

SIMULACIÓN MEDIANTE DINÁMICA BROWNIANA DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS 1-1 EN PRESENCIA DE FLUCTUACIONES DE CARGA Y OSCILACIONES ESPACIALES

D. F. Vallejo y J. R. Grigera

Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB), (CONICET-UNLP) y Departamento de Ciencias Biológicas Universidad Nacional de La Plata, Calle 59 Nro. 789. CC. 565. (1900) La Plata, Argentina.

Con el propósito de estudiar el apantallamiento de cargas en soluciones acuosas de electrolitos y su dependencia con la frecuencia, se realizó la simulación mediante Dinámica Browniana de soluciones de NaCl a diferentes concentraciones. Se consideraron 216 iones en una caja de dimensiones ajustadas para obtener la concentración deseada. El potencial consistió en una suma de un potencial coulombiano y una contribución repulsiva. Luego de la equilibración, se estudió el comportamiento del campo eléctrico radial en función de la distancia a un ión central de referencia arbitrariamente elegido. Se prestó especial atención al apantallamiento del campo eléctrico del ión central causado por la formación de una nube iónica de signo opuesto. Entre los casos estudiados se cuentan: fluctuaciones de carga con una dependencia del tipo $q(t) = q_0 \cos(\omega t)$ y oscilaciones espaciales de la posición del ión central $r(t) = r_0 + A \cos(\omega t)$. Se observa una disminución del apantallamiento en los casos de frecuencias muy altas, en concordancia con las predicciones teóricas y los resultados experimentales obtenidos en nuestro laboratorio, así como la equivalencia, en relación al apantallamiento, entre los casos de carga variable y posición variable.

I. INTRODUCCIÓN

La descripción de las soluciones electrolíticas en términos de la teoría de Debye-Hückel¹ fue, sin duda, uno de los avances más importantes en el estudio de tales sistemas. El modelo considera que alrededor de cada ión se disponen iones de carga opuesta configurando una nube iónica. El radio efectivo de esta nube está dado por $1/\kappa$, donde κ es la longitud recíproca de Debye, que constituye el parámetro característico de la teoría. El apantallamiento de la carga debido a la presencia de la nube iónica se expresa como

$$q(r) = q_0 \exp(-\kappa r) \quad (1)$$

donde q_0 es el valor de la carga del ión central.

Claramente para distancias mayores de $\lambda_D = 1/\kappa$ la carga misma se reduce a valores insignificantes.

Esta situación, que resulta similar en teorías más elaboradas^{2,3} de mucho mayor rango de validez en concentración, lleva en general a considerar que la interacción eléctrica en soluciones electrolíticas debe despreciarse para distancias mayores que la longitud característica de la solución: en otras palabras, la misma debe considerarse como conductora. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que este tratamiento es válido a frecuencia cero. Posteriores consideraciones teóricas y resultados experimentales^{4,5} mostraron que, tal como ocurre en plasmas, existe

una frecuencia umbral por sobre la cual se reestablece la interacción eléctrica y la solución se comporta como un dieléctrico. Esta frecuencia (frecuencia de Maxwell) resulta ser σ/ϵ , donde σ y ϵ son respectivamente la conductividad y la permitividad de la solución. A manera de ejemplo, podemos mencionar que la frecuencia umbral para una solución fisiológica típica es del orden de 150 MHz.

El efecto de la frecuencia puede tener enormes implicancias biológicas, particularmente en la interacción antígeno-anticuerpo, reacciones enzimáticas y todos aquellos fenómenos de reconocimiento molecular. Debe tenerse en cuenta que este fenómeno no afectaría el equilibrio final sino a la cinética de los procesos.

Con el propósito de ampliar la información disponible encaramos la simulación de soluciones electrolíticas con la inclusión de cargas fluctuantes en valor y posición.

II. EL MÉTODO

Se utilizó la Dinámica Browniana para simular un sistema de ClNa en solución acuosa. Este método consiste en integrar las ecuaciones del movimiento mediante un algoritmo numérico, donde parte del sistema (en este caso el agua) no se simuló explíci-

tamente, sino que se supone que puede representarse adecuadamente por un continuo cuyo efecto es la adición de una fuerza de tipo viscoso y una contribución aleatoria. Esta situación se describe apropiadamente con las ecuaciones de Langevin⁶.

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i(x_i) + \gamma_i v_i + R_i(t) \quad (2)$$

donde γ es el coeficiente de fricción de la partícula i , v_i su velocidad, R_i la fuerza aleatoria ejercida sobre la partícula y F_i la fuerza producida por la interacción directa.

El potencial directo de interacción entre iones que se utilizó es:⁷⁻⁸

$$U^{\alpha\beta}(r) = q^\alpha q^\beta (\epsilon r)^{-1} + C_{12}^{\alpha\beta} r^{-12} \quad (3)$$

donde los supraíndices $\alpha\beta$ corren sobre los signos +, - de los iones, q representa la carga iónica, ϵ la permitividad del solvente y $C_{12}^{\alpha\beta} = (e^2/12)(\gamma_\alpha^* \gamma_\beta^*)^{11}$ con e la carga electrónica y γ^* el radio iónico de Pauling.

Para la simulación se modificó el programa de Dinámica Browniana existente en el paquete GRO-MOS⁹ a efectos de incluir condiciones de contorno periódicas. Se utilizó una celda cúbica de 7.05 nm de lado. El intervalo de integración fue de 0.002 ps. Como criterio de equilibrio del sistema se estudió la función de distribución radial de a pares $g^{\alpha\beta}(r)$ considerando al sistema en equilibrio cuando produce una función de distribución regular.

En general el equilibrio se alcanzó en aproximadamente 40 ps de tiempo de simulación.

El análisis del campo eléctrico radial en función de la distancia a un ión central de referencia se realizó considerando esferas concéntricas de radios crecientes con centro en el ión dado. En cada una de estas esferas se calculó el campo radial debido a todos los iones dentro de la esfera en 200 puntos sobre la superficie efectuando el promedio. Posteriormente se efectuó, asimismo, el promedio temporal de las configuraciones analizadas.

III. RESULTADOS

La Fig. 1 muestra el campo eléctrico generado por un ión calculado como si éste estuviera aislado y considerando la presencia de los iones de la nube, de acuerdo con la simulación. Se puede apreciar la concordancia con el modelo de Debye-Hückel. El campo radial tiende a cero más rápidamente, a partir de $\lambda_D = 0.41$ nm.

Para el estudio del efecto de la frecuencia se realizó una corrida de dinámica del sistema en el que la carga del ión central tenía una variación temporal periódica dada por:

$$q(t) = q_0 \cos(\omega t) \quad (4)$$

Se seleccionó la frecuencia ω igual a 314 THz ($= 2\pi/10\Delta t$, donde Δt es el intervalo de integración de las ecuaciones del movimiento) a efectos de asegurar que la misma esté bien por encima de la resolución temporal de la simulación en los tiempos característicos de corrida (100 ps).

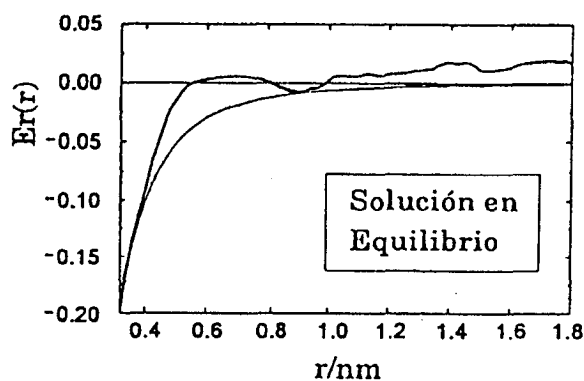


Fig. 1: Campo eléctrico en función de la distancia a un ión para una solución en equilibrio. La línea gruesa corresponde a la simulación y la línea delgada al campo de un ión aislado.

Como punto de partida se utilizó la simulación anterior después de aplicar un "golpe térmico" a efectos de eliminar la memoria de orden del sistema y, después de 50 ps de equilibración, se recogieron los datos y analizaron en forma similar al caso anterior.

La Fig. 2 muestra los resultados para el caso de la carga fluctuante. Se observa que el apantallamiento, que produce una abrupta caída del campo eléctrico, no aparece. La curva resulta mucho más cercana al caso del ión aislado.

Puesto que la existencia de una carga de valor fluctuante, que incluso invierte su polaridad, resulta artificial, se realizó una simulación en la cual un ión oscila alrededor de su posición. Se aplicó un potencial armónico con una constante de restitución alta de tal forma que el ión permanece efectivamente fijo al pozo del potencial. La posición de referencia

se tomó dependiente del tiempo de forma cosenooidal

$$r(t) = r_0 + A \cos(\omega t) \quad (5)$$

donde la frecuencia utilizada es la misma que en el caso anterior, y el vector amplitud $A = (0,0,1)$. Los resultados se observan en la Fig. 3.

IV. CONCLUSIONES

Podemos concluir que la simulación mediante Dinámica Browniana permite describir el sistema de una solución electrolítica y su comportamiento dinámico en lo que se refiere al apantallamiento. Puesto que los resultados obtenidos con la introducción de una carga fluctuante resultan indistinguibles de aquellos en los cuales la carga vibra alrededor de su posición de equilibrio – la situación física real – es posible utilizar el modelo de la carga fluctuante para el análisis teórico. Puesto que tal situación es considerablemente más simple tal verificación resulta de real importancia. Asimismo, estos resultados permiten considerar la posibilidad de simular diversas situaciones tales como la interacción entre dos o más cargas fluctuantes, su relación de frecuencias, etc. Este tipo de simulaciones se están llevando a cabo actualmente en nuestro laboratorio.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo está parcialmente financiado por el CONICET (PID 1143 / 93). DFV es becario de la CIC Bs.As. y JRG miembro de la Carrera del Investigador del CONICET. Queremos agradecer a los Lics. E. Howard y E. Tolosa por su múltiple colaboración.

REFERENCIAS

1. Debye P. & Hückel, Phys. Z. 24, 185 (1923)
2. Blum L. Mol. Phys. 30, 1529 (1975)
3. Grigera J. R. & Blum L. Chem. Phys. Letters 38, 486 (1976).
4. Grigera J. R., Vericat F., de Xammar Oro J.R. & Ruderman G. Chem Phys. Letters 156, 615 (1989).
5. de Xammar Oro J. R., Ruderman G., Vericat F. & Grigera J.R. J. Chem. Soc. Faraday Transaction 88, 699, (1992).
6. van Gunsteren W. F. & Berendsen H. J. C Molecular Simulation I, 173, (1988)
7. Wood M. D. & Friedman H. L. Z.Phys.Chem. Neue Folge 155S, 121 (1987).
8. Turq P., Lantelme F. & Friedman H. L. J.Chem.Phys. 66, 3039 (1977).
9. van Gunsteren W. F. & Berendsen H. J. C Groningen Molecular Simulation. Disponible en BIOMOS n.v., Nijenborgh 16, 9747AG, Groningen, Holanda.

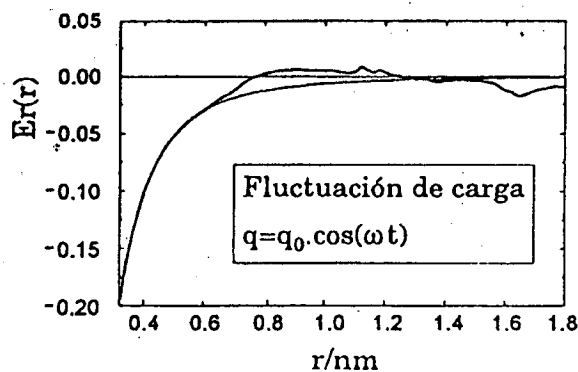


Fig. 2: Campo eléctrico alrededor de un ión de carga fluctuante. La línea gruesa corresponde a la simulación y la línea delgada al campo de un ión aislado.

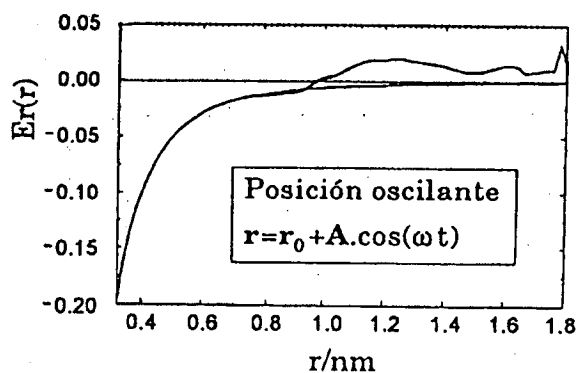


Fig. 3: Campo eléctrico alrededor de un ión en una posición oscilante. La línea delgada corresponde al campo de un ión aislado.