

# MODELO NO PRIMITIVO DE ELECTROLITO: SOLUCION EXACTA EN 1D

F. Vericat

IFLYSIB, Universidad Nacional de la Plata, CC565 La Plata

L. Blum

Departamento de Física, Universidad Nacional de Puerto Rico, Río Piedras, Puerto Rico 00931

En este trabajo obtenemos las funciones de correlación de  $n$  cuerpos para la versión unidimensional del llamado modelo no-primitivo de electrolito, esto es, para una mezcla de bastones rígidos cargados (los iones) y bastones rígidos con un dipolo puntual en su interior (las moléculas de solvente). El problema es resuelto exactamente en términos de los autovalores y autofunciones de un operador de Hill generalizado no-hermítico.

## INTRODUCCION

Sistemas de muchas partículas que admitan solución exacta no son frecuentes en Física. Los relativamente pocos casos conocidos son, generalmente, adaptaciones a baja dimensionalidad de los modelos tridimensionales en los que uno está en realidad interesado<sup>1</sup>. Tales sistemas descriptos en dimensión uno o dos y que son exactamente solubles, constituyen verdaderos "laboratorios" que permiten ensayar las aproximaciones diseñadas para ser aplicadas en 3D.

En esta comunicación consideramos clásicamente la mecánica estadística exacta de una mezcla de bastones rígidos con cargas y bastones rígidos con dipolos los cuales están constreñidos a moverse en una línea. Este sistema constituye la versión unidimensional del llamado modelo no-primitivo de electrolito. En un trabajo previo<sup>2</sup>, ya obtuvimos las funciones termodinámicas para este modelo. Aquí nos interesa la estructura del sistema, esto es la obtención de las funciones de correlación de  $n$  cuerpos. Con este fin adaptamos, de manera de tener en cuenta las fuerzas infinitamente repulsivas de corto alcance, la técnica desarrollada por Baxter para sistemas de partículas puntuales<sup>3</sup>.

## MODELO

Consideramos una mezcla de  $s$  especies;  $s-1$  constituyen el soluto y la restante el solvente. Todas las partículas en la mezcla son bastones rígidos y, por simplicidad, suponemos que todos ellos tienen la misma longitud  $b$ . Los iones de especie  $\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, s-1$ ), tienen en su centro una carga  $Z_\alpha q$ , donde  $q$  es la unidad de carga y  $Z_\alpha$  la electrovalencia. Los bastones rígidos que constituyen el solvente tienen un dipolo puntual de momento  $\mu$ .

Las partículas son libres de moverse a lo largo del segmento  $[0, L]$  sobre el eje  $x$ . Indicaremos con

$N_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, s$ ) el número de partículas de la especie  $\alpha$  y con  $x_{oi}$  ( $i = 1, \dots, s$ ) la posición de la  $i$ -ésima partícula de especie  $\alpha$ . La configuración de las partículas de solvente viene dada por la posición y orientación del dipolo puntual. En particular la orientación del  $i$ -ésimo dipolo se indicará mediante un escalon  $e_i$  que puede tomar los valores  $+1$  ó  $-1$  según que el dipolo apunte hacia la derecha o la izquierda.

El potencial intermolecular entre pares de partículas consta de un término de corto alcance:  $\Phi(|x_1 - x_2|) = \infty$  para  $|x_1 - x_2| < b$  y de fuerzas de largo alcance carga-carga, carga-dipolo o dipolo-dipolo (estas últimas idénticamente nulas en 1D) para  $|x_1 - x_2| > b$ . Estas fuerzas se derivan del potencial básico de Coulomb que, en 1D, es  $\Phi(x) \sim |x|$ .

La impenetrabilidad de los bastones rígidos impone una restricción sobre el número de partículas.

$$b \sum_{\alpha=1}^s N_\alpha \leq L \quad (1)$$

Excepto por esta condición estérica, y de acuerdo con la técnica de Baxter, consideramos que los  $N_\alpha$  son por lo demás arbitrarios. Entonces para asegurar la electroneutralidad del sistema, fijamos una carga  $-q\sigma$  en  $x = L$  la cual es igual al exceso de carga. La inclusión de esta carga extra es equivalente a suponer que el sistema está en contacto con un reservorio infinito que intercambia iones con él. Claramente el sistema más el reservorio son globalmente neutros. Por supuesto que en el caso de interés el sistema por sí mismo deberá ser eléctricamente neutro:

$$\sigma \equiv \sum_{\alpha=1}^{s-1} Z_\alpha N_\alpha = 0 \quad (2)$$

Indicamos con  $\Phi\{N_\alpha\}$  la energía potencial del sistema para una composición arbitraria  $\{N_\alpha\}$  ( $\alpha = 1, \dots, s-1$ ), la cual, en general, no cumple la electroneutralidad.  $\Phi\{N_\alpha\}$  es la suma de tres tipos

de contribuciones: i) las interacciones entre todos los posibles pares de partículas  $\Phi_{pp}$ , ii) la interacción entre cada partícula y la carga extra  $-q\sigma:\phi_{p\sigma}$  y, finalmente, un término adicional dependiente de cierta variable  $t$  el cual contiene implícitamente la electroneutralidad del sistema

$$\Phi_{\{N\omega\}} = \Phi_{pp} + \Phi_{p\sigma} - i q \sigma k T t \quad (3)$$

Cuando el factor de Boltzmann para esta energía potencial es integrado respecto de la variable  $t$  entre  $-\pi$  y  $\pi$ , se obtiene un factor de la forma

$$\int_{-\pi}^{\pi} \exp(i q \sigma t) dt = 2\pi \delta_{\alpha_0} \quad (4)$$

el cual es equivalente a la condición de electroneutralidad (2).

## SOLUCION

Todas las funciones termodinámicas del sistema se pueden obtener a partir de la función de partición gran canónica  $\Xi$ . Por su parte la estructura del sistema es adecuadamente descrita mediante las funciones de correlación de  $n$ -cuerpos. Si consideramos que  $n_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, s-1, s$ ) partículas se mantienen fijas e indicamos con la notación compacta  $\mathbf{x}^{(n\alpha)}$  la posición de las mismas y con  $\mathbf{e}^{ns}$  la orientación de los dipolos mantenidos fijos (en el caso que corresponda), entonces la función correlación de  $\{n_\alpha\}$  cuerpos denota la densidad de probabilidad de encontrar las  $\{n_\alpha\}$  partículas en las configuraciones  $\{\mathbf{x}^{(n\alpha)}; \mathbf{e}^{ns}\}$ . Tanto  $\Xi$  como las funciones de correlación  $g_{\{n\alpha\}}(\mathbf{x}^{(n\alpha)}; \mathbf{e}^{ns})$  pueden escribirse en términos de cierto operador  $f_{\{n\alpha\}}$ :

$$\Xi = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dt \int_{-\pi}^{\pi} dt' \langle t | \hat{f}_0 | t' \rangle \quad (5)$$

$$g_{\{n\alpha\}}(\mathbf{x}^{(n\alpha)}; \mathbf{e}^{ns}) = \quad (6)$$

$$= (2\pi\Xi)^{-1} \prod_{\alpha=1}^s \left( \frac{\omega_\alpha}{\rho_\alpha} \right)^{n_\alpha} \int_{-\pi}^{\pi} dt \int_{-\pi}^{\pi} dt' \langle t | \hat{f}_{\{n\alpha\}} | t' \rangle$$

Derivando la ecuación (6) y la correspondiente definición de  $g_{\{n\alpha\}}$  (como integral del factor de Boltzmann sobre todas las posiciones excepto aquellas mantenidas fijas) respecto de la longitud  $L_k$  se puede demostrar que el operador  $f_{\{n\alpha\}}(L, t) \equiv \hat{f}_{\{n\alpha\}}(L, t, \mathbf{x}^{(n\alpha)}; \mathbf{e}^{ns})$  verifica la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial L} \hat{f}_{n_\alpha}(L, t) = \hat{H}_1 \hat{f}_{\{n\alpha\}}(L-b, t) + \hat{H}_2 \hat{f}_{\{n\alpha\}}(L, t) \quad (7)$$

conjuntamente con las condiciones de contorno

$$\hat{f}_{\{n\alpha\}}(L, t) = \hat{K}_\alpha \hat{f}_{\{n\alpha\}}(L-b, t) \quad (8)$$

$$\hat{f}_0(L = 0, t) = 1 \quad (9)$$

En estas ecuaciones hemos definido

$$\hat{H}_1 = \sum_{\alpha=1}^{s-1} \omega_\alpha \hat{K}_\alpha + \omega_s [\hat{K}_s(e=1) + \hat{K}_s(e=-1)] \quad (10)$$

$$\hat{H}_2 = -(q^2/2kT) \hat{p}^2 \quad (\hat{p} \equiv -i d/dt) \quad (11)$$

$$\hat{K}_\alpha = \exp(i Z_\alpha t) \exp(-\tau \hat{p}^2) \quad (\alpha = 1, \dots, s-1) \quad (12)$$

$$\hat{K}_s(e) = \exp[-(\tau \hat{p}^2 + \kappa e \hat{p})] \quad (13)$$

y los parámetros adimensionales que caracterizan las intensidades de las interacciones

$$\tau = q^2 b / 2skT \quad ; \quad k = \mu q / kT \quad (14)$$

Para resolver el problema (7)-(9) suponemos que las posiciones de las partículas fijas (sin tener en cuenta a qué especie pertenecen) se pueden ordenar

$$x_1 < \dots < x_2 < x_1 \quad ; \quad \left( \tau = \sum_{\alpha=1}^s n_\alpha \right) \quad (15)$$

Además tenemos en cuenta la condición de impenetrabilidad (1). En esas condiciones la solución es, en el límite termodinámico ( $L \rightarrow \infty, N_\alpha \rightarrow \infty, \rho_\alpha = N_\alpha / L$  constante):

$$\hat{f}_{\{n\alpha\}} = \sum_m | \phi_m \rangle (1 + \gamma_0 b)^{-1} e^{\gamma_0(L-x_1)} \langle \phi_0 | \hat{B} | \phi_m \rangle. \quad (16)$$

$$\cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\gamma_m e^{\gamma_{mb}})^k}{k!} [x_\tau - kb]^k \theta[x_\tau - kb] \langle \phi_m |$$

con:

$$\hat{B} = \hat{k}_1 \prod_{j=1}^{r-1} \sum_{kj=0}^{\infty} \frac{(\hat{H} e^{b\hat{H}})^{kj}}{kj!} [(x_j - x_{j+1}) - (k_j + 1)b]^{kj} \cdot \theta[(x_j - x_{j+1}) - (k_j + 1)b] \hat{K}_{j+1} \quad (17)$$

y

$$\hat{H} = \hat{H}_1 e^{-b\hat{H}} + \hat{H}_2 \quad (18)$$

En estas ecuaciones  $| \phi_m \rangle$  y  $| \phi_m \rangle$  son vectores biortogonales que cumplen:

$$\hat{H} | \phi_m \rangle = \gamma_m | \phi_m \rangle \quad ; \quad \hat{H}^\dagger | \phi_m \rangle = \gamma_m^\dagger | \phi_m \rangle \quad (19)$$

En particular,  $\gamma_0$  es el  $\gamma_m$  cuya parte real es máxima.

## AGRADECIMIENTO

Este trabajo se realizó con el apoyo del CONICET (PID 207/89 y Proyecto CONICET/ NSF 195/88).

## REFERENCIAS

1. J. K. Percus, Exactly solvable models of many-body systems (en *Simple models of equilibrium and nonequilibrium phenomena* editado por J.L. Lebowitz, North-Holland, 1987)
2. F. Vericat y L. Blum, *J. Chem. Phys.* **82**:1492 (1985)
3. R. Baxter, *Phys. Fluids* **7**:38 (1964)