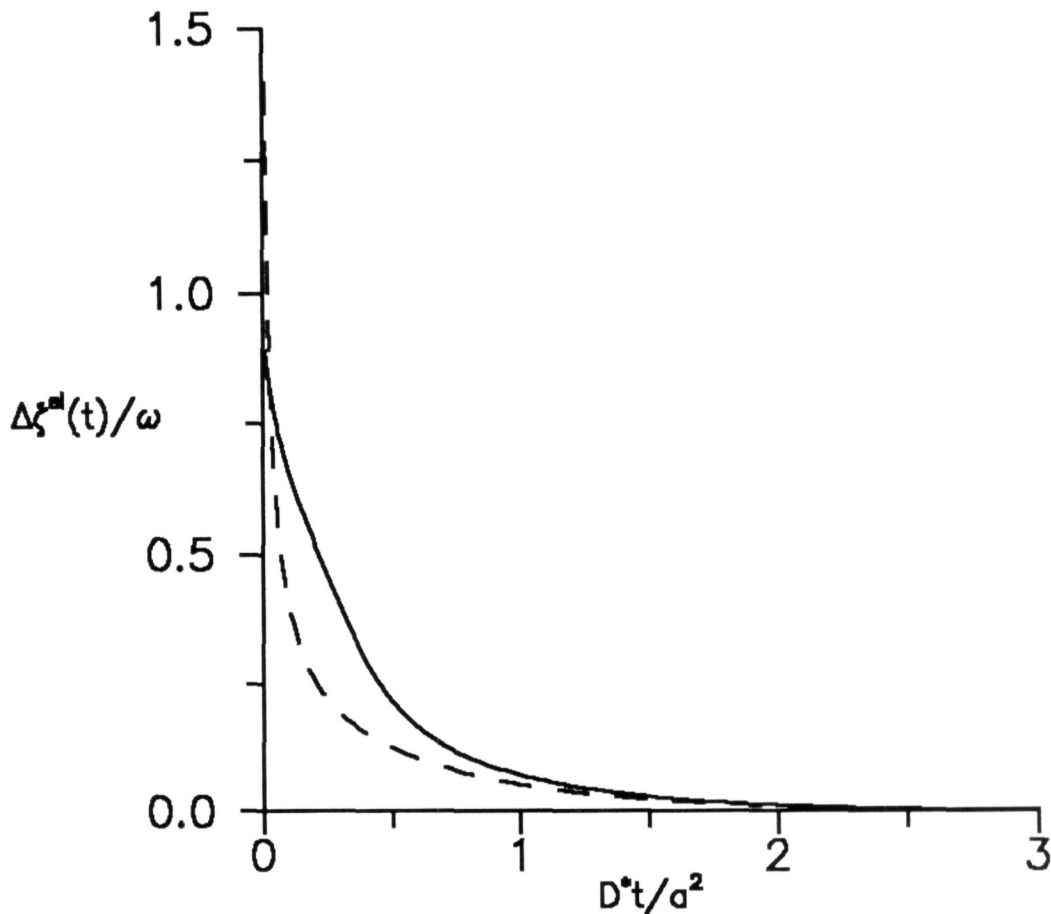
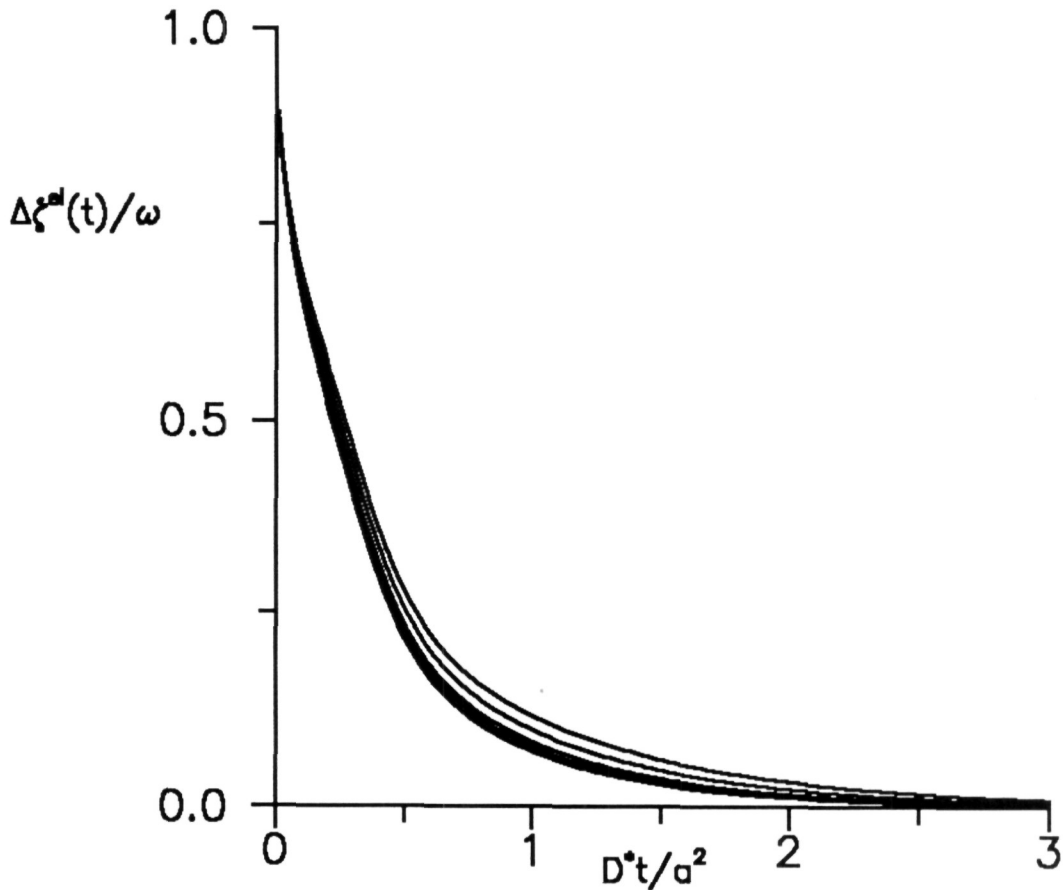


Fig.1 Fricción dinámica de electrolito para  $\kappa a=1$ , escalada por  $\omega=Q^2/6\epsilon a^3$ , en AFM, como función de  $D^*t/a^2$ . La línea continua corresponde a la versión I y la punteada a la versión II.

En el caso de AFD,  $\Delta\zeta^{el}(t)/\omega$  depende de  $D^*/D_T^\circ$  además de  $D^*t/a^2$  y  $\kappa a$ . Por lo tanto, en este caso para cada valor de  $\kappa a$ , se tendrá un conjunto infinito de curvas, y cada una corresponderá a un valor distinto de  $D_T^\circ/D^*$ , que va desde su forma asintótica en el  $\lim_{D_T^\circ/D^* \rightarrow 0}$  ( $D_T^\circ \ll D^\circ$ ), cuando la trazadora es una partícula coloidal muy grande, hasta  $1/2$  ( $D^\circ = D_T^\circ$ ), cuando la trazadora es uno de los iones del electrolito. En la figura 2 se grafica como ejemplo  $\Delta\zeta^{el}(t)/\omega$  en AFD, en la versión I, para  $\kappa a = 1$  y para varios valores de  $D_T^\circ \ll D^\circ$ . Para la versión II sucede algo similar, de manera que no se incluye la gráfica respectiva. Del mismo modo, la comparación entre las versiones I y II en este ejemplo, para algún valor dado de  $D^\circ/D_T^\circ$  tiene la misma forma que se observa en la figura 1.



**Fig. 2** Función de fricción dinámica de electrolito para  $\kappa a=1$ , escalada por  $\omega=Q^2/6\epsilon a^3$ , en AFD, para la versión I. La curva inferior corresponde al caso en que la trazadora es una partícula muy grande, la cual coincide con la curva respectiva en AFM. Las otras curvas corresponden en forma ascendente a  $D^\circ/D_T^\circ=10,5,2,1$ , respectivamente.



### 5.3 Casos particulares.

Resulta por demás interesante, discutir sobre casos particulares de las expresiones (5.2.27)-(5.2.30). Concretamente, en esta sección se dirigirá la atención a discutir los resultados que proporcionan tales expresiones, para los casos en que la trazadora es uno de los iones del electrolito, es decir, en el  $\lim_{a \rightarrow 0}$ , y cuando la trazadora es de tamaño mucho mayor que el de los iones, para lo cual sucede que  $D_T^\circ \ll D_\alpha^\circ$  (o bien,  $D_\alpha^* \approx D_\alpha^\circ$ ). Como podrá observarse mas adelante, algunos de los resultados que se obtienen, reproducen resultados importantes que han sido obtenidos aisladamente por otros autores, con teorías diversas.

#### i) En AFM.

Para iniciar la discusión, se tratarán en primer lugar las expresiones de AFM. En el caso de que la trazadora es uno de los iones, en la referencia (9), ya se había hecho la observación de que la expresión que se obtiene para el  $\lim_{a \rightarrow 0} \Delta\zeta_I^{el}(t)$  casi reproduce el resultado que Hess y Klein obtuvieron con su teoría de acoplamiento de modos aplicada a un plasma browniano de una componente. Sin embargo, debe señalarse que la obtención de nuestra expresión para  $\Delta\zeta_I^{el}(t)$  (así como para los otros casos), no está restringida a un número dado de especies iónicas, lo único que se ha supuesto, es que todos los iones tengan el mismo coeficiente de difusión. De manera que aún con esta condición, se pueden tener un número cualquiera de especies iónicas, y todas ellas contribuirán en el valor de  $\kappa$  a través de sus concentraciones y las cargas de sus iones respectivamente. Es conveniente mencionar también, que el  $\lim_{a \rightarrow 0} \Delta\zeta_I^{el}(t)$  no es nada trivial de obtener, en cambio,  $\lim_{a \rightarrow 0} \Delta\zeta_{II}^{el}(t)$  se obtiene directamente, y se encuentra que

$$\lim_{a \rightarrow 0} \Delta\zeta_{II}^{el}(t) = \lim_{a \rightarrow 0} \Delta\zeta_I^{el}(t),$$

en donde es fácil verificar a partir de la expresión (5.2.28), que

$$\lim_{a \rightarrow 0} \Delta\zeta_{II}^{el}(t) = \frac{Q^2 \kappa^2}{3\epsilon} e^{-2\kappa^2 D^\circ t} \left\{ \frac{1}{[2\pi D^\circ t]^{\frac{1}{2}}} + \kappa e^{2\kappa^2 D^\circ t} \left[ \Phi([2\kappa^2 D^\circ t]^{\frac{1}{2}}) - 1 \right] \right\} \quad (5.3.1)$$

ya que en este caso,  $D^* = 2D^\circ$ . Este resultado es muy parecido al de Hess y Klein, excepto que le sobra un factor  $e^{-\kappa^2 D^\circ t}$ .

Por su parte, para el caso de una partícula coloidal muy grande ( $D_T^\circ \ll D^\circ$ ), se tiene que

$$[\Delta\zeta_I^{cl}(t)]_{D_T^\circ \ll D^\circ} = \frac{Q^2 \kappa}{6\epsilon a^2} \left\{ \left[ 1 - \Phi([\kappa^2 D^\circ t]^{1/2}) \right] - \frac{1}{2} \left[ 2 \cosh(2\kappa a) - e^{-2\kappa a} \Phi\left([\kappa^2 D^\circ t]^{1/2} - \frac{a}{[D^\circ t]^{1/2}}\right) - e^{2\kappa a} \Phi\left([\kappa^2 D^\circ t]^{1/2} + \frac{a}{[D^\circ t]^{1/2}}\right) \right] \right\} \quad (5.3.2)$$

$$[\Delta\zeta_{II}^{cl}(t)]_{D_T^\circ \ll D^\circ} = \frac{Q^2 \kappa^2}{3\epsilon(1 + \kappa a)^2} \left\{ \frac{e^{-(\kappa^2 D^\circ t + \frac{a^2}{2D^\circ t})}}{[\pi D^\circ t]^{1/2}} \cosh\left(\frac{a^2}{2D^\circ t}\right) + \kappa e^{2\kappa a} \left[ \Phi\left([\kappa^2 D^\circ t]^{1/2} + \frac{a}{[D^\circ t]^{1/2}}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (5.3.3)$$

La expresión (5.3.2), es realmente la que fué originalmente derivada en la referencia (9). En esa ocasión se hizo la observación de que, como dicha expresión corresponde a un sistema de referencia fijo en la trazadora, el coeficiente de difusión libre de los iones respecto de este sistema de referencia es el mismo que el del sistema de referencia fijo en el laboratorio, ya que la trazadora es muy grande, y su coeficiente de difusión libre es despreciable en comparación con el de los iones, por lo que prácticamente permanece inmóvil respecto a éstos. Si en vez de una partícula coloidal, la trazadora es también un ión, el argumento anterior no es válido, y en este caso, el coeficiente de difusión libre de los iones respecto del ión trazador, será diferente de  $D^\circ$  que es el coeficiente de difusión libre de los iones respecto del laboratorio. Se consideró entonces, que una manera sencilla de tomar en cuenta el efecto del movimiento difusivo del ión trazador sería agregando su movilidad a la de los iones, de manera que el coeficiente de difusión de los iones respecto del ión trazador será  $2D^\circ$  en vez de  $D^\circ$  y la expresión correspondiente para la fricción dinámica de electrolito, debería entonces obtenerse aplicando el  $\lim_{a \rightarrow 0}$  a la expresión (5.3.2), teniendo en cuenta la modificación anterior. Fué de esta forma como se llegó a la expresión (5.3.1) y se observó que era casi idéntica al resultado de Hess y Klein<sup>(16)</sup>. Nuestro resultado general, ec. (5.2.28), contiene, por supuesto, a ambos límites mencionados aquí.

ii) **En AFD.**

Continuando, toca ahora una discusión similar a la anterior, para las expresiones de AFD. Aquí nuevamente ocurre que cuando la trazadora es uno de los iones,

$$\lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_{II}^{\bullet el}(t) = \lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_I^{\bullet el}(t)$$

en donde

$$\lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_{II}^{\bullet el}(t) = \frac{Q^2 \kappa^2}{3\epsilon} e^{-\kappa^2 D^\circ t} \left\{ \frac{1}{[2\pi D^\circ t]^{\frac{1}{2}}} + \kappa e^{2\kappa^2 D^\circ t} \left[ \Phi([2\kappa^2 D^\circ t]^{\frac{1}{2}}) - 1 \right] \right\}, \quad (5.3.4)$$

que resulta ser exactamente el resultado de Hess y Klein ya mencionado antes. Los mismos comentarios que se hicieron al inicio de esta sección para el  $\lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_{II}^{el}(t)$ , respecto a que la suposición de que  $D_\alpha^\circ = D^\circ$  para todo  $\alpha$  no implica necesariamente que los iones sean iguales, puesto que aún con esta restricción, los iones contribuirán en  $\kappa$  a través de sus cargas y concentraciones, valen también aquí. En este sentido, el resultado (5.3.4) tiene mucha mayor generalidad que el de Hess y Klein, que fué derivado solamente para una especie iónica.

Por su parte, para una trazadora muy grande, los resultados de AFD coinciden con los de AFM.

#### 5.4 Fricción estática de electrolito.

En cuanto a la fricción estática de electrolito correspondiente a cada una de las expresiones (5.2.8)-(5.2.11), ésta es más sencilla de calcular, puesto que esta dada por su transformada de Laplace evaluada en  $z = 0$ . Por ejemplo,  $\Delta \zeta_{II}^{el} = \Delta \zeta_{II}^{el}(z = 0)$ , ya que

$$\Delta \zeta_{II}^{el}(z = 0) = \int_0^\infty dt \Delta \zeta_{II}^{el}(t). \quad (5.4.1)$$

Algo que es muy importante señalar en este caso, es que en el cálculo de la fricción estática de electrolito no es necesaria la restricción de que  $D_\alpha^\circ = D^\circ$  para todo  $\alpha$ , que se tuvo que hacer para llegar a las expresiones (5.2.27)-(5.2.30), de manera que los resultados serán

más generales en este sentido. Sin entrar en detalles, las expresiones que resultan para la fricción estática de electrolito correspondientes a dichas expresiones de la fricción dinámica, se resúmen enseguida.

En AFM,

$$\Delta\zeta_I^{el} = \frac{Q^2}{12\epsilon\kappa a^2 \bar{D}^*} [1 - e^{-2\kappa a} (1 + 2\kappa a)] \quad (5.4.2)$$

$$\Delta\zeta_{II}^{el} = \frac{Q^2}{6\epsilon\bar{D}^*} \frac{\kappa}{(1 + \kappa a)^2} \quad (5.4.3)$$

y en AFD,

$$\Delta\zeta_I^{\bullet el} = \frac{Q^2}{6\epsilon a^2 D_T^\circ \kappa} \left[ \frac{1 - e^{-2\kappa a c}}{c} - (1 - e^{-2\kappa a}) \right] \quad (5.4.4)$$

$$\Delta\zeta_{II}^{\bullet el} = \frac{Q^2 \kappa}{6\epsilon D_T^\circ (1 + \kappa a)^2} \left[ \left( \frac{1}{c} - c \right) + \left( 2 - \frac{1}{c} - c \right) e^{-2\kappa a c} \right] \quad (5.4.5)$$

en donde

$$c = \left( 1 - \frac{D_T^\circ}{\bar{D}^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.4.6)$$

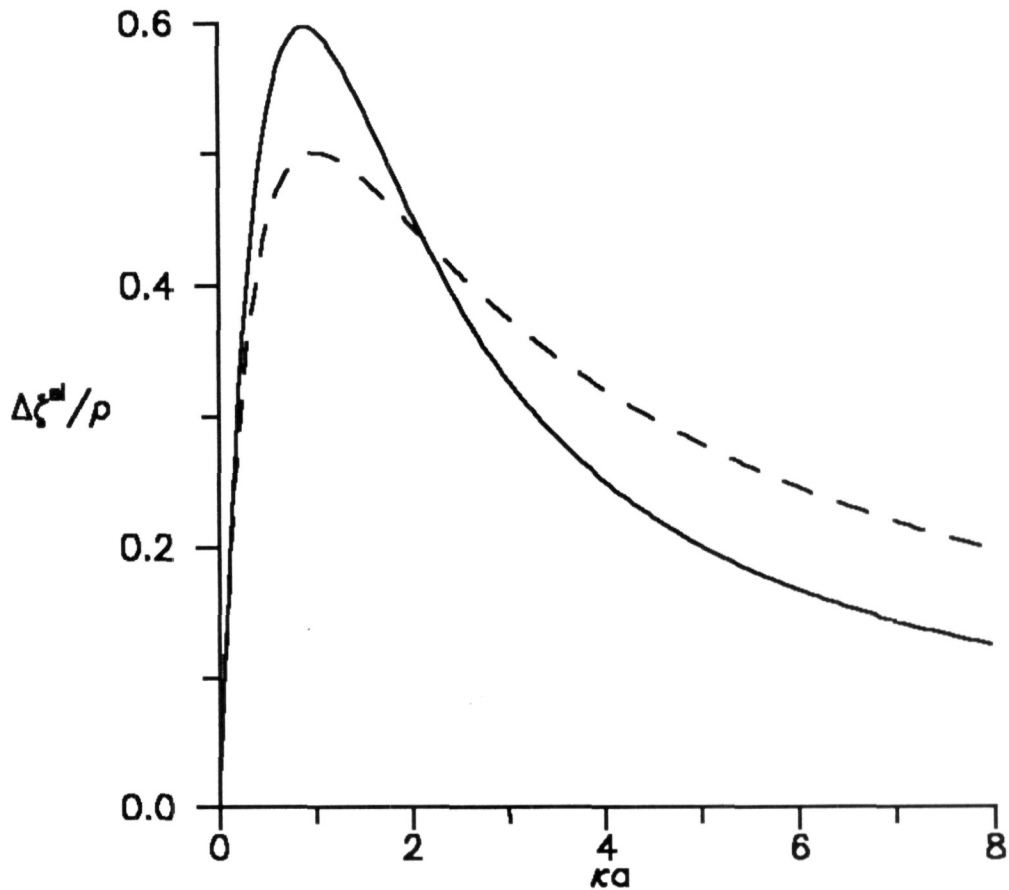
y

$$(\bar{D}^*)^{-1} = \frac{\sum n_\alpha q_\alpha^2 (D_\alpha^*)^{-1}}{\sum n_\alpha q_\alpha^2} \quad (5.4.7)$$

como puede verse, en el caso de la fricción estática de electrolito, las diferencias entre las expresiones de AFM y las de AFD son bastante acentuadas. Del conjunto de expresiones (5.4.2)-(5.4.5), la expresión (5.4.5) es otra de las aportaciones originales de esta tesis.

En forma similar a lo que se hizo con la función de fricción dinámica de electrolito, si se define ahora a  $\rho$  como  $\rho = Q^2/12\epsilon\bar{D}^* a$ , la razón  $\Delta\zeta^{el}/\rho$  en el caso de AFM no dependerá de los coeficientes de difusión libre de los iones y de la trazadora, y será solamente función

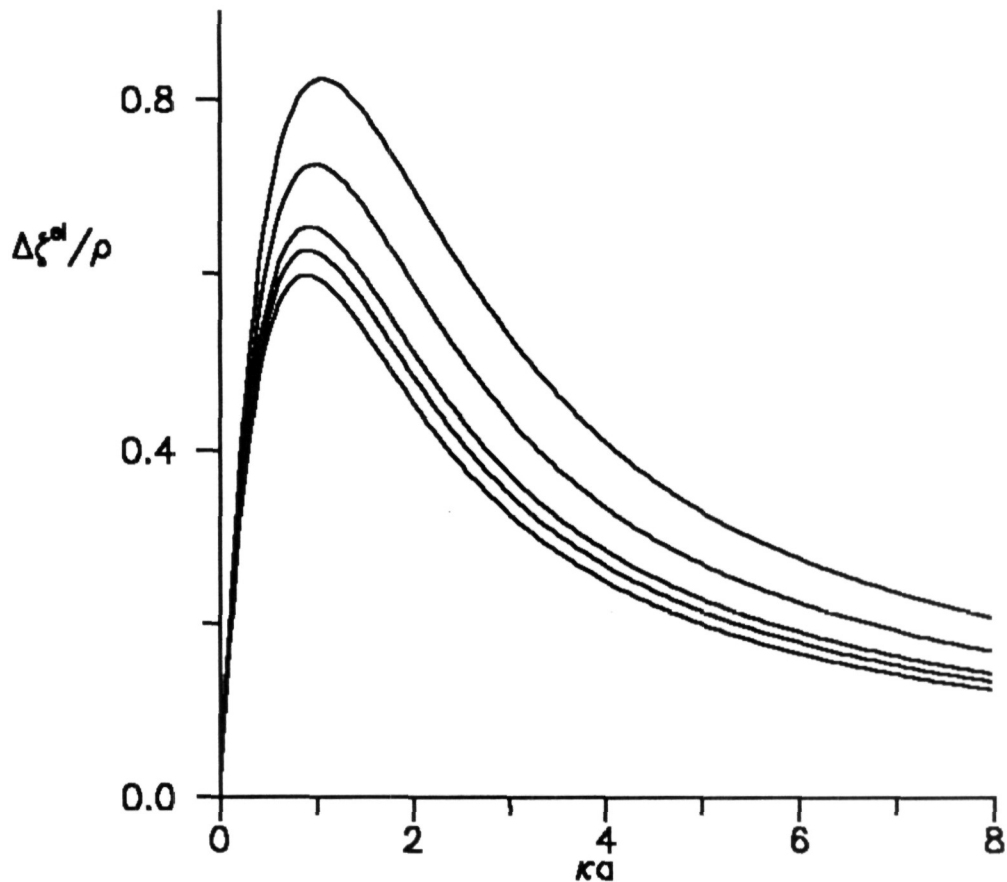
de  $\kappa a$ . La figura 3, muestra la gráfica correspondiente a dicha función, en la cual se puede observar como difieren los resultados para las dos versiones en AFM. Cabe mencionar que esta figura ya ha sido obtenida con anterioridad<sup>(8)</sup>, de modo que aquí solamente se hace una reproducción de la misma.



**Fig.3** Fricción estática de electrolito en AFM, escalada por  $\rho = Q^2 / 12\epsilon D^0 a$ , en función de  $\kappa a$ . La línea continua corresponde a la versión I y la línea punteada a la versión II.

En AFD, la razón  $\Delta\zeta^{el} / \rho$  depende además de  $\kappa a$ , de  $(\bar{D}^* / D_T^0)$ , a través de  $c$ , definida en (5.4.6). Se puede hacer una representación gráfica para  $\Delta\zeta^{el} / \rho$ , en el caso en que  $D_\alpha^0 = D^0$  para todo  $\alpha$ . En este caso, la dependencia será en la razón,  $D^0 / D_T^0$ , en forma semejante al caso dinámico. En la figura 4 se muestra la gráfica de  $\Delta\zeta^{el} / \rho$  para la versión

I de este caso particular, para los mismos valores de  $D^\circ/D_T^\circ$  considerados en la figura 2. De esta forma, la curva inferior corresponde a una trazadora muy grande ( $D^\circ \gg D_T^\circ$ ), la cual, es la misma en ambos casos AFM y AFD. En forma ascendente, las otras curvas corresponden a los casos en que  $D^\circ/D_T^\circ = 10, 5, 2, 1$ , respectivamente. Para la versión II sucede algo similar.



**Fig.4 Fricción estática de electrolito en AFD para la versión I, como función de  $\kappa a$  para diferentes valores de  $D^\circ/D_T^\circ$ . Análogamente a la fig. 2, la curva inferior corresponde al caso de una trazadora muy grande y las demás curvas corresponden en forma ascendente a  $D^\circ/D_T^\circ = 10, 5, 2, 1$ , respectivamente.**

Por otro lado, similarmente a lo que se hizo en la sección anterior para la fricción dinámica de electrolito, es de suma importancia ahora, analizar a donde conducen las expresiones (5.4.2)-(5.4.5) para los casos en que la trazadora es mucho más grande que los iones, y cuando es uno de los iones del electrolito, lo cual se llevará a cabo enseguida.

i) **En AFM.**

Cuando la trazadora es uno de los iones, tambien ocurre que

$$\lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_{II}^{el} = \lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_I^{el}$$

en donde

$$\lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_{II}^{el} = \frac{Q^2 \kappa}{6\epsilon \bar{D}^*}. \quad (5.4.8)$$

En la referencia (9), ya se había obtenido el  $\lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_I^{el}$  (a bajas concentraciones de modo que  $\kappa a \rightarrow 0$ ), encontrándose que la expresión resultante, difiere poco del resultado de Onsager para la fricción estática de electrolito sobre uno de los iones, en un electrolito de multicomponentes.

Por su parte, en el caso de que  $D_\alpha^\circ \gg D_T^\circ$ , en AFM, la forma de los resultados no se modifica, ya que solo debe sustituirse  $\bar{D}^\circ$  por  $\bar{D}^*$  en las expresiones (5.4.2) y (5.4.3), denotándose estos resultados como  $[\Delta \zeta_I^{el}]_{D_T^\circ \ll D_\alpha^\circ}$  y  $[\Delta \zeta_{II}^{el}]_{D_T^\circ \ll D_\alpha^\circ}$ , en donde la expresión para  $[\Delta \zeta_I^{el}]_{D_T^\circ \ll D_\alpha^\circ}$  no es otra cosa que el resultado de Schurr<sup>(5)</sup> para la fricción estática de electrolito de una partícula muy grande, pero generalizado en este caso, para un número cualquiera de especies iónicas. Esto se puede especificar como  $[\Delta \zeta_I^{el}]_{D_T^\circ \ll D_\alpha^\circ} = \Delta \zeta_{Schurr}^{el}$ . Además, la expresión para  $[\Delta \zeta_{II}^{el}]_{D_T^\circ \ll D_\alpha^\circ}$  tambien ya ha sido calculada anteriormente<sup>(8,10)</sup> y se definirá aquí como resultado de Vizcarra, de modo que  $[\Delta \zeta_{II}^{el}]_{D_T^\circ \ll D_\alpha^\circ} = \Delta \zeta_{Vizcarra}^{el}$ . Ambos resultados están de acuerdo con los resultados experimentales que existen sobre la fricción estática de electrolito para una partícula coloidal muy grande, pero el resultado de Vizcarra además de ser más sencillo, es formalmente mas correcto que el de Schurr, como puede verse claramente por el análisis que se ha mostrado al final de la sección 3.2. A pesar de ello, según se puede verificar en la figura 3, ambos resultados no difieren mucho cuantitativamente.

ii) En AFD.

En este caso, cuando la trazadora es uno de los iones, nuevamente se satisface que

$$\lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_{II}^{\bullet el} = \lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_I^{\bullet el},$$

en donde

$$\lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_{II}^{\bullet el} = \frac{q_T^2 \kappa}{3\epsilon D_T^\circ} (1 - c) \quad (5.4.9)$$

con  $c$  definida en (5.4.6). La novedad ahora, es que la expresión (5.4.9), es precisamente el resultado de Onsager para la fricción estática de electrolito sobre uno de los iones, en un electrolito de multicomponentes. Esto se puede expresar en la siguiente forma  $\lim_{a \rightarrow 0} \Delta \zeta_{II}^{\bullet el} = \Delta \zeta_{Onsager}^{el}$ . En particular si todos los iones tienen el mismo coeficiente de difusión, de modo que  $D_T^\circ = D_\alpha^\circ = D^\circ$  (los iones no son iguales necesariamente), entonces  $c = (1/2)^{\frac{1}{2}}$ .

Para el caso en que  $D_T^\circ \ll D_\alpha^\circ$ , no es difícil probar que los resultados de AFM coinciden con los de AFD, al igual que sucedió en la sección anterior para la fricción dinámica de electrolito. Por lo tanto, para este caso particular, no existe diferencia entre ambas aproximaciones.



## CONCLUSIONES

En síntesis, con las aportaciones que se hacen en esta tesis, se ha completado un conjunto de resultados analíticos dentro de las aproximaciones AFM y AFD, en el límite de Debye-Huckel, para la función de fricción dinámica de electrolito y el coeficiente de fricción de electrolito, que resultan de las interacciones entre una trazadora esférica cargada y los iones en un electrolito.

El conjunto de resultados mencionado, sirve como una pequeña prueba del alcance de la teoría general de Medina-Noyola y Vizcarra-Rendón que se ha descrito en el capítulo 2, ya que aún cuando en las referidas aproximaciones se ha despreciado el efecto que tiene la presencia de la trazadora en las distribuciones de iones respecto de cualquiera de ellos mismos, de los resultados que se obtienen se reproducen como casos particulares, varios resultados interesantes que han sido obtenidos aisladamente por otras teorías, como son: el resultado de Schurr para la fricción estática de electrolito de una partícula coloidal cuyo tamaño es mucho mayor que el de los iones; el resultado de Onsager para la fricción estática de electrolito de un ión, en un electrolito de múltiples especies iónicas; y el resultado de Hess y Klein para la fricción dinámica de electrolito de un ión de cualquier tipo, en un electrolito de una sola componente. Además se aportan resultados alternativos originales y relativamente sencillos. De alguna forma, las similitudes anteriores podrían contribuir a ratificarle una utilidad satisfactoria a los resultados mas generales contenidos en el capítulo 5, los cuales se aplican en un amplio rango de tamaños posibles para la trazadora, desde el caso en que la trazadora es uno de los iones puntuales, hasta cuando es una partícula coloidal.

En cuanto a la fricción dinámica de electrolito, para una trazadora con dimensiones, aún no se tienen resultados experimentales, ni teóricos que proporcionen otras teorías, para poder hacer comparaciones. De manera que las expresiones que se han obtenido, quedan a la espera de cualquier tipo de prueba.

Por otro lado, hace falta todavía realizar los cálculos respectivos dentro de las aproximaciones AFM y AFD considerando el efecto que tiene la presencia de la trazadora (es decir, sin incluir la aproximación de homogeneidad en la ley de Fick), y verificar si se producen

cambios radicales en comparación con los resultados presentados en este trabajo.

Sería interesante también, completar el cuadro de soluciones correspondientes a las que se han presentado en este trabajo, dentro de las aproximaciones AFM y AFD, considerando que los iones del electrolito tienen dimensiones. En este caso, solo se han obtenido resultados<sup>(8)</sup> para el coeficiente de fricción de electrolito en AFM para la versión I. Mas interesante aún, sería hacer lo anterior sin suponer la aproximación de homogeneidad.

A pesar de que las aportaciones propias de esta tesis, ocupan un espacio minoritario de lo que se expone en el trabajo total, el material presentado en esta forma, ha pretendido ilustrar un tema de investigación activa y en pleno desarrollo, de una manera breve pero lo más completa y organizada posible, exponiendo los conocimientos básicos sobre el tema, obteniendo los extractos que se han considerado claves dentro de las derivaciones originales de la teoría en cuestión, y mostrando resultados concretos en su aplicación al cálculo de lo que se ha definido como fricción dinámica de electrolito y su integral en el tiempo, la fricción estática de electrolito, para lo cual, se ha participado decididamente en la evaluación de los mismos.

Con los comentarios anteriores, se desea dejar claro, tanto los logros, así como algo de lo que falta por hacer dentro del tema específico, que ha justificado el trabajo desarrollado en la presente tesis.

## APENDICE A. Demostración de las ecuaciones (5.2.7) y (5.2.18).

En este apéndice, se demostrarán las igualdades (5.2.7) y (5.2.18), las cuales son fundamentales dentro del cálculo que conduce a las expresiones (5.2.27)-(5.2.30).

i) En primer lugar, se mostrará que  $\chi^*(t)$  definido en (5.2.6), satisface la relación (5.2.7), la cual está dada por

$$\chi^*(k, t) = \mathbf{N}^{\frac{1}{2}} \left[ e^{-k^2 D_T^o t} \mathbf{D}^* \mathbf{S}^{-1} \right] \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}} \quad (5.2.7)$$

en donde  $\mathbf{N}^{\frac{1}{2}}$  y  $\mathbf{S}(k)$  se han definido en las expresiones (5.2.1) y (5.2.2), como las matrices cuyos elementos estan dados por

$$N_{\alpha\beta}^{\frac{1}{2}} = (n_\alpha)^{\frac{1}{2}} \delta_{\alpha\beta} \quad (5.2.1)$$

y

$$S_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} + n_\alpha^{\frac{1}{2}} n_\beta^{\frac{1}{2}} h_{\alpha\beta}(k), \quad (5.2.2)$$

respectivamente. Por su parte,  $\mathbf{D}^*$  se ha definido en la expresión (5.2.4) como

$$\mathbf{D}^* = (D_T^o)^{-1} \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{L}^* \mathbf{N}^{\frac{1}{2}} \quad (5.2.4)$$

en donde

$$\mathbf{L}^* = \begin{cases} \mathbf{L}^* & \text{en AFM} \\ \mathbf{L} & \text{en AFD.} \end{cases} \quad (5.2.5)$$

Partiendo de la expresión (5.2.6) para  $\chi^*(t)$ , la cual está dada por

$$\chi^*(t) = \left[ e^{-k^2 \mathbf{L}^* \sigma^{-1}(k) t} \right], \quad (5.2.6)$$

y si se utiliza la definición de la matriz  $\mathbf{S}(k)$  dada por la expresión (5.2.2), de modo que

$$\sigma(k) = \mathbf{N}^{\frac{1}{2}} \mathbf{S} \mathbf{N}^{\frac{1}{2}},$$

entonces

$$e^{-k^2 \mathbf{L}^* \sigma^{-1} t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-k^2 t)^n}{n!} (\mathbf{L}^* \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}})^n. \quad (A-1)$$

Por su parte, puede verificarse que

$$(\mathbf{L}^* \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}})^n = \mathbf{N}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{N}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{L}^* \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S}^{-1})^n \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}} \quad (A-2)$$

y de acuerdo a como se ha definido  $\mathbf{D}^*$ , se tiene que

$$(\mathbf{L}^* \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}})^n = (D_T^{\circ})^n \mathbf{N}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{D}^* \mathbf{S}^{-1})^n \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}}. \quad (A-3)$$

De esta forma, (A-1) puede escribirse como

$$e^{-k^2 \mathbf{L}^* \sigma^{-1} t} = \mathbf{N}^{\frac{1}{2}} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-k^2 D_T^{\circ} t)^n}{n!} (\mathbf{D}^* \mathbf{S}^{-1})^n \right] \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}}, \quad (A-4)$$

o bien,

$$e^{-k^2 \mathbf{L}^* \sigma^{-1} t} = \mathbf{N}^{\frac{1}{2}} \left[ e^{-k^2 D_T^{\circ} t} \mathbf{D}^* \mathbf{S}^{-1} \right] \mathbf{N}^{-\frac{1}{2}} \quad (A-5)$$

y queda así verificado que la expresión (5.2.7) es correcta.

ii) Queda en segundo término, demostrar que se satisface la expresión (5.2.18), la cual tiene la forma

$$(\mathbf{S} + \mathbf{D}^*)^{-1} = \Gamma^* + \frac{\gamma(k)}{1 - \gamma(k) \langle r | \Gamma^* | r \rangle} \Gamma^* | r \rangle \langle r | \Gamma^*. \quad (5.2.18)$$

Se necesita para tal fin, conocer la forma explícita de  $S_{\alpha\beta}(k)$ , para lo cual hace falta obtener  $h_{\alpha\beta}(k)$ . Esto puede hacerse, sabiendo que  $h_{\alpha\beta}(\rho)$  esta dado por

$$h_{\alpha\beta}(\rho) = -\frac{4\pi\beta q_{\alpha} q_{\beta} e^{-\kappa r}}{\epsilon r}, \quad (A-6)$$

su transformada de Fourier viene dada por

$$h_{\alpha\beta}(\rho) = -\frac{4\pi\beta q_\alpha q_\beta}{\epsilon} \frac{1}{(k^2 + \kappa^2)}, \quad (A-7)$$

por lo que

$$S_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi\beta}{\epsilon} (n_\alpha)^{\frac{1}{2}} (n_\beta)^{\frac{1}{2}} q_\alpha q_\beta \frac{1}{(k^2 + \kappa^2)}, \quad (A-8)$$

o bien,

$$S_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} - \frac{[(n_\alpha)^{\frac{1}{2}} q_\alpha][(n_\beta)^{\frac{1}{2}} q_\beta]}{\sum_{\alpha=1}^{\nu} n_\alpha q_\alpha^2} \frac{\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)}. \quad (A-8')$$

ya que

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta}{\epsilon} \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_\alpha q_\alpha^2$$

Si se define al vector  $|r\rangle$  según se hizo ya en (5.2.21), como el vector cuyas componentes están dadas por

$$|r\rangle_\alpha = \frac{(n_\alpha)^{\frac{1}{2}} q_\alpha}{(\sum_{\alpha=1}^{\nu} n_\alpha q_\alpha^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.2.21)$$

entonces  $S_{\alpha\beta}(k)$  toma la forma

$$S_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} - |r\rangle_\alpha \langle r|_\beta \gamma(k/\kappa) \quad (A-8'')$$

en donde

$$\gamma(k/\kappa) = \frac{1}{1 + (k/\kappa)^2},$$

según se había definido en (5.2.20).

Por otro lado,  $D_{\alpha\beta}^*$  puede ser escrita como

$$D_{\alpha\beta}^* = d_\alpha^* \delta_{\alpha\beta} \quad (A-9)$$

en donde

$$d_{\alpha}^* = \begin{cases} \frac{z_{\circ}}{z} \frac{D_{\alpha}^*}{D_T^{\circ}}, & \text{en AFM} \\ \frac{z_{\circ}}{z+z_{\circ}} \frac{D_{\alpha}^{\circ}}{D_T^{\circ}}, & \text{en AFD.} \end{cases} \quad (A-10)$$

Por lo tanto, la matriz  $\mathbf{S}(k) + \mathbf{D}^*$  puede escribirse como

$$(\mathbf{S}(k) + \mathbf{D}^*)_{\alpha\beta} = (1 + d_{\alpha}^*)\delta_{\alpha\beta} - |r \rangle_{\alpha} \langle r|_{\beta} \gamma(k). \quad (A-11)$$

Si se entiende que  $\mathbf{S} = \mathbf{S}(k)$  y  $\gamma = \gamma(k/\kappa)$  para simplificar los desarrollos que siguen, la expresi3n anterior puede escribirse en forma matricial como

$$(\mathbf{S} + \mathbf{D}^*) = (\Gamma^*)^{-1} - \gamma|r \rangle \langle r|, \quad (A-11')$$

en donde se ha definido a la matriz  $(\Gamma^*)^{-1}$  como la matriz cuyos elementos son

$$(\Gamma^*)_{\alpha\beta}^{-1} = (1 + d_{\alpha}^*)\delta_{\alpha\beta}$$

la cual lleva impl3cita la definici3n hecha en (5.2.19).

La expresi3n (A-11') puede tambi3n escribirse en la forma

$$(\mathbf{S} + \mathbf{D}^*) = (\Gamma^*)^{-1} [I - \gamma\Gamma^*|r \rangle \langle r|], \quad (A-11'')$$

de donde

$$(\mathbf{S} + \mathbf{D}^*)^{-1} = [I - \gamma\Gamma^*|r \rangle \langle r|]^{-1} \Gamma^*, \quad (A-12)$$

o bien,

$$(\mathbf{S} + \mathbf{D}^*)^{-1} = \left[ I + \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma\Gamma^*|r \rangle \langle r|)^n \right] \Gamma^*. \quad (A-12')$$

En forma parecida a lo que ocurre en la expresi3n (A-2), se puede probar que

$$(\Gamma^*|r \rangle \langle r|)^n = (\langle r|\Gamma^*|r \rangle)^{n-1} \Gamma^*|r \rangle \langle r|, \quad (A-13)$$

y por lo tanto,

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma \Gamma^* |r\rangle \langle r|)^n &= \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma \langle r | \Gamma^* | r \rangle)^n \right] \frac{\Gamma^* |r\rangle \langle r|}{\langle r | \Gamma^* | r \rangle} \\ &= \left[ \frac{1}{1 - \gamma \langle r | \Gamma^* | r \rangle} - 1 \right] \frac{\Gamma^* |r\rangle \langle r|}{\langle r | \Gamma^* | r \rangle} \end{aligned} \quad (A-14)$$

de tal forma que

$$\sum_{n=1}^{\infty} (\gamma \Gamma^* |r\rangle \langle r|)^n = \left[ \frac{\gamma}{1 - \gamma \langle r | \Gamma^* | r \rangle} \right] \Gamma^* |r\rangle \langle r| \quad (A-14')$$

y finalmente si se sustituye la expresión (A-14') en (A-12'), se encuentra que

$$(\mathbf{S} + \mathbf{D}^*)^{-1} = \Gamma^* + \frac{\gamma}{1 - \gamma \langle r | \Gamma^* | r \rangle} \Gamma^* |r\rangle \langle r| \Gamma^*$$

con lo cual queda verificada implícitamente la expresión (5.2.18).

## APENDICE B. Expresiones asintóticas para $\Delta\zeta^{el}(t)$ .

En este apéndice se presentan, sin entrar en los detalles de cálculo, las formas asintóticas de las expresiones (5.2.27)-(5.2.30) para la fricción dinámica de electrolito, en los límites  $t \rightarrow 0$  y  $t \rightarrow \infty$ .

En la aproximación de Fick modificada (AFM), las expresiones asintóticas están dadas como sigue. Para la versión I,

$$\Delta\zeta_I^{el}(t \rightarrow 0) = \frac{Q^2 \kappa}{6\epsilon a^2} (1 - e^{-2\kappa a}), \quad (B-1)$$

y

$$\Delta\zeta_I^{el}(t \rightarrow \infty) \approx \frac{Q^2}{6(\pi)^{\frac{1}{2}} \epsilon} \frac{e^{-\kappa^2 D^* t}}{(D^* t)^{\frac{3}{2}}}. \quad (B-2)$$

Debe mencionarse aquí, que las expresiones asintóticas anteriores, ya fueron reportadas<sup>(9)</sup> para el caso en que la trazadora es una partícula de tamaño mucho mayor que el de los iones ( $D_T^\circ \ll D^\circ$ ), en cuyo caso, solo cambia el  $D^*$  de la expresión (B-2) por  $D^\circ$ .

Mientras tanto, para la versión II,

$$\Delta\zeta_{II}^{el}(t \rightarrow 0) \approx \frac{Q^2 \kappa^2}{6\epsilon(1 + \kappa a)^2} \frac{1}{(\pi D^* t)^{\frac{1}{2}}} \quad (B-3)$$

y

$$\Delta\zeta_{II}^{el}(t \rightarrow \infty) = \Delta\zeta_I^{el}(t \rightarrow \infty). \quad (B-4)$$

Por su parte, dentro de la aproximación de Fick con desacoplamiento (AFD), se tienen los siguientes resultados. Para la versión I,

$$\Delta\zeta_I^{*el}(t \rightarrow 0) = \Delta\zeta_I^{el}(t \rightarrow 0), \quad (B-5)$$

y

$$\Delta\zeta_I^{el}(t \rightarrow \infty) \approx \frac{Q^2}{6(\pi)^{\frac{1}{2}} \epsilon} \frac{e^{-\kappa^2 D^\circ t}}{(D^* t)^{\frac{3}{2}}}. \quad (B-6)$$



y para la versión II,

$$\Delta\zeta_{II}^{\bullet el}(t \rightarrow 0) = \Delta\zeta_{II}^{el}(t \rightarrow 0), \quad (B-7)$$

y

$$\Delta\zeta_{II}^{\bullet el}(t \rightarrow \infty) = \Delta\zeta_I^{\bullet el}(t \rightarrow \infty). \quad (B-8)$$

Por último, vale la pena mencionar, que en el caso particular en que la trazadora es uno de los iones (en el  $\lim_{a \rightarrow 0}$ , para lo cual  $D^* = 2D^\circ$ ), la expresión asintótica a tiempos muy grandes, proporcionada por la expresión (B-6), reproduce exactamente un resultado obtenido por Hess y Klein con su teoría de acoplamiento de modos aplicada a un plasma browniano de una componente.

## REFERENCIAS

1. A. Einstein, Investigation on the theory of the Brownian movement (Dover N.Y., 1956).
2. S. Gorti, L. Planck, and B. R. Ware, J. Chem. Phys. **81**,909(1984).
3. G. A. Schumacher and Th. G. M. Van de Ven, Faraday Discuss. Chem. Soc. **83**:75(1987).
4. F. Booth, J. Chem. Phys. **22**,1056(1954).
5. J. M. Schurr, Chem. Phys. **45**,119(1980).
6. H. Oshima, T. W. Healy, and L. R. White, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **79**:1613(1983).
7. M. Medina-Noyola and A. Vizcarra-Rendón, Phys. Rev. A **32**:3596(1985).
8. A. Vizcarra-Rendón, H. Ruiz-Estrada, M. Medina-Noyola, and R. Klein, J. Chem. Phys. **86**:2976(1987).
9. H. Ruiz-Estrada, A. Vizcarra-Rendón, M. Medina-Noyola, and R. Klein, Phys. Rev. A **34**:3446(1986).
10. A. Vizcarra-Rendón, Tesis Doctoral, CINVESTAV-IPN México D. F., (1989).
11. A. Vizcarra-Rendón, M. Medina-Noyola, H. Ruiz-Estrada, and J. L. Arauz-Lara, Rev. Mex. Fis. **35**:517(1989).
12. H. Ruiz-Estrada, Tesis Doctoral, CINVESTAV-IPN México D. F.,(1991).
13. J. Kaiser, Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes (Springer-Verlag N. Y., 1987).
14. M. Medina-Noyola and J. L. del Río-Correa, Physica 146A:483(1987).
15. D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics (Harper and Row N.Y., 1976).
16. W. Hess and R. Klein, Adv. Phys. **32**:173(1983).
17. G. Cruz de León, M. Medina-Noyola, O. Alarcón-Waess, and H. Ruiz Estrada, Chem. Phys. Lett. (1993, enviado).
18. I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, Table of integrals, Series, and Products, (Academic Press N. Y., 1965).
19. M. Abramowitz and I. A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions (Dover N. Y., 1970).