

UCH-FC
MAG-Q
M 828
C.J

NUEVOS DESARROLLOS EN LA REPRESENTACION

CONTINUA

DEL EFECTO SOLVENTE INESPECIFICO.

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

MAGISTER EN CIENCIAS QUIMICAS.

FACULTAD DE CIENCIAS

por

DEMIAN ROSENDO MORALES LAGOS.

1993.

01-0207274
8081

DIRECTOR DE TESIS:

PROFESOR JUAN SEBASTIAN GOMEZ JERIA.



FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el candidato

DEMIAN ROSENDO MORALES LAGOS

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para la obtención del grado de Magister en Ciencias Químicas.

Director de Tesis.

Prof. Juan Sebastián Gómez Jeria

Comisión Informante de Tesis.

Dra. Irma Crivelli P.

Dr. Renato R. Contreras R.

Dr. Patricio Fuentealba R.

Handwritten signatures in blue ink on horizontal lines. The top signature is for Prof. Juan Sebastián Gómez Jeria. Below it are three signatures for the Commission Informante de Tesis: Dra. Irma Crivelli P., Dr. Renato R. Contreras R., and Dr. Patricio Fuentealba R.

AGRADECIMIENTOS.

1. Al Profesor Juan Sebastián Gómez Jeria, quién me ha guiado y apoyado constantemente desde los inicios de mi formación científica.
2. Al Profesor Dr. Renato Contreras, quién me introdujo en esta área del conocimiento.
3. A todos aquellos que, con desinteresada generosidad, ayudaron a que esta tarea fuera finalizada.
4. A la Dirección de Investigación y Convenios de la Universidad Austral de Chile (Proyecto S-91-8), al Fondo Nacional de Ciencia (FONDECYT, Proyecto 1111-88) y a la Universidad de Chile (Proyecto DTI Q-3064), por haber contribuido al financiamiento de las investigaciones reportadas aquí.

No me gusta lo que yo escribo.
Creo que a ningún escritor le gusta lo que escribe.
Cada uno escribe lo que puede, no lo que quiere.
Todos preferiríamos haber escrito la Divina Comedia, por ejemplo,
y no lo que escribimos.
Salvo que estemos completamente locos.

JORGE LUIS BORGES.

INDICE DE MATERIAS.

AGRADECIMIENTOS	I
INDICE DE MATERIAS	II
INDICE DE FIGURAS	VIII
CAPITULO I	1
1) INTRODUCCION.....	1
2) OBJETIVOS.....	6
2A) ASPECTOS CLASICOS.....	9
2B) ASPECTOS CUANTICOS.....	10
CAPITULO II: ANTECEDENTES TEORICOS Y METODOLOGIA	11
3) ANTECEDENTES Y METODOLOGIA CLASICA.....	11
4) RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO CONSIDERANDO LA EXPANSION MULTIPOLAR COMPLETA.....	17
5) RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE UNA CAPA DIELECTRICA LOCAL DE IGUAL SIMETRIA E INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	26
6) RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD PROLATO ESFEROIDAL INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	33
7) RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD OBLATO ESFEROIDAL INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	44
8) ANTECEDENTES Y METODOLOGIA CUANTICAS.....	48
9) ESQUEMA CRAC.....	51
10) ESQUEMA CRAC/R.....	56
11) ESQUEMA CRLAC.....	59
12) ESQUEMA CRLAC/R.....	62
13) INTEGRALES DE INTERACCION SOLUTO-SOLVENTE.....	64

CAPITULO III: RESULTADOS: PARTE CLASICA.....	66
14) ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE DOS CAPAS DIELECTRICAS LOCALES CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INMERSAS EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	66
15) ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE TRES CAPAS DIELECTRICAS LOCALES CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INMERSAS EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	70
16) ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE CUATRO CAPAS DIELECTRICAS LOCALES CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	74
17) ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE UN NUMERO ARBITRARIO P DE CAPAS DIELECTRICAS LOCALES CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	79
18) ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFEROIDAL RODEADA DE UNA CAPA DIELECTRICA LOCAL DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	83
18A) CASO PROLATO ESFEROIDAL.....	84
18B) CASO OBLATO ESFEROIDAL.....	86
19) ENERGIA LIBRE DE UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFEROIDAL RODEADA DE DOS CAPAS DIELECTRICAS LOCALES DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	87
19A) CASO PROLATO ESFEROIDAL.....	89
19B) CASO OBLATO ESFEROIDAL.....	90
20) ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y POTENCIAL DE REACCION DE UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFEROIDAL RODEADA DE UN NUMERO ARBITRARIO P DE CAPAS DIELECTRICAS LOCALES CONFOCALES DE IGUAL SIMETRIA E INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	90
20A) CASO PROLATO ESFEROIDAL.....	92
20B) CASO OBLATO ESFEROIDAL.....	95
21) CONTRIBUCIONES UNIPOLARES A LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y AL POTENCIAL DE REACCION PARA LOS CASOS ESFERICOS.....	96

22) CONTRIBUCIONES UNIPOLARES A LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y AL POTENCIAL DE REACCION PARA LOS CASOS PROLATO ESFEROIDALES.....	102
23) CONTRIBUCIONES UNIPOLARES A LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y AL POTENCIAL DE REACCION PARA LOS CASOS OBLATO ESFEROIDALES.....	110
24) DESARROLLO DE EBM CON SIMETRIA ESFERICA QUE INCORPORAN FDNL CON VARIACIONES CONTINUAS DE LA CONSTANTE DIELECTRICA.....	113
25) DESARROLLO DE NUEVAS ECUACIONES DE BORN MODIFICADAS CON SIMETRIA PROLATO ESFEROIDAL, EBMPE, QUE INCORPORAN FDNL MEDIANTE VARIACIONES CONTINUAS DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA.....	121
26) DESARROLLO DE NUEVAS ECUACIONES DE BORN MODIFICADAS CON SIMETRIA OBLATO ESFEROIDAL, EBMOE, QUE INCORPORAN FDNL MEDIANTE VARIACIONES CONTINUAS DE LA CONSTANTE DIELECTRICA.....	125
27) RELACIONES TERMODINAMICAS PARA LA SOLVATACION IONICA.....	127
27A) IONES ESFERICOS.....	128
27B) IONES ESFEROIDALES.....	131
28) CONTRIBUCIONES DIPOLARES A LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y AL POTENCIAL DE REACCION PARA LOS CASOS ESFERICOS.....	133
CAPITULO IV: HAMILTONIANOS DE FOCK PARA DIVERSOS SISTEMAS.....	139
29) ECUACIONES PRELIMINARES.....	139
30) ESQUEMA DEL CAMPO DE REACCION POLILOCAL AUTOCONSISTENTE DE HARTREE FOCK, CRPLAC.....	141
31) ESQUEMA DEL CAMPO DE REACCION POLILOCAL AUTOCONSISTENTE DE HARTREE-FOCK CON RECUBRIMIENTO, CRPLAC/R.....	145
32) ESQUEMAS DE CAMPO DE REACCION AUTOCONSISTENTE ESFEROIDALES, CRACE.....	147
33) ESQUEMAS DE CAMPO DE REACCION AUTOCONSISTENTE ESFEROIDALES CON RECUBRIMIENTO, CRACE/R.....	152
34) ESQUEMAS DE CAMPO DE REACCION POLILOCAL AUTOCONSISTENTE ESFEROIDALES CON RECUBRIMIENTO, CRPLACE/R.....	154
35) INTEGRALES DE INTERACCION SOLUTO-SOLVENTE Y OTROS PARAMETROS DE LOS MODELOS DE SOLVATONES.....	156
36) EVALUACION DE FUNCIONES TERMODINAMICAS.....	160

CAPITULO 5: DISCUSION.....	163
APENDICE I. CONSIDERACIONES ELECTROSTATICAS.....	231
APENDICE II. CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS.....	240
APENDICE III. SISTEMAS DE COORDENADAS.....	258
APENDICE IV. POLINOMIOS DE LEGENDRE.....	265
APENDICE V. RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA SITUADA EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE DOS CAPAS DIELECTRICAS CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	269
APENDICE VI. RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA SITUADA EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE TRES CAPAS DIELECTRICAS CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INSERTAS EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	280
APENDICE VII. RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA SITUADA EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE CUATRO CAPAS DIELECTRICAS CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	292
APENDICE VIII. RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA SITUADA EN UNA CAVIDAD ESFEROIDAL RODEADA DE UNA CAPA DIELECTRICA CONFOCAL DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	309
APENDICE IX. RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA SITUADA EN UNA CAVIDAD ESFEROIDAL RODEADA DE DOS CAPAS DIELECTRICAS CONFOCALES DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO.....	324
APENDICE X. RECUPERACION DE LOS TERMINOS DE INTERACCION UNIPOLAR PARA LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y EL POTENCIAL DE REACCION DE SISTEMAS CON SIMETRIA ESFERICA.....	337
APENDICE XI. RECUPERACION DE LOS TERMINOS DE INTERACCION UNIPOLAR PARA LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y EL POTENCIAL DE REACCION DE SISTEMAS CON SIMETRIA ESFEROIDAL.....	344
APENDICE XII. DESARROLLO DE ECUACIONES DE BORN MODIFICADAS CON SIMETRIA ESFERICA PARA VARIACIONES CONTINUAS DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA.....	351
APENDICE XIII. DESARROLLO DE ECUACIONES DE BORN MODIFICADAS CON SIMETRIA PROLATO ESFEROIDAL PARA VARIACIONES CONTINUAS DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA.....	364
APENDICE XIV. OBTENCION DE LOS TERMINOS DE INTERACCION DIPOLAR PARA	

LOS CASOS ESFERICOS.....	374
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	389

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Diagrama esquemático que muestra el grado de solvatación para una molécula diatómica considerada en el esquema CRAC.....	7
Figura 2. Diagrama esquemático que muestra el grado de solvatación para una molécula diatómica considerada en el esquema CRAC/R.....	7
Figura 3. Diagrama esquemático que muestra el grado de solvatación para una molécula diatómica considerada en el esquema CRLAC.....	8
Figura 4. Diagrama esquemático que muestra el grado de solvatación para una molécula diatómica considerada en el esquema CRLAC/R.....	8
Figura 5. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.....	18
Figura 6. Descripción de la variación de la constante dieléctrica del solvente en función de la distancia al ión.....	19
Figura 7. Corte esquemático de un soluto esférico con una esfera de solvatación inmerso en un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.....	27
Figura 8. Descripción de la variación de la constante dieléctrica del solvente en función de la distancia al ión, considerando una esfera de solvatación.....	28
Figura 9. Corte esquemático de un soluto esferoidal inmerso en un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.....	34
Figura 10. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera dos esferas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.....	67
Figura 11. Descripción de la variación de la constante dieléctrica del solvente en función de la distancia al ión, considerando dos esferas de solvatación.....	68
Figura 12. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera tres esferas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.....	71
Figura 13. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera cuatro esferas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.....	75
Figura 14. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera un número arbitrario, p , de esferas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.....	80
Figura 15. Corte esquemático de un soluto esferoidal inmerso en un solvente que considera una capa de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.....	

definen.....	85
Figura 16. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera dos capas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.....	88
Figura 17. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera un número arbitrario, p , de capas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.....	91
Figura 18. Modelo que considera un crecimiento lineal de la constante dieléctrica en la primera esfera de solvatación, con el sistema inmerso en un dieléctrico continuo.....	117
Figura 19. Dependencia radial esperada de la constante dieléctrica en sistemas que presentan saturación dieléctrica.....	178
Figura 20. Esquema que muestra un ciclo termodinámico con la partición de la energía libre de solvatación empleada en este trabajo.....	241
Figura 21. Superficies descritas por el sistema coordenado polar esférico.....	259
Figura 22. Superficies descritas por el sistema coordenado prolato esférico.....	261

CAPITULO I: INTRODUCCION

1) INTRODUCCION.

Es un hecho experimental que las propiedades fisico-químicas en general, y la reactividad química en particular, se ven alteradas cuando una sustancia en estado gaseoso es transferida a una fase condensada. Este cambio es denominado Efecto Solvente (ES) cuando se refiere a una fase líquida /1,2/. Dicho fenómeno depende de la naturaleza química del soluto y del solvente, además de parámetros termodinámicos como temperatura, presión y composición. Su importancia en una amplia gama de procesos tales como corrimientos espectrales, reacciones ácido-base, reacciones electroquímicas, equilibrios tautoméricos, equilibrios conformacionales, formación de complejos y de pares iónicos, procesos de solubilización y precipitación, separaciones cromatográficas, interacciones droga-receptor, fenómenos de catálisis, etc., está ampliamente demostrada. Estos ejemplos muestran la necesidad de poder contar con nuevas metodologías teóricas que permitan comprender la naturaleza del ES y predecir la cinética y cuadros termodinámicos de la manera mas completa posible. Con esta finalidad se han desarrollado esquemas termodinámico-estadísticos /2,3/, cuánticos /1,2/ y clásicos /4,6/. La presente Tesis se centrará en estos dos últimos.

A nivel cuántico, el ES puede ser modelado de tres formas diferentes.

1) Empleando los denominados Modelos de Continuo (MC) clásicos, fundamentados en la electrostática y termodinámica clásicas /4-6/. Estos consideran al soluto como una carga, un dipolo o un conjunto de multipolos (con o sin capacidad de polarización), inserto en una cavidad vacía. El soluto interactúa electrostáticamente con el solvente, el cual es modelado como un medio dieléctrico polarizable, caracterizado por una o más constantes dieléctricas (también denominada Permitividad Dieléctrica Relativa, ver Apéndice I), lo

que permite trabajar sin un conocimiento detallado de la estructura líquida. La distribución de cargas del soluto polariza al solvente el cual, a su vez, retroactúa sobre el soluto por medio del denominado Potencial de Reacción, (Φ_R), asociado al Campo Eléctrico de Reacción (\vec{R}), llamado de aquí en adelante Campo de Reacción. Ver Apéndice I). Es posible hallar dicho potencial usando la Teoría del Campo de Reacción (TCR) /7/. Con diferentes grados de justificación, Φ_R o una parte de él se incorpora al Hamiltoniano de Fock obteniéndose lo que se denomina un Hamiltoniano efectivo, y la correspondiente ecuación de Schrödinger es resuelta iterativamente mediante el procedimiento del Campo Autoconsistente de Hartree-Fock (CAC-HF). Estrictamente hablando, dichos procedimientos son semiclásicos, ya que el soluto es tratado de modo cuántico mientras que el solvente lo es en forma clásica. Los MC permiten describir la contribución electrostática inespecífica (ΔE_{el}), a la energía de solvatación (ver el Apéndice II para la descomposición de la energía de solvatación).

2) Haciendo uso de los llamados Modelos de Supermolécula (MSM) /1,8/, en los cuales el medio es explícitamente representado por un número finito de moléculas de solvente. Este sistema es calculado cuánticamente y permite evaluar contribuciones específicas del medio (ΔE_{esp} , ver el Apéndice II para su definición).

3) Finalmente, existen los modelos mixtos que combinan los dos anteriores y que poseen la ventaja de permitir la evaluación simultánea de aportes específicos e inespecíficos /1,9,10/.

En lo que sigue, centraremos nuestra atención en los MC clásicos y semiclásicos ya que ellos, entre otras características:

a) proporcionan energías de solvatación con buena precisión manteniendo la simplicidad en su formulación matemática y aplicaciones numéricas /10/,

b) permiten la incorporación de efectos dependientes de la temperatura (T), a través de la constante dieléctrica (ϵ , que depende de T) y de las derivadas de $\epsilon(T)$ /11/,

c) a grandes distancias soluto-solvente, es posible reemplazar las sumas discretas de las interacciones intermoleculares con el solvente por integrales continuas /12/,

d) permiten la evaluación de interacciones específicas combinándolos con el MSM pudiendo ser aplicados a moléculas relativamente grandes donde aún pueda ser despreciada la energía de cavitación (ΔE_{cav} , ver el Apéndice II), cantidad que depende del volumen y superficie molecular del soluto accesible al solvente, además de las fuerzas cohesivas de este último /13,14/.

El trabajo pionero en esta área fue presentado en el artículo clásico de Born, el que estudió la termodinámica de solvatación iónica /4/. Born consideró una carga puntual localizada en el centro de una cavidad esférica vacía inmersa en un medio dieléctrico homogéneo polarizable, caracterizado por la permitividad dieléctrica macroscópica del solvente. De ello se desprende inmediatamente que este modelo es aplicable sólo a sistemas de cargas discretas con simetría esférica que no posean momento dipolar y cuyo baricentro de cargas coincida con el centro de la esfera, como es el caso de iones monoatómicos. La ecuación resultante de este tratamiento (Ecuación de Born, EB), ha producido una sobrestimación sistemática de la energía libre de solvatación /15/.

En el estudio de la energética de solvatación de moléculas neutras o de iones moleculares que posean multipolos, la EB puede ser perfeccionada a lo largo de tres direcciones principales (podrían considerarse además otras correcciones como ΔE_{cav} o la parametrización de los radios iónicos):

1) Es posible considerar las interacciones electrostáticas del medio dieléctrico con los multipolos del soluto de orden superior. Dentro de esta línea se encuentra la teoría de dipolos permanentes de Debye que originalmente fue desarrollada para gases /16/. También podemos mencionar el modelo de Onsager, en el cual un solvente homogéneo interactúa con el soluto que posee un momento dipolar permanente, el cual puede ser incrementado por \vec{R} incorporando una polarizabilidad armónica isotrópica /5/. Este

modelo es aplicable a sustancias dipolares neutras polarizables y no considera la participación de los Fenómenos Dieléctricos No Lineales (FDNL, ver el Apéndice I). Una tercera aproximación es la de Kirkwood, quien consideró el caso de cargas eléctricas discretas en una cavidad esférica empleando la expansión multipolar completa centrada en la cavidad /6/. La EB corresponde al término de orden cero de esta expansión, siendo el término de mayor peso en el caso de iones moleculares. El segundo término es el Campo de Reacción de Onsager, CRO, que permite considerar la solvatación de moléculas dipolares neutras conociendo la magnitud de su dipolo. Posteriormente, se estudió el caso general de una distribución de cargas polarizable /17/. Basándose en estas aproximaciones clásicas, ha sido posible derivar Hamiltonianos efectivos para diversos esquemas cuánticos /18-20/.

2) Tomar en cuenta la geometría de la cavidad, dado que Φ_R depende de ella /7/. Claramente, los modelos de cavidades esféricas se hallan restringidos a sistemas físicos con dicha simetría. Esto condujo al análisis de cavidades esferoidales /21/. Otros trabajos han considerado la energía de interacción dipolar en este tipo de cavidades /7,22-26/, generando expresiones para el Campo de Reacción de Onsager Modificado, CROM.

Ejemplos de tratamientos clásicos se hallan en las referencias 21 a 26. Recientemente, Harrison, Nolte y Beveridge /25/ y Rivail y Terryn /26/ derivaron expresiones generales para el potencial de reacción y la energía libre de Helmholtz de una distribución arbitraria de cargas discretas en cavidades esferoidales, insertas en un único dieléctrico continuo. Destacamos estos trabajos ya que constituyen puntos de partida importantes de la presente Tesis. Los desarrollos a nivel cuántico han considerado cavidades poliédricas /27/, cavidades de forma arbitraria /28-30/ o un conjunto de esferas intersectadas para representar al soluto /11,31,32/.

3) El tercer refinamiento considera la participación de la Saturación Dieléctrica y, secundariamente, de la Electrostricción (ver el Apéndice I). Ambos efectos se agrupan

bajo la denominación genérica de Fenómenos Dieléctricos No Lineales y ocurren debido a que en las cercanías de iones pequeños se generan campos eléctricos inhomogéneos cuya intensidad es considerada del orden de 10^8 - 10^9 volts/cm /33,34/, mientras que para un dipolo molecular típico del orden de 2D, puede alcanzar valores cercanos a 10^7 volts/cm. Dichos campos provocan un leve incremento en la densidad del solvente junto a una fuerte polarización orientacional y electrónica (Apéndice I) en las cercanías del ión, lo que se manifiesta en cambios en la permitividad del medio, dependientes de la distancia. Su importancia radica en que las principales contribuciones a la energía libre de solvatación electrostática provienen de las esferas de hidratación internas, donde son más pronunciados dichos fenómenos /9,35,36/. Algunos intentos de modelarlos han considerado al solvente como un medio dieléctrico heterogéneo dividido en esferas concéntricas con diferentes constantes dieléctricas (i.e., una función $\epsilon(r)$ escalonada) /37-40/. Además, se han propuesto Ecuaciones de Born Modificadas (EBM) /34-36,39,41/, basadas en expresiones teóricas y fenomenológicas /42-50/ que dan cuenta en forma continua de la dependencia radial de la permitividad del medio. La gran complejidad del problema teórico y la relativa inexistencia de datos empíricos que relacionen la constante dieléctrica con campos eléctricos de alta intensidad, han impedido la obtención de funciones realistas dependientes de la distancia al ión. Por esta razón, la partición discontinua del dieléctrico sigue siendo la mejor elección para predecir la energética de solvatación, aún cuando esto sea en desmedro de la riqueza teórica /35,36,38-40/. Dicha carencia teórica ha permitido cierto grado de controversia sobre la real importancia que debe atribuirse a estos fenómenos en el mejoramiento de la EB.

En adelante, centraremos nuestra atención en los modelos de solvates, es decir, en metodologías cuánticas que incorporan el efecto solvente en el esquema del Campo Autoconsistente de Hartree-Fock utilizando la Ecuación de Born Generalizada (EBG) /11,51-54/. La EBG considera cada átomo como una esfera conductora cargada e

inmersa en un continuo no particionado. La contribución electrostática a la energía libre de inserción total es calculada sumando aportes atómicos, cada uno de los cuales aparece como un término de Born producto de cargas fraccionarias situadas sobre los núcleos. Esta aproximación es denominada Campo de Reacción Autoconsistente (CRAC). Al igual que en el caso clásico, el CRAC sobreestima la energía libre de solvatación debido a que las esferas no se consideran en contacto /55,56/. Para subsanar dicha deficiencia, se introduce una función empírica que da cuenta del exceso de solvatación que se produce antes de la formación de la molécula a partir de los iones libres, y que se modela mediante esferas que se intersectan (proceso de desolvatación) /32,52,56-60/. Esta corrección produce la Ecuación de Born Generalizada Modificada (EBGM). Adicionalmente, se han derivado expresiones formales para dar cuenta de la desolvatación /61/. Estos modelos se conocen como Campo de Reacción Autoconsistente con Recubrimiento (CRAC/R). El último refinamiento modela los FDNL mediante la inclusión explícita de una esfera de solvatación usando una constante dieléctrica local /31,55/. Esta metodología se conoce como el Campo de Reacción Local Autoconsistente con Recubrimiento (CRLAC/R). Una aproximación intermedia es la del Campo de Reacción Local Autoconsistente (CRLAC), que no considera recubrimiento /55,62,63/. En las figuras 1 a 4 se presenta una visión esquemática de las diferencias básicas en la descripción de la solvatación que consideran los modelos CRAC (Fig.1), CRAC/R (Fig.2), CRLAC (Fig.3) y CRLAC/R (Fig.4), para una molécula diatómica AB.

2) OBJETIVOS.

El presente trabajo se orienta hacia la resolución de diversas situaciones no estudiadas, tanto en los aspectos clásicos (vía EBM y CROM), como en los cuánticos (vía EBGM). Dentro de dichos casos, nuestro interés se centrará en la obtención de los siguientes objetivos:

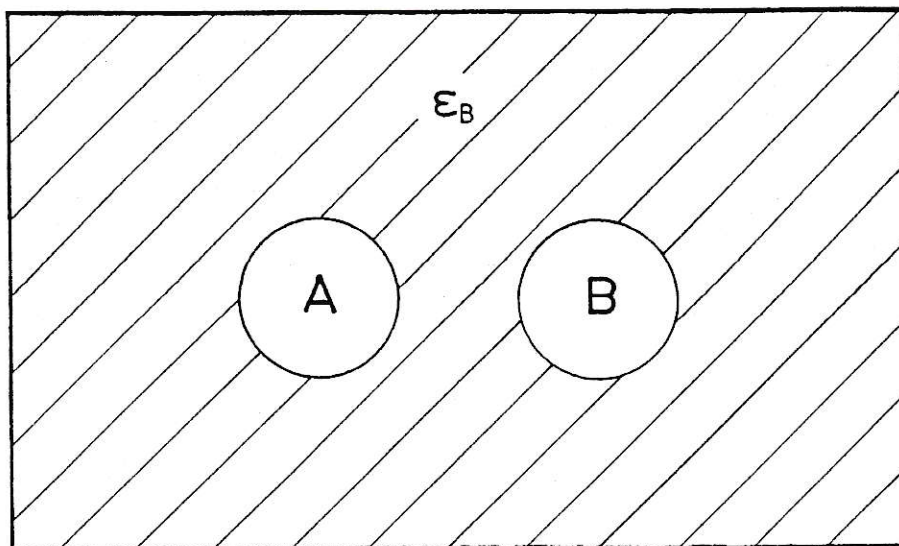


Figura 1. Diagrama esquemático que muestra el grado de solvatación para una molécula diatómica considerada en el esquema CRAC.

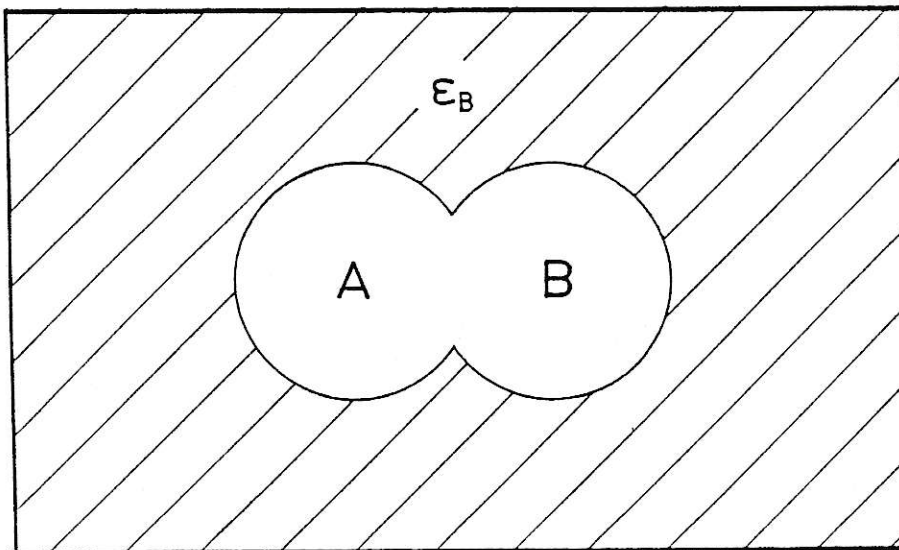


Figura 2. Diagrama esquemático que muestra el grado de solvatación para una molécula diatómica considerada en el esquema CRAC/R.

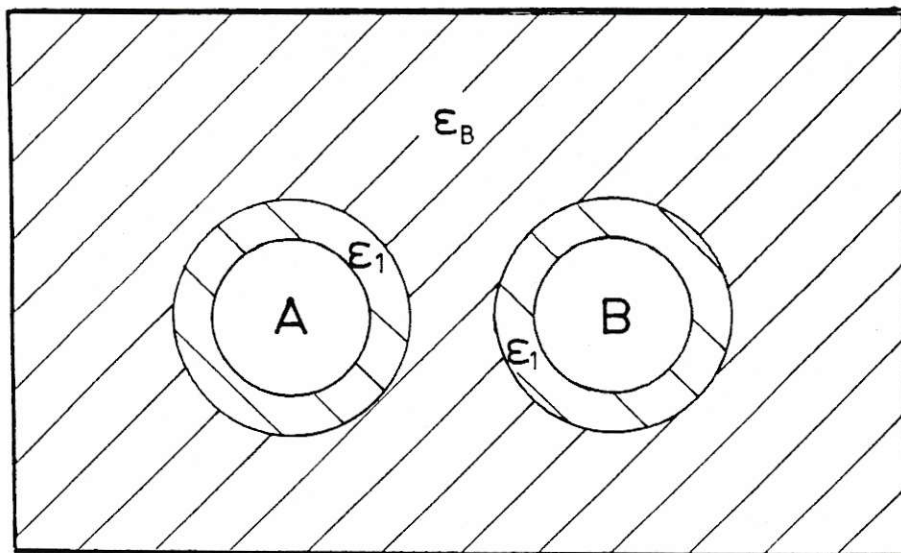


Figura 3. Diagrama esquemático que muestra el grado de solvatación para una molécula diatómica considerada en el esquema CRLAC.

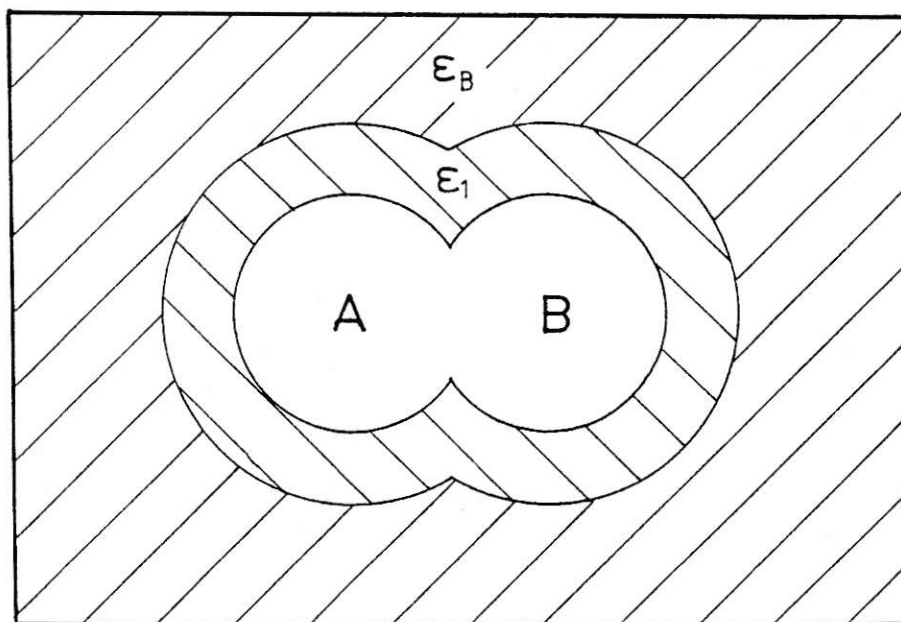


Figura 4. Diagrama esquemático que muestra el grado de solvatación para una molécula diatómica considerada en el esquema CRLAC/R.

2A) ASPECTOS CLASICOS:

A.1. Hallar expresiones generales para el potencial de reacción y las contribuciones electrostáticas a algunas propiedades termodinámicas de solvatación tales como energía libre de Helmholtz, energía libre de Gibbs, entropía, entalpía, capacidades calóricas, volúmenes molares parciales, etc., para los siguientes sistemas:

- a). Una distribución arbitraria de cargas discretas no polarizable inserta en una cavidad esférica rodeada de dos, tres y cuatro dieléctricos concéntricos locales de simetría también esférica, considerando la expansión multipolar completa centrada en la cavidad. La finalidad es poder modelar clásicamente sistemas con estos números de esferas de solvatación, tomando en cuenta además las interacciones multipolares que sean necesarias.
- b). Inducción de la expresión general para un número arbitrario de capas concéntricas esféricas empleando la expansión multipolar completa centrada en la cavidad.
- c). Una distribución arbitraria de cargas puntuales no polarizable inserta en una cavidad prolata esferoidal rodeada de una y dos capas dieléctricas locales confocales de igual simetría (prolata), considerando la expansión de multipolos elipsoidales completa.
- d). Inducción del caso prolato esferoidal para un número arbitrario de capas considerando la expansión de multipolos elipsoidales completa.
- e). Una distribución arbitraria de cargas discretas no polarizable inserta en una cavidad oblata esferoidal rodeada de una y dos capas dieléctricas locales de igual simetría (oblata) considerando la expansión de multipolos elipsoidales completa.
- f). Inducción del caso oblato esferoidal para un número arbitrario de capas considerando la expansión de multipolos elipsoidales completa.

A.2. Obtención de nuevas Ecuaciones de Born Modificadas con la finalidad de poder predecir clásicamente la termodinámica de solvatación iónica de sistemas con simetrías aproximadamente esférica y prolata y oblata elipsoidal. Para los casos elipsoidales y, en

primera aproximación, hemos planteado una solución al problema de hallar funciones de la constante dieléctrica que dependan del acercamiento al ión y que incluyan la anisotropía esferoidal.

A.3. Con el término de interacción dipolar, obtendremos nuevos análogos esféricos para el CROM que consideren los FDNL. El objeto es poder estudiar clásicamente la termodinámica de solvatación de moléculas dipolares neutras polarizables que posean dicha simetría y donde los FDNL cobren importancia, como podría ser el caso de los zwitteriones.

2B) ASPECTOS CUANTICOS:

B.1. Se obtendrán expresiones generales para el operador Hamiltoniano de Fock efectivo a nivel CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap, versión 2), que incorporen el modelo de multicapas utilizando la Aproximación de Cargas Efectivas /56/. Por analogía, será denominado Campo de Reacción Polilocal Autoconsistente, con y sin Recubrimiento (CRPLAC/R y CRPLAC respectivamente). Esto permitirá contar con metodologías cuánticas que permitan considerar diferentes niveles de solvatación y distintos grados de aproximación para moléculas cuyos átomos poseen simetría esférica.

B.2. En orden a considerar las deformaciones de las densidades electrónicas atómicas en la formación de la molécula, se desarrollarán a nivel CNDO/2 todas las metodologías cuánticas previamente discutidas, considerando al soluto como:

- a) un conjunto de átomos esféricos intersectados,
- b) un conjunto de átomos prolato esferoidales intersectados,
- c) un conjunto de átomos oblato esferoidales intersectados,
- d) un conjunto de átomos con simetrías esférica, prolato y oblato esferoidal.

B.3. Se derivarán expresiones que permitan el cálculo cuántico de contribuciones electrostáticas a distintas propiedades termodinámicas de interés en el proceso de solvatación.

B.4. Para lograr estos objetivos, se ha requerido generalizar una parametrización propuesta para las integrales de interacción soluto-solvente /64,31,55/.

CAPITULO II: ANTECEDENTES TEORICOS Y METODOLOGIA.

3) ANTECEDENTES Y METODOLOGIA CLASICA.

En esta sección se presenta una breve descripción de aquellos aspectos relevantes tendientes a la derivación del potencial de reacción y de la energía libre de Helmholtz para algunos de los sistemas previamente estudiados /6,7,25,26,37/. Dicha revisión es necesaria puesto que la parte inicial de nuestra investigación consiste en una generalización de esos resultados. También, esto nos permitirá plantear conceptos y notaciones usadas. Los conceptos energéticos básicos de la temática se hallan definidos en el Apéndice II.

La TCR /7/ visualiza de manera clásica la interacción soluto-solvente. De acuerdo a ella, se considera al sistema disuelto como una distribución continua de cargas $\rho(\vec{r})$ o un conjunto de M cargas discretas, $\{q_k\}_{k=1,M}$, localizadas en una cavidad vacía e inmersa en un medio dieléctrico polarizable que representa al solvente y que se caracteriza por una constante dieléctrica, ϵ , o una función de ella. El campo eléctrico de la distribución polariza al dieléctrico el cual, como respuesta, genera un Campo Eléctrico de Reacción (\vec{R}) que retroactúa sobre el soluto mediante el Potencial de Campo de Reacción, $\Phi_R(\vec{r})$. Desde un punto de vista termodinámico-estadístico, este puede ser considerado como el promedio temporal del potencial en la cavidad debido a la polarización de las moléculas del solvente inducida por el soluto, hallándose determinado por (Ec. I.7 del Apéndice I):

$$\vec{R}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\Phi_R(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Este potencial puede ser obtenido con los procedimientos habituales utilizados en electrostática clásica y corresponde a la diferencia entre el potencial total creado por la distribución en el dieléctrico y el potencial en el vacío. La energía de interacción electrostática soluto-solvente, ΔE_{el} (que excluye fenómenos cuánticos como el recubrimiento entre ellos, además de la auto energía, i.e., la energía necesaria para formar

la distribución transfiriendo cargas infinitesimales desde el infinito), puede derivarse a partir del potencial de reacción de acuerdo a /7/:

$$\Delta E_{el} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int \int \rho(\bar{r}) \Phi_R(\bar{r}) dV = \sum_{k=1}^M q_k \Phi_R(\bar{r}_k) \quad (2.2)$$

En la Ec. 2.2, dV es un elemento diferencial de volumen y la integración se extiende sobre todo el espacio que ocupa la distribución del soluto o, para el caso de cargas discretas, la suma en k corre sobre todas las cargas. La Ec. 2.2 es una expresión general derivada de las ecuaciones de Maxwell, siendo válida para campos de fuerza conservativos con cualquier disposición de dieléctricos y con cualquier simetría. La única restricción se basa en la suposición implícita de que el medio dieléctrico presenta una respuesta de polarización, \bar{P} (ver Ec. I.13 y definiciones en el mismo Apéndice) proporcional al campo eléctrico, \bar{E} , generado por la distribución de cargas y, por lo tanto, proporcional al vector desplazamiento dieléctrico, \bar{D} (ver Ec. I.14 y su definición en el mismo Apéndice). En otras palabras, pierde validez para campos muy intensos capaces de producir fenómenos electrostrictivos y/o de saturación dieléctrica que suponen una respuesta dieléctrica no lineal del medio, perdiéndose la aditividad de los potenciales y no pudiendo considerarse una constancia de ϵ .

Por otro lado, es conveniente definir la energía de inserción (ΔE_{ins}) como el trabajo eléctrico reversible empleado en el proceso mediante el cual se transfiere isotérmicamente una distribución de cargas sin alterar su configuración relativa en la molécula (es decir, no polarizable), desde el vacío hasta el solvente puro previamente cavitado (i.e., un proceso isocórico). Este trabajo corresponde a la diferencia de energía potencial entre ambos estados incluyendo autoenergía del sistema soluto-solvente y que, generalmente, se manifiesta como una liberación de calor hacia el termostato. Es notoria la relación existente entre ΔE_{ins} y las energías de solvatación termodinámicas asociadas al proceso

de transferencia de un gas ideal hacia una disolución diluida ideal (una idealización que se cumple a un alto grado de dilución donde pueda considerarse despreciable la probabilidad de interacciones soluto-soluto /65/). Estas magnitudes pueden evaluarse partiendo de datos experimentales tomados en disoluciones muy diluidas, y extrapolandolos al límite de dilución infinita. Matemáticamente, ΔE_{ins} puede calcularse partiendo del trabajo eléctrico reversible (δW_{el} , trabajo de carga o de ensamblaje) requerido para el proceso hipotético de ensamblaje de la distribución de cargas en el dieléctrico cavitado, más el trabajo necesario para descargarla en el vacío. Para ello se introduce un parámetro que permite "cargar" de manera continua la distribución (con una carga inicial nula y una carga final igual a la de la distribución en cuestión) dentro de una cavidad inserta en el medio dieléctrico inicialmente no polarizado. Formalmente /7/:

$$\Delta E_{ins} = W_{el} = \int_{\vec{D}=\vec{0}}^{\vec{D}=\vec{D}} dW_{el} = \int_{\vec{D}=\vec{0}}^{\vec{D}=\vec{D}+\infty} \int \int \int \delta \vec{D} \cdot \vec{E} dV \quad (2.3)$$

En la Ec.2.3, los límites de integración corresponden a un desplazamiento dieléctrico inicial nulo y a uno final igual al generado por la distribución completa considerando al solvente polarizado. Es decir, contabilizamos el trabajo eléctrico ejecutado en el proceso de redistribución de los dipolos del solvente hasta su estado final de equilibrio termodinámico.

Haciendo uso de tratamientos termodinámico-estadísticos que han considerado diferentes niveles de aproximación en la descripción del ES, se ha logrado demostrar que se cumple, con un alto grado de aproximación que /25,4,10,61,66/:

$$\Delta E_{el} = 2\Delta E_{ins} \quad (2.4)$$

Por otro lado, en un proceso reversible, isotérmico e isocórico se cumple, de acuerdo a la primera y segunda leyes de la termodinámica /65/:



$$dA_{T,V} = d(U-TS)_{T,V} = dU_{T,V} - TdS_{T,V} \quad (2.5)$$

donde A es la energía libre de Helmholtz, U es la energía interna, S la entropía, V el volumen y T la temperatura absoluta. Los subíndices denotan la constancia de esas funciones de estado durante el proceso. Consideremos sistemas que, además de trabajo del tipo presión-volumen, tengan la posibilidad de ejecutar trabajo eléctrico. Entonces, en condiciones isocóricas reversibles, su energía interna sólo puede cambiar por medio de transferencias calóricas ($\delta Q = TdS$) y/o ejecución de trabajo eléctrico ($dU_{T,V} = TdS_{T,V} + \delta W_{el}$). Con estas consideraciones, la Ec. 2.5 se transforma en:

$$dA_{T,V} = \delta W_{el} \quad (2.6)$$

De acuerdo a este resultado, es posible identificar el trabajo eléctrico de carga como el cambio en la energía libre de Helmholtz para el proceso de inserción, cumpliéndose:

$$\Delta A_{T,V} = \Delta E_{ins} = W_{el} = \int_{\bar{D}=0}^{\bar{D}=\bar{D}} dW_{el} = 1/2 \Delta E_{el} \quad (2.7)$$

Con esta igualdad, y la Ec. 2.2, es posible obtener:

$$\Delta A_{T,V} = 1/2 \sum_{k=1}^M q_k \Phi_R(\bar{r}_k) \quad (2.8)$$

Esta importante identidad constituye el punto de partida de nuestro trabajo, ya que nos permite relacionar parámetros termodinámicos de solvatación (también denominados

funciones de exceso /67/), que pueden ser deducidos de datos empíricos, con el potencial de reacción, que puede ser derivado desde la electrostática clásica. Adicionalmente, es fácil reconocer que estos cambios se evalúan como diferencias entre magnitudes electrostáticas **absolutas**, donde el cero electrostático absoluto se refiere al ión descargado. Es claro que nuestro problema se reduce a hallar Φ_R sobre el soluto, lo cual se logra resolviendo en el sistema de coordenadas apropiado, la ecuación diferencial homogénea de Laplace (Ec. I.18) /7,18,25,37/.

Al igual que en el caso de la Ec. 2.2, esta ecuación es una consecuencia de las ecuaciones de Maxwell y supone respuestas lineales de la polarización del medio con el campo eléctrico (Ec. I.13), con lo que el desplazamiento dieléctrico se hace proporcional al campo eléctrico (Ec. I.14). Además, las soluciones de la ecuación de Laplace son válidas en todo el espacio, exceptuando aquellos puntos donde se localizan las cargas generatrices (para hallar el potencial sobre las cargas se requiere resolver la ecuación diferencial inhomogénea de Poisson, Ec. I.17). Partiendo de la solución general de la ecuación de Laplace, y aplicando las condiciones de borde relacionadas con el buen comportamiento del potencial electrostático (convergencia asintótica a cero en el infinito), es posible formular expresiones por separado para cada una de las diferentes regiones. Dichas expresiones se relacionan mediante condiciones de borde apropiadas que aseguran su continuidad y la del componente normal del vector desplazamiento dieléctrico a través de las superficies que limitan los diferentes dieléctricos. Estas restricciones proporcionan un sistema de ecuaciones lineales para los coeficientes del potencial. Su posterior resolución permite hallar expresiones para el potencial en cada dieléctrico. Finalmente, es posible derivar el potencial de reacción a partir del potencial en el interior de la cavidad y, con la Ec. 2.8, hallar $\Delta A_T, V$.

Es interesante notar que, de acuerdo a la TCR, la polarización del o los dieléctricos puede ser visualizada como debida a la creación de cargas superficiales aparentes (también

denominadas virtuales) distribuidas en las superficies que separan los dieléctricos. La conveniencia que justifica la introducción de este concepto radica en que permite reducir conceptualmente el proceso de solvatación a la interacción del soluto con las cargas de polarización, ambas supuestas en el vacío. Estas cargas de polarización virtuales serían las generatrices del potencial de reacción, motivo por el cual este puede ser evaluado sobre las cargas del soluto (notar Ecs. 2.2 y 2.8), evitándonos la resolución de la ecuación de Poisson.

Partiendo de la energía libre de Helmholtz, y con las herramientas que nos proporciona la termodinámica clásica, se pueden derivar contribuciones electrostáticas a cualquier propiedad termodinámica de solvatación (ver el Apéndice II) /65/.

4) RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO CONSIDERANDO LA EXPANSION MULTIPOLAR COMPLETA /6/.

De acuerdo a la Figura 5, consideremos el caso de una distribución no polarizable de M cargas discretas, $\{q_k\}_{k=1,M}$, que representa al soluto, contenida en una esfera dieléctrica de radio a, inserta en un único dieléctrico continuo que representa a un solvente no afectado por FDNL (Fig. 6 con $r_0=a$). Las posiciones de las cargas se describen mediante los radiovectores \vec{r}_k . La cavidad se caracteriza por una permitividad dieléctrica relativa ϵ_0 que, en aplicaciones prácticas, es la unidad. La región externa se extiende entre $r=a$ y $r=\infty$ y se caracteriza por ϵ_1 , la constante dieléctrica macroscópica del líquido puro.

La solución general en el punto $\vec{r}=(r,\theta,\phi)$ de la ecuación de Laplace en coordenadas polares esféricas (Apéndice III), es:

$$\Phi(r,\theta,\phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm}r^n + \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.9)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y los $P_n^m(\cos\theta)$ son los polinomios asociados de Legendre de primera clase con argumento $\cos\theta$ (Apéndice IV). B_{nm} y E_{nm} son factores constantes que se determinarán aplicando las condiciones de borde del problema.

El potencial electrostático dentro de la cavidad, Φ_0 , viene

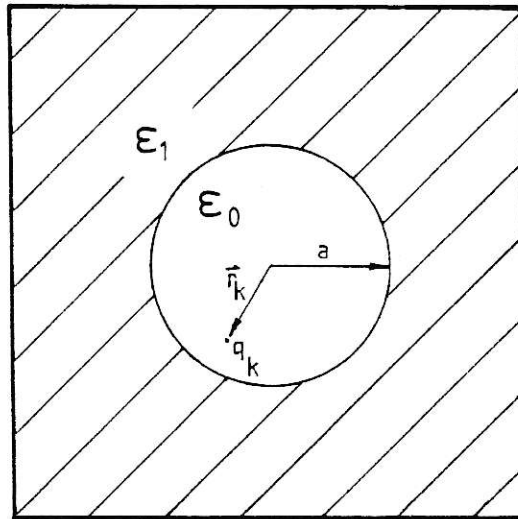


Figura 5. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.

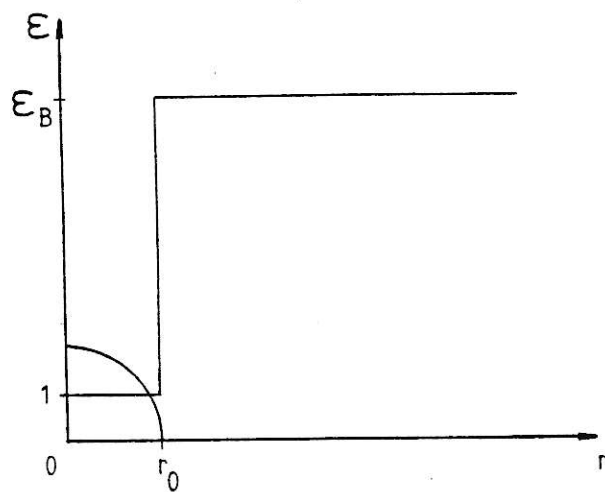


Figura 6. Descripción de la variación de la constante dieléctrica del solvente en función de la distancia al ión.

la región encerrada por ellas, es decir, en $0 \leq r < a$. Como esta región incluye las cargas de la distribución central, Φ^R podrá ser evaluado sobre los respectivos \vec{r}_K . Por otra parte, en la sección anterior se mencionó que el potencial de reacción es la diferencia entre el potencial total creado por la distribución en el dieléctrico y su potencial en el vacío. En este modelo el potencial de cavidad (la cavidad central) en presencia del solvente está dado por la Ec. 2.10, mientras que el potencial en el vacío viene determinado por la Ec. 2.11. Como $\epsilon_0 = 1$, restando ambas ecuaciones se obtiene para el potencial de reacción en la cavidad:

$$\Phi_R(\vec{r}) = \epsilon_0^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_{nm} r^n P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.13)$$

De acuerdo al razonamiento anterior, Φ^R puede ser interpretado físicamente como el potencial electrostático que, hipotéticamente, se mediría en la cavidad del soluto luego de extraerlo sin permitir el reordenamiento del solvente.

El potencial fuera de la cavidad, Φ_1 , es:

$$\Phi_1(\vec{r}) = \epsilon_1^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{C_{nm}}{r^{n+1}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.14)$$

donde se ha hecho uso de la condición de borde que exige

dado por:

$$\Phi_0(\vec{r}) = \epsilon_0^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm} r^n + \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.10)$$

Los términos en r^{-n-1} pueden ser identificados con la expansión multipolar de la distribución de cargas central en el vacío /7/:

$$\sum_{k=1}^M \frac{q_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.10)$$

donde el coeficiente E_{nm} es determinado por las características propias de la distribución de cargas particular que se considere, de acuerdo a:

$$E_{nm} = \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \sum_{k=1}^M q_k r_k^n P_n^m(\cos\theta_k) e^{-im\phi_k} \quad (2.12)$$

Los términos de la Ec.2.9 que involucran a r^n definen el potencial de reacción dentro de la cavidad, Φ_R , y representan la contribución de las cargas superficiales de polarización virtuales. Dado que el campo de reacción es generado exclusivamente por estas cargas virtuales (y no por las cargas del soluto), la expresión para este potencial será válida en toda

convergencia asintótica a cero para el potencial en el infinito, de modo que los coeficientes B_{nm} en la ecuación 2.9 deben anularse.

Las condiciones de borde restantes son las siguientes:

a) Continuidad del potencial en la superficie de la cavidad (es decir, en $r=a$):

$$\Phi_0(\vec{r})|_{r=a} = \Phi_1(\vec{r})|_{r=a} \quad (2.15)$$

b) Continuidad de la componente normal del vector desplazamiento dieléctrico en la superficie divisoria (ver la Ec. I.14):

$$\epsilon_0 \left[\frac{\delta \Phi_0(\vec{r})}{\delta r} \right]_{r=a} = \epsilon_1 \left[\frac{\delta \Phi_1(\vec{r})}{\delta r} \right]_{r=a} \quad (2.16)$$

Debido a que los polinomios de Legendre constituyen un conjunto de funciones linealmente independientes, las condiciones de borde expresadas por las Ecs. 2.15 y 2.16 pueden ser aplicadas término a término a Φ_0 y Φ_1 , lo que conduce respectivamente a:

$$\frac{1}{\epsilon_0} \left[B_{nm} a^n + \frac{E_{nm}}{a^{n+1}} \right] = \frac{1}{\epsilon_1} \cdot \frac{C_{nm}}{a^{n+1}} \quad (2.17)$$

$$n B_{nm} a^{n-1} - (n+1) \frac{E_{nm}}{a^{n+2}} = -(n+1) \frac{C_{nm}}{a^{n+2}} \quad (2.18)$$

La resolución de este sistema de ecuaciones lineales para los coeficientes B_{nm} , en función de los E_{nm} conocidos, conduce a:

$$B_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)}{(n+1)\epsilon_a + n} \left[\frac{E_{nm}}{a^{2n+1}} \right] \quad (2.19)$$

donde se ha definido:

$$\epsilon_a = \epsilon_1/\epsilon_0 \quad (2.20)$$

Introduciendo la forma explícita de E_{nm} (Ec.2.12) en la Ec.2.19 se obtiene:

$$B_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)}{(n+1)\epsilon_a + n} \cdot \frac{1}{a^{2n+1}} \left[\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right] \sum_{k=1}^M q_k r_k^n P_n^m(\cos\theta_k) e^{-im\phi_k} \quad (2.21)$$

por lo que Φ_R queda como:

$$\Phi_R(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)}{(n+1)\epsilon_a + n} \cdot \frac{1}{a^{2n+1}} \cdot \sum_{m=-n}^{+n} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} * \sum_{k=1}^M q_k r_k^n P_n^m(\cos\theta_k) e^{-im\phi_k} + r^n P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.22)$$

Evalutando Φ_R en $\vec{r}=\vec{r}_k$, e introduciendo este resultado en la expresión para la energía libre de Helmholtz de polarización del solvente (Ec.2.8), se llega a:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)}{(n+1)\epsilon_a + n} \cdot \frac{Q_n^2}{a^{2n+1}} \quad (2.23)$$

donde se han identificado los cuadrados de los momentos multipolares de orden n , Q_n^2 , como:

$$Q_n^2 = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M q_k q_l r_k^n r_l^n \sum_{m=-n}^{\infty} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos\theta_k) P_n^m(\cos\theta_l) e^{-im(\phi_k - \phi_l)} \quad (2.24)$$

expresión que, usando el teorema de adición de los polinomios de Legendre, puede ser reducida a:

$$Q_n^2 = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M q_k q_l r_k^n r_l^n P_n^m(\cos\theta_{kl}) \quad (2.25)$$

donde θ_{kl} es el ángulo que definen los radiovectores \vec{r}_k y \vec{r}_l .

El análisis de los párrafos previo y posterior a la Ec. 2.13 permite comprender que la energía asociada a este potencial sea referida como "energía de polarización del solvente" o simplemente, "energía de polarización" entendiéndose que se refiere al solvente. Adicionalmente, en la sección 3 hemos reconocido que se trata de una "energía libre de Helmholtz de polarización del solvente" o bien, "energía libre de Helmholtz de polarización". El análisis del Apéndice II muestra que la

solvatación en condiciones experimentales habituales es tal que presenta una coincidencia numérica entre la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs, motivo por el cual normalmente ΔA se denomina "energía libre de polarización electrostática del solvente" o simplemente, "energía libre de polarización". También es habitual que esta energía sea referida como energía de inserción, aún cuando esto no sea del todo correcto ya que difieren en un factor 1/2 (ver Ec.2.4). Adicionalmente, es conveniente destacar que la Ec. 2.23 considera la situación de equilibrio electrostático lograda entre el soluto y las cargas de polarización inducidas en el solvente.

Cada término n de la Ec.2.23 representa la contribución a la energía libre de polarización del solvente inducida por el momento multipolar permanente de orden n del soluto, ΔA_n . Así, para $n=0$, $Q_0^2=q^2$, donde q es la carga neta de la distribución, y desde donde se recupera la energía libre de polarización iónica o energía de carga de Born que considera $\epsilon_0=1$ (Ecuación de Born, /4/):

$$\Delta A_0 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \frac{q^2}{a} \quad (2.26)$$

Para $n=1$, $Q_1^2=\mu^2$ donde μ es la magnitud del momento dipolar

permanente de la distribución. En este caso se obtiene para la energía libre de polarización dipolar, usando $\epsilon_0=1$, la siguiente expresión:

$$\Delta A_1 = \left[\frac{1 - \epsilon_1}{2\epsilon_1 + 1} \right] \cdot \frac{\mu^2}{a^3} \quad (2.27)$$

la cual es conocida como el Campo de Reacción de Onsager, CRO, /5/.

Los términos $n=2,3,\dots,n,\dots$, etc., de la ecuación 2.23 representan respectivamente, las energías de polarización inducidas por los momentos cuadrupolares, octupolares,....., 2^n -polares,..... etc., permanentes de la distribución.

5) RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE UNA CAPA DIELECTRICA LOCAL DE IGUAL SIMETRIA E INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /37/.

En este caso, la distribución de M cargas discretas, $\{q_k\}_{k=1,M}$, se halla en una cavidad esférica de radio a y constante dieléctrica ϵ_0 (Figura 7). El solvente es modelado mediante una función escalonada de ϵ (ver Fig. 8 con $r_0=a$, $r_1=b$ y $\epsilon_2=\epsilon_B$). Una primera esfera de solvatación, de simetría también esférica, se extiende entre $r=a$ y $r=b$. La saturación dieléctrica en esta región se simula introduciendo una constante dieléctrica local ϵ_1 . El solvente se caracteriza por la constante dieléctrica

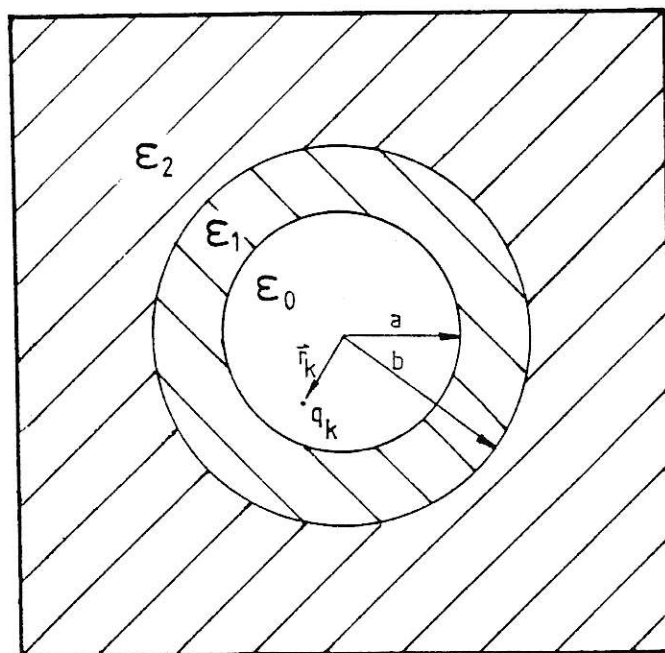


Figura 7. Corte esquemático de un soluto esférico con una esfera de solvatación inmerso en un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.

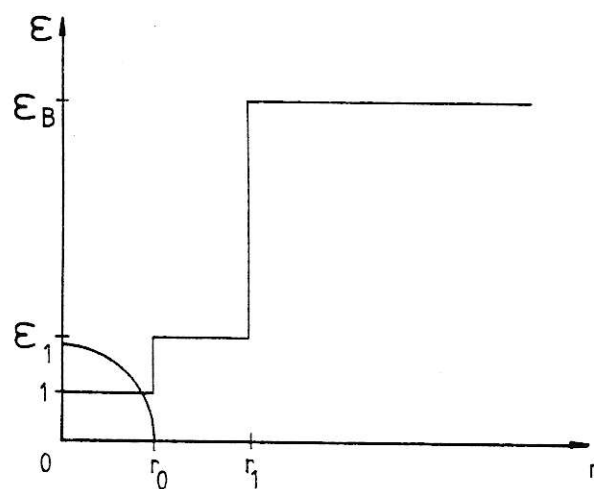


Figura 8. Descripción de la variación de la constante dieléctrica del solvente en función de la distancia al ión, considerando una esfera de solvatación.

macroscópica del líquido puro, ϵ_2 , y se extiende entre $r=b$ y $r=\infty$.

La solución general de la ecuación de Laplace en coordenadas polares esféricas (Apéndice III), para el sistema en consideración, es:

$$\Phi(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm} r^n + F_{nm} r^n + \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.28)$$

En la Ec.2.28, los términos que incluyen a los coeficientes F_{nm} pueden ser interpretados como las contribuciones al potencial provenientes de la polarización del dieléctrico exterior y, los en B_{nm} , generados por la polarización de la región local. Análogamente al caso anterior, las sumatorias en E_{nm} pueden ser identificadas con la expansión multipolar de la distribución de cargas central de acuerdo a las ecuaciones 2.11 y 2.12.

De la Ec.2.28, se deduce que el potencial dentro de la cavidad, Φ_0 , es:

$$\Phi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm} r^n + F_{nm} r^n + \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.29)$$

El potencial de reacción en la cavidad debido a todas las cargas de polarización del solvente, Φ_R , es:

$$\Phi_R(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm} r^n + F_{nm} r^n \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.30)$$

El potencial en la región local, Φ_1 , es:

$$\Phi_1(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[F_{nm} r^n + \frac{G_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.31)$$

donde los coeficientes F_{nm} no se anulan debido a que esta región posee límites finitos. El potencial en la región externa, Φ_2 , es dado por:

$$\Phi_2(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{C_{nm}}{r^{n+1}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.32)$$

expresión en la cual sólo existen contribuciones en r^{-n-1} con la finalidad de asegurar una apropiada convergencia a cero en el infinito.

Las condiciones de borde del problema exigen que:

$$\Phi_0(\vec{r})|_{r=a} = \Phi_1(\vec{r})|_{r=a} \quad (2.33)$$

$$\Phi_1(\vec{r})|_{r=b} = \Phi_2(\vec{r})|_{r=b} \quad (2.34)$$

$$\epsilon_0 \left[\frac{\delta\Phi_0(\vec{r})}{\delta r} \right]_{r=a} = \epsilon_1 \left[\frac{\delta\Phi_1(\vec{r})}{\delta r} \right]_{r=a} \quad (2.35)$$

$$\epsilon_1 \left[\frac{\delta \Phi_1(\vec{r})}{\delta r} \right]_{r=b} = \epsilon_2 \left[\frac{\delta \Phi_2(\vec{r})}{\delta r} \right]_{r=b} \quad (2.36)$$

las cuales, al ser aplicadas término a término a las Ecs. 2.29, 2.31 y 2.32, conducen respectivamente al siguiente sistema de ecuaciones lineales para los coeficientes del potencial:

$$\frac{1}{\epsilon_0} \left[B_{nm} a^n + F_{nm} a^n + \frac{E_{nm}}{a^{n+1}} \right] = \frac{1}{\epsilon_1} \left[F_{nm} a^n + \frac{G_{nm}}{a^{n+1}} \right] \quad (2.37)$$

$$\frac{1}{\epsilon_1} \left[F_{nm} b^n + \frac{G_{nm}}{b^{n+1}} \right] = \frac{1}{\epsilon_2} \cdot \frac{C_{nm}}{b^{n+1}} \quad (2.38)$$

$$n B_{nm} a^{n-1} - (n+1) \frac{E_{nm}}{a^{n+2}} = -(n+1) \frac{G_{nm}}{a^{n+2}} \quad (2.39)$$

$$n F_{nm} b^{n-1} - (n+1) \frac{G_{nm}}{b^{n+2}} = -(n+1) \frac{C_{nm}}{b^{n+2}} \quad (2.40)$$

La resolución para los coeficientes B_{nm} y F_{nm} , en función de E_{nm} , conduce a:

$$B_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_a')}{(n+1)\epsilon_a' + n} \cdot \frac{E_{nm}}{a^{2n+1}} \quad (2.41)$$

$$F_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)}{(n+1)\epsilon_b + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a')}{(n+1)\epsilon_a' + n} \right] \frac{E_{nm}}{b^{2n+1}} \quad (2.42)$$

donde se han definido:

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)}{(n+1)\epsilon_b + n} \left[\frac{a}{b} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (2.43)$$

$$\epsilon_a = \epsilon_1/\epsilon_0 \quad \text{Y} \quad \epsilon_b = \epsilon_2/\epsilon_1 \quad (2.44)$$

Expresando los coeficientes B_{nm} y F_{nm} en términos de las características particulares de la distribución (E_{nm} en la Ec.2.12), y de los radios a y b , se encuentra para el potencial de reacción en la cavidad:

$$\Phi_R(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a')}{(n+1)\epsilon_a' + n} \cdot \frac{1}{a^{2n+1}} + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)}{(n+1)\epsilon_b + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a')}{(n+1)\epsilon_a' + n} \right] \frac{1}{b^{2n+1}} \right] *$$

$$\sum_{m=-n}^{+n} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} * \sum_{k=1}^M q_k r_k^n P_n^m(\cos\theta_k) e^{-im\phi_k} r^n P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.45)$$

y, usando la Ec.2.8, la energía libre de Helmholtz queda expresada como:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a')}{(n+1)\epsilon_a' + n} \cdot \frac{Q_n^2}{a^{2n+1}} + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)}{(n+1)\epsilon_b + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a')}{(n+1)\epsilon_a' + n} \right] \frac{Q_n^2}{b^{2n+1}} \right] \quad (2.46)$$

donde los Q_n^2 se definen como en el sistema anterior (Ecs. 2.24 y 2.25).

Es posible demostrar que, cuando las propiedades dieléctricas de dos regiones vecinas se igualan, estas soluciones se reducen a las del caso trivial (i.e., las Ecs. 2.45 y 2.46 tienden a las Ecs. 2.22 y 2.23, respectivamente).

6) RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD PROLATO ESFEROIDAL INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /25/.

Un corte esquemático del sistema en consideración se presenta en la Figura 9. La distribución de cargas, $\{q_k\}_{k=1,M}$, se encuentra en el interior de una cavidad prolato esferoidal (un

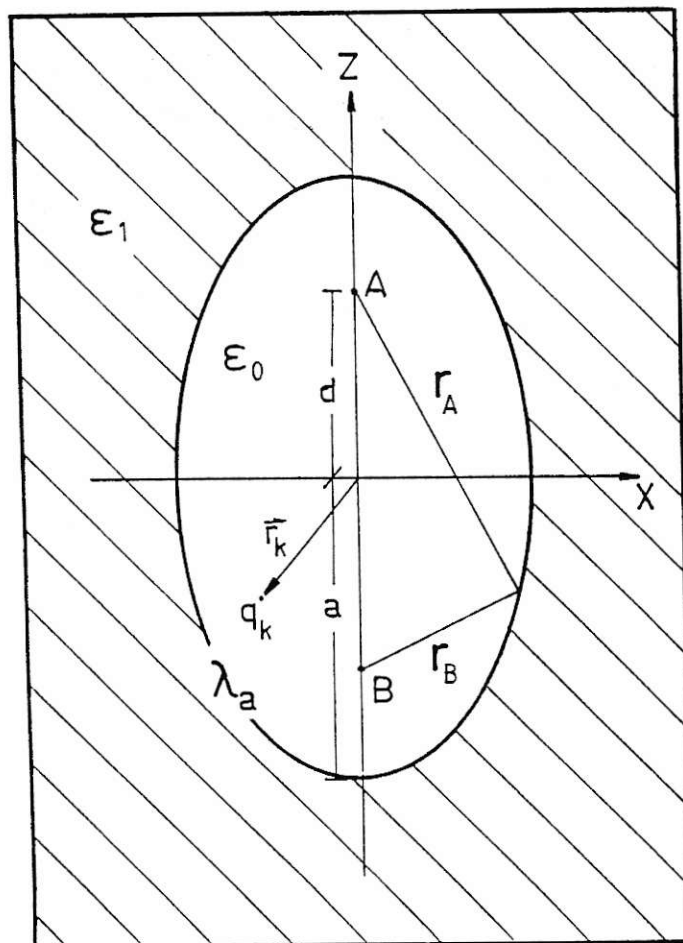


Figura 9. Corte esquemático de un soluto esferoidal inmerso en un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.

elipsoide de revolución generado por rotación de una elipse sobre su eje mayor), cuyos focos A y B se encuentran separados por $2d$ y siendo a la longitud de su semieje mayor. La cavidad posee una constante dieléctrica ϵ_0 . Este elipsoide dieléctrico se encuentra sumergido en un medio dieléctrico continuo no afectado por FDNL, que se caracteriza por ϵ_1 . Este se extiende desde $\lambda = \lambda_a$ hasta $\lambda = \infty$, donde λ es una de las variables que definen superficies prolato esferoidales confocales en este sistema de coordenadas (Apéndice III), y siendo $\lambda_a = a/d$, la superficie que limita ambos dieléctricos.

La solución general de la ecuación de Laplace en el punto $\vec{r}=(\lambda, \mu, \phi)$ en coordenadas prolato esferoidales (Apéndice III) para este caso, es:

$$\Phi(\lambda, \mu, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (2.47)$$

donde $i=\sqrt{-1}$ y P_n^m y Q_n^m son los polinomios asociados de Legendre de primera y segunda clase, respectivamente (Apéndice IV). En la Ec.2.47, las potencias de d se han tomado de modo de igualar las dimensiones de estas constantes a las del caso esférico análogo (comparar las Ecs.2.47 y 2.9). La finalidad es que las expresiones matemáticas con simetría esférica, pasen a formar un

caso particular de esta situación más general. Los términos que involucran a los coeficientes \tilde{B}_{nm} pueden ser interpretados como las contribuciones al potencial debidas a la polarización del dieléctrico externo, mientras que los asociados a \tilde{E}_{nm} pueden ser identificados con las contribuciones debidas a los momentos multipolares prolato elipsoidales de la distribución de cargas central, según:

$$\sum_{k=1}^M \frac{q_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (2.48)$$

En esta expresión, se ha hecho uso de la expansión de Hobson para el inverso de la distancia /68,25/, y donde el coeficiente \tilde{E}_{nm} se encuentra determinado por las características particulares de la distribución, de acuerdo a la ecuación:

$$\tilde{E}_{nm} = (-1)^m (2n+1) d^n \left[\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^2 \sum_{k=1}^M q_k P_n^m(\lambda_k) P_n^m(\mu_k) e^{-im\phi_k} \quad (2.49)$$

Definiendo:

- 1) Φ_0 : Potencial electrostático en el interior de la cavidad,
- 2) Φ_1 : Potencial electrostático en la región externa,
- 3) Φ_R : Potencial de reacción en el interior de la cavidad,

las condiciones de borde del problema son:

1) Convergencia asintótica a cero para el potencial en el infinito:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \Phi_1(\lambda, \mu, \phi) = 0 \quad (2.50)$$

2) Continuidad para el potencial en la superficie que limita los dieléctricos:

$$\Phi_0(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda=\lambda_a} = \Phi_1(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda=\lambda_a} \quad (2.51)$$

3) Continuidad para la componente normal del vector desplazamiento dieléctrico en dicha superficie:

$$\epsilon_0 \left[\frac{\delta \Phi_0(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_a} = \epsilon_1 \left[\frac{\delta \Phi_1(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_a} \quad (2.52)$$

Las expresiones para el potencial electrostático son:

$$\Phi_0(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (2.53)$$

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (2.54)$$

$$\Phi_1(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{\tilde{C}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (2.55)$$

Debe notarse que en la expresión 2.55 ya se ha hecho uso de la primera condición de borde, anulándose los coeficientes \tilde{B}_{nm} de la Ec. 2.47 ya que, en el infinito, los polinomios $P_n^m(\lambda)$ divergen mientras que los $Q_n^m(\lambda)$ convergen. Es por esto que la familia de armónicos elipsoidales $P_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi}$ se denomina interna, mientras que los $Q_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi}$ son llamados externos /26/.

Con la finalidad de que las expresiones derivadas para este sistema se reduzcan apropiadamente a las del caso esférico trivial cuando la excentricidad del elipsoide tienda a cero (y por lo tanto, tienda a una esfera), es conveniente redefinir:

$$\tilde{B}_{nm} = \frac{2^n n! (n-m)!}{(2n)!} B_{nm} \quad (2.56)$$

$$\tilde{X}_{nm} = (-1)^m \frac{(2n+1)!}{2^n n! (n+m)!} X_{nm} \quad (2.57)$$

donde los coeficientes \tilde{X}_{nm} representan a los \tilde{E}_{nm} y \tilde{C}_{nm} , mientras que los B_{nm} , C_{nm} y E_{nm} corresponden a los del caso esférico análogo, debiendo también redefinirse este último de acuerdo a:

$$E_{nm} = \frac{2^n n! [(n-m)!]^2}{(2n)!(n+m)!} d^n \sum_{k=1}^M g_k P_n^m(\lambda_k) P_n^m(\mu_k) e^{-im\phi_k} \quad (2.58)$$

Haciendo uso de la independencia lineal de los polinomios asociados de Legendre, es posible aplicar las condiciones de borde término a término, lográndose:

$$\epsilon_a \left[\tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_a) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_a) \right] = \frac{\tilde{C}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_a) \quad (2.59)$$

$$\tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_a) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_a) = \frac{\tilde{C}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_a) \quad (2.60)$$

con las definiciones:

$$\epsilon_a = \epsilon_1 / \epsilon_0 \quad (2.61)$$

$$\dot{P}_n^m(\lambda_a) = \left[\frac{\delta P_n^m(\lambda)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_a} \quad (2.62)$$

$$\dot{Q}_n^m(\lambda_a) = \left[\frac{\delta Q_n^m(\lambda)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_a} \quad (2.63)$$

La resolución de este sistema de ecuaciones lineales (Ecs. 2.59 y 2.60) para el coeficiente del potencial de reacción en términos de \tilde{E}_{nm} , conduce a (comparar con Ec. 2.19):

$$\tilde{B}_{nm} = \tau_{nm} \tilde{E}_{nm} / d^{2n+1} \quad (2.64)$$

con la función τ_{nm} definida de acuerdo a:

$$\tau_{nm} = \frac{1 - \epsilon_a}{\epsilon_a} \left[\frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} - \frac{1}{\epsilon_a} \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right]^{-1} \quad (2.65)$$

Introduciendo la Ec. 2.64 en la Ec. 2.54, se obtiene para el potencial de reacción en el punto $\vec{r} = (\lambda, \mu, \phi)$ del interior de la cavidad:

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \tau_{nm} \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} P_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (2.66)$$

y sustituyendo explícitamente E_{nm} (Ecs. 2.57 y 2.58):

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)}{d} \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^m \left[\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^2 * \tau_{nm} P_n^m(\lambda_k) P_n^m(\mu_k) e^{-im\phi_k} P_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (2.67)$$

La energía libre de Helmholtz para este sistema sometido a su potencial de reacción se obtiene partiendo de las Ecs. 2.8 y Ec. 2.67. Ello da:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \tau_{nm} Q_{nm}^2 \quad (2.68)$$

siendo Q_{nm}^2 los cuadrados de las componentes de los momentos multipolares prolato esferoidales definidos mediante:

$$Q_{nm}^2 = \frac{2n+1}{d} \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M (-1)^m q_k q_l \left[\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^2 * \\ P_n^m(\lambda_k) P_n^m(\mu_k) P_n^m(\lambda_l) P_n^m(\mu_l) e^{-im(\phi_k - \phi_l)} \quad (2.69)$$

Es interesante notar que los armónicos elipsoidales internos pueden ser descompuestos en armónicos esféricos de orden m igual e inferior y de la misma paridad n . Esta propiedad permite expandir los momentos multipolares elipsoidales en función de los momentos multipolares esféricos usuales /26/.

Además, como es de esperar, partiendo de las soluciones planteadas aquí, es posible recuperar las soluciones esféricas triviales tomando el caso límite en el cual la excentricidad del elipsoide tiende a cero.

Analícemos los términos de orden cero ($n=0$) para el potencial de reacción en la Ec. 2.67:

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) |_{n=0} = \frac{1}{\epsilon_0 d} \sum_{k=1}^M q_k P_0^0(\lambda_k) P_0^0(\mu_k) P_0^0(\lambda) P_0^0(\mu) \tau_{00} \quad (2.70)$$

Usando la Ec. IV.8, y denotando la carga neta del sistema por q , la Ec. 2.70 se contrae a:

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) |_{n=0} = \frac{q}{\epsilon_0 d} \tau_{00} \quad (2.71)$$

Empleando la Ec. IV.11, y recordando que τ_{00} en la Ec. 2.65 es función de ϵ_a y λ_a , la Ec. 2.71 toma la forma:

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) |_{n=0} = \frac{q}{d\epsilon_0} \cdot \frac{1 - \epsilon_a}{\epsilon_a} Q_0^0(\lambda_a) \quad (2.72)$$

Finalmente, incorporamos las formas explícitas de Q_0^0 (Ec. IV.9), y de ϵ_a (Ec. 2.61), lográndose:

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) |_{n=0} = \frac{q}{d} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \ln \left[\frac{\lambda_a + 1}{\lambda_a - 1} \right] \quad (2.73)$$

Nótese que el término unipolar del potencial de reacción permanece constante en el interior de la cavidad, independientemente de la localización de la carga q , $\Rightarrow \bar{R} = \bar{0}$.

La Ec. 2.8 nos permite recuperar, desde las Ecs. 2.72 y 2.73, las siguientes expresiones equivalentes para la contribución unipolar a la energía de inserción, ΔA_0 :

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d\epsilon_0} \cdot \frac{1 - \epsilon_a}{\epsilon_a} Q_0^0(\lambda_a) \quad (2.74)$$

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \ln \left[\frac{\lambda_a + 1}{\lambda_a - 1} \right] \quad (2.75)$$

Estas fórmulas, con $\epsilon_0=1$, corresponden al análogo prolato

esferoidal de la EB (Ec. 2.26). En otros términos, son formas equivalentes de la misma EBM que permite considerar no esfericidad para iones moleculares con simetría prolato esferooidal aproximada.

7) RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD OBLATO ESFEROIDAL INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /25/.

Un corte esquemático del sistema en consideración, junto a los parámetros que lo definen, se muestra en la Figura 9.

La solución general de la ecuación de Laplace en coordenadas oblato esferooidales (Apéndice III) para este caso, es:

$$\Phi(\lambda, \mu, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tilde{B}_{nm} \left[\frac{i}{d} \right]^n P_n^m(i\lambda) + \tilde{E}_{nm} \left[\frac{i}{d} \right]^{n+1} Q_n^m(i\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (2.76)$$

La derivación completa de la energía libre es totalmente análoga a la del caso prolato esferooidal, exceptuando que ésta debe realizarse en el plano complejo, reemplazando en todo momento d y λ por d/i e $i\lambda$. El resultado final es:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)}{d} \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M q_k q_l \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^m \left[\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^2 * \tau_{nm} P_n^m(i\lambda_k) P_n^m(i\lambda_l) P_n^m(\mu_k) P_n^m(\mu_l) e^{-im(\phi_k - \phi_l)} \quad (2.77)$$

donde:

$$\tau_{nm} = \frac{1 - \epsilon_a}{\epsilon_a} \left[\frac{P_n^m(i\lambda_a)}{Q_n^m(i\lambda_a)} - \frac{1}{\epsilon_a} \frac{\dot{P}_n^m(i\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(i\lambda_a)} \right]^{-1} \quad (2.78)$$

con ϵ_a definido por la ecuación 2.61.

Definiendo el cuadrado de las componentes de los momentos multipolares oblato esferoidales, Q_{nm}^2 , como:

$$Q_{nm}^2 = \frac{2n+1}{d} \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M (-1)^m q_k q_l \left[\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^2 * \quad (2.79)$$

$$P_n^m(i\lambda_k) P_n^m(\mu_k) P_n^m(i\lambda_l) P_n^m(\mu_l) e^{-im(\phi_k - \phi_l)}$$

la energía libre de Helmholtz toma la misma forma general que la dada por la Ec. 2.68 para el caso prolato esferoidal.

Consideremos el término unipolar de la energía libre de Helmholtz de polarización ΔA_0 y las Ecs. 2.78, IV.8 y IV.10. La Ec. 2.77 se reduce a la siguiente expresión:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d\epsilon_0} \tau_{00} \quad (2.80)$$

Usando la Ec. 2.80, y la Ec. IV.16 en función de $Q_0^0(i\lambda_a)$, obtenemos:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d\epsilon_0} \cdot \frac{1 - \epsilon_a}{\epsilon_a} Q_0^0(i\lambda_a) \quad (2.81)$$

Esta ecuación posee la misma forma matemática que la situación prolata de la Ec. 2.74, exceptuando al número i en el argumento de Q_0^0 . Usando la Ec. IV.12, y la forma explícita de ϵ_a (Ec. 2.61), se obtiene:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \ln \left[\frac{i \lambda_a + 1}{i \lambda_a - 1} \right] \quad (2.82)$$

Empleando la Ec. IV.14 en vez de la Ec. IV.12, obtenemos la siguiente expresión equivalente:

$$\Delta A_0 = -i \frac{q^2}{2d} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_a \quad (2.83)$$

En este punto de nuestra derivación debemos detenernos para observar que hemos obtenido valores complejos para una magnitud real. Este problema surge del uso de la expansión de Hobson para el inverso de la distancia en este sistema coordenado (Ec. 2.48, reemplazando λ por $i\lambda$). Su uso obliga a multiplicar las soluciones por $i = \sqrt{-1}$, en orden a obtener soluciones reales /25,68/. Procediendo de este modo, se recupera la siguiente EBM oblata que considera las desviaciones de la esfericidad hacia esta simetría:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \cdot \operatorname{arccotg} \lambda_a \quad (2.84)$$

El uso de las Ecs. 2.8 y 2.84 conduce a la siguiente expresión para la contribución unipolar al potencial de reacción:

$$\Phi_R(\mu, \lambda, \phi) |_{n=0} = \frac{q}{d} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \cdot \text{arccotg } \lambda_a \quad (2.85)$$

donde, al igual que el caso prolato, se cumple la constancia de este potencial en el interior de la cavidad y entonces, el campo de reacción unipolar también es nulo (Ec. 2.1).

8) ANTECEDENTES Y METODOLOGIA CUANTICAS.

Como se mencionó en la introducción, existen diferentes alternativas para la incorporación del efecto solvente inespecífico en el esquema autoconsistente de Hartree-Fock. Para una revisión de estos, vease el trabajo de Tapia /1,2/. En esta sección nos restringiremos al procedimiento propuesto por Constanciel y Contreras, que delinearemos a continuación. Una descripción rigurosa puede hallarse en la referencia 11.

Sea $E(1,P)$ la energía total del soluto aislado calculada con la aproximación CAC-HF. La energía total de este sistema en solución, $E(\epsilon,P)$, puede ser expresada como una función de la constante dieléctrica del solvente, ϵ , y de la matriz densidad monoeléctronica, P (o matriz de población de Mulliken), mediante la siguiente relación:

$$E(\epsilon,P) = E(1,P) + \Delta E_S(\epsilon,P) \quad (2.86)$$

En esta ecuación, el segundo término de la derecha es una corrección que toma en cuenta la energía de solvatación del soluto polarizado en la configuración nuclear seleccionada. Este último punto es de gran importancia al comparar los métodos tratados en esta Tesis, tanto clásicos como semiclásicos. Los primeros asumen un soluto impolarizable. Los últimos, al usar la aproximación de Born-Oppenheimer, nos proporcionan soluciones electrónicas paramétricas con respecto a la geometría nuclear. Esto en particular, nos permite estudiar teóricamente la superficie de energía potencial que conecta el estado nuclear observado en el vacío y la situación relajada en el solvente. En otros términos, nos permiten dar cuenta de la polarización del soluto.

Dado que el operador de Fock efectivo de la molécula disuelta, $F(\epsilon, P)$, representa el potencial promedio actuando sobre cada electrón del soluto solvatado, es razonable considerarlo como la suma de dos contribuciones. La primera es el potencial de Hartree-Fock del soluto en el vacío, $F(1, P)$, y la segunda, el potencial generado por el solvente polarizado retroactuando sobre el soluto, es decir, el potencial de reacción, v^R . En términos matemáticos, estos argumentos físicos pueden expresarse como:

$$F(\epsilon, P) = - \frac{dE(\epsilon, P)}{dq_A(P)} = - \left[\frac{dE(1, P)}{dq_A(P)} + \frac{d \Delta E_S(\epsilon, P)}{dq_A(P)} \right] \quad (2.87)$$

$$F(\epsilon, P) = F(1, P) + V^R(\epsilon, P) \quad (2.88)$$

En estas expresiones se ha hecho uso de la relación /51/:

$$- \frac{\delta}{\delta P} = \frac{\delta}{\delta q_A(P)} \quad (2.89)$$

donde $q_A(P)$ representa la carga del ión atómico y, para moléculas, la carga neta de cada átomo A en su estado fundamental. Puede lograrse este mismo resultado de manera formal usando el método variacional para minimizar la energía libre de interacción soluto-solvente /11/.

En este punto se nos presentan al menos dos alternativas generales para incorporar el potencial de reacción clásico al operador de Fock efectivo. Una consiste en visualizar al soluto como un conjunto de cargas puntuales dentro de una única cavidad, sobre el cual retroactúa el solvente, sistema que puede ser modelado de alguna de las formas presentadas en este trabajo (por ejemplo, Ecs. 2.22, 2.45, 2.67, 3.35, 3.56, etc.). Un ejemplo de este procedimiento se presenta en las Refs. 26 y 72. La otra, consiste en construir funcionales para el potencial de reacción que describan de una manera más realista la situación física del

soluto. Este es el caso de los métodos que se basan en la EBG y la EBGm.

Una parte de nuestro trabajo propone nuevas modificaciones a la EBG, motivo por el cual presentaremos sucintamente la derivación de estos esquemas.

9) ESQUEMA CRAC (Fig. 1).

LA EBG /11,51-54/, considera al operador de campo de reacción como el resultado de contribuciones atómicas semejantes a la EB. Para ello, asume a cada átomo B del soluto como una esfera conductora inserta en un único dieléctrico continuo ideal que se extiende hasta el infinito. Este último se caracteriza por ϵ_B , la constante dieléctrica macroscópica del solvente puro. El modelo clásico correspondiente fué resuelto por Kirkwood /6/, quién consideró una distribución no polarizable de cargas discreta arbitraria usando la expansión multipolar completa. El átomo B actúa sobre el solvente exclusivamente en virtud de su carga fraccional, q_B (aproximación de cargas efectivas, /56/), y este retroactúa sobre B mediante un potencial de reacción $V_B^R = \Phi^R(B) |_{n=0}$, del tipo Born:

$$V_B^R = - \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right] \cdot \frac{q_B}{r_B} \quad (2.90)$$

donde r_B es el radio del átomo B. Cabe mencionar que, por equivalencia con la nomenclatura usada en la literatura cuántica, por simplicidad en la formulación y para evitar confusiones entre el potencial de reacción unipolar con el multipolar, en todo lo que sigue de esta Tesis referente a metodologías semiclásicas convendremos en usar v^R y v^{pol} para designar el término unipolar del potencial de reacción. Cuando el sistema en cuestión se esté tratando y/o visualizando clásicamente, se usará v^R y en las representaciones cuánticas, como v^{pol} .

Expresando el potencial de la Ec. 2.90 en términos de las cargas de polarización virtuales creadas en el solvente, obtenemos:

$$v_B^R = q_B^{pol}/r_B \quad (2.91)$$

con las siguientes definiciones:

$$q_B^{pol} = -\alpha q_B \quad (2.92)$$

$$\alpha = 1 - 1/\epsilon_B \quad (2.93)$$

En el caso de un ión atómico, la Ec. 2.91 puede ser interpretada usando una óptica clásica, como el potencial sobre el núcleo debido a la creación en el solvente de una carga de polarización, q_B^{pol} , localizada en la superficie del ión. Como

veremos mas adelante, la reinterpretación cuántica de esta carga hace preferible denominarla "solvatón", y los esquemas basados en la GBF y sus modificaciones, modelos de solvatonos.

En términos clásicos, cada átomo en la molécula crea una carga de polarización de carga opuesta a él (Ec. 2.92). Entonces, el potencial de reacción total actuando sobre el átomo A, V_A^R , puede expresarse como el potencial debido a la distribución completa de cargas de polarización, según:

$$V_A^R = - \sum_B \frac{q_B^{pol}}{r_B} \quad (2.94)$$

donde la sumatoria corre sobre todos los núcleos del soluto incluyendo a A.

En el paso a nivel cuántico y considerando la base de orbitales atómicos $\{\mu, \sigma, \dots\}$, el potencial de reacción actuando en el punto \vec{r}_1 debido a la distribución completa de solvatonos inducida en el solvente (es decir, la suma en B corre sobre todos los átomos del soluto), es /73/:

$$V^{pol}(\vec{r}_1) = - \sum_B q_B^{pol} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\mu(\vec{r})|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|} \cdot dr \quad \mu \in B \quad (2.95)$$

Definiendo:

$$\tau_{AB} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\mu(\vec{r})|^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}|} \cdot dr \quad \mu \in B \quad (2.96)$$

$$\tau_{AA} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\mu(\vec{r})|^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}|} \cdot dr \quad \mu \in A \quad (2.97)$$

y cambiando levemente la notación de v^{pol} por $v_A^{pol}(P)$, para especificar que se trata del potencial de interacción (referido al átomo A) con todos los solvatores, y que este depende de la matriz densidad, la Ec. 2.95 puede ser reescrita de modo equivalente como:

$$v_A^{pol}(P) = - \sum_B q_B^{pol}(P) \tau_{AB} \quad (2.98)$$

donde τ_{AA} y τ_{AB} son elementos de una matriz simétrica /51,57/ de interacción soluto-solvente mono y bicéntricas que serán estudiados y parametrizados en una sección aparte. La simetría de esta matriz de interacción:

$$\tau_{AB} = \tau_{BA} \quad (2.99)$$

provoca la simetría de la matriz del operador de campo de reacción del solvente $[v^{pol}]_{\mu\sigma}$, es decir:

$$q_B^{\text{pol}} \tau_{AB} = q_A^{\text{pol}} \tau_{BA} \quad (2.100)$$

Dicha simetría constituye un requerimiento formal a cualquier operador que se introduzca al Hamiltoniano efectivo para modelar el efecto solvente y se fundamenta en la hermiticidad /11/.

Aplicando la aproximación de Recubrimiento Diferencial Nulo, RDN, se logra la siguiente expresión para el elemento de matriz del operador de campo de reacción del solvente actuando sobre el núcleo A, $[V^{\text{pol}}]_{\mu\sigma}^A$ /70/:

$$[V^{\text{pol}}]_{\mu\sigma}^A = -\delta_{\mu\sigma} \sum_B q_B^{\text{pol}} \tau_{AB} \quad (2.101)$$

siendo $\delta_{\mu\sigma}$ la función delta de Dirac.

Partiendo del potencial de la Ec. 2.101, la energía libre de inserción, ΔE_{ins} , puede considerarse como debida a la interacción entre las cargas netas atómicas, reducidas a una carga puntual sobre los núcleos, y los solvatores. De acuerdo a esto, puede expresarse como:

$$\Delta E_{\text{ins}}(\epsilon, P) = -1/2(1-1/\epsilon_B) \cdot \sum_{AB} q_A(P) q_B(P) \tau_{AB} \quad (2.102)$$

Usando la Ec. 2.88, los elementos de matriz del Hamiltoniano de Fock pueden expresarse finalmente como:

$$[F_\epsilon]_{\mu,\sigma} = [F_1]_{\mu\sigma} + \delta_{\mu\sigma} (1-1/\epsilon_B) \cdot \sum_B q_B \tau_{AB} \quad (2.103)$$

La Ec. 2.102 se conoce como la EBG y la Ec. 2.103 es la forma explícita del operador de Fock efectivo en la aproximación CRAC.

10) ESQUEMA CRAC/R (Fig. 2).

Con miras al mejoramiento de este modelo, debe notarse que él considera al potencial de reacción total como inducido por una colección de átomos localizados cada uno en una cavidad esférica aislada. Esta suposición implícita produce una sobreestimación de la energía de solvatación debido a que magnifica la superficie del soluto expuesta al solvente. Como una de las posibles soluciones, Contreras y col. /32,52,56-60/ reformularon la EBG para considerar la intersección de las esferas. Su proposición consiste en separar la distribución de cargas efectivas de polarización en dos partes (que han sido denominadas internas y externas, respectivamente, aún cuando esta separación se realiza por conveniencia matemática y carece de significado físico /61/), de la siguiente manera:

$$q_B^{pol,i} = -\alpha_B^i q_B(P) \quad \alpha_B^i = -(1-1/\epsilon_B)(1-f_B) \quad (2.104)$$

$$q_B^{pol,e} = -\alpha_B^e q_B(P) \quad \alpha_B^e = -(1-1/\epsilon_B)f_B \quad (2.105)$$

donde f_B es un parámetro empírico que da cuenta de la inhibición estérica específica a la solvatación del átomo B debida al

solapamiento con átomos vecinos. En muchas aplicaciones prácticas, se ha seleccionado la siguiente forma de f_B :

$$f_B = 1/2 \sum_{A \neq B} S_{AB} \quad (2.106)$$

donde S_{AB} es la integral de recubrimiento de los orbitales atómicos s de la capa de valencia de los centros A y B.

Con la finalidad de preservar la electroneutralidad del solvente, la carga de polarización total:

$$q_B^{pol} = q_B^{pol,i} + q_B^{pol,e} \quad (2.107)$$

debe satisfacer:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow \infty} (q_B^{pol} + q_B) = 0 \quad (2.108)$$

Es fácil verificar que las cargas de polarización definidas según las Ecs. 2.104 y 2.105 cumplen este requerimiento. Aún cuando esta separación de los solvatoes no posee efecto sobre la carga total, presenta consecuencias de otra naturaleza. Por ejemplo, también es fácil ver que produce una disimetrización de la matriz del operador de campo de reacción debido a que:

$$\alpha_A \tau_{AB} \neq \alpha_B \tau_{BA} \quad (2.109)$$

Esto genera términos desprovistos de significado físico en

el Hamiltoniano efectivo y entonces, no es posible esperar que el sistema se encuentre bien descrito. Una posible solución a esta disyuntiva consiste en retener las definiciones de las Ecs. 2.104 y 2.105 y redefinir el potencial de reacción como la suma de dos términos:

$$[V^{\text{pol}}]_{\mu\sigma}^A = [V^{\text{pol},i}]_{\mu\sigma}^A + [V^{\text{pol},e}]_{\mu\sigma}^A \quad \mu, \sigma \in B \quad (2.110)$$

$$[V^{\text{pol}}]_{\mu\sigma}^A = - \sum_B q_B^{\text{pol},i(P)} \tau_{AB}^i - \sum_B q_B^{\text{pol},e(P)} \tau_{AB}^e \quad (2.111)$$

donde las nuevas integrales de interacción soluto solvente son:

$$\tau_{AB}^i = \tau_{AB} (1-f_A) \quad (2.112)$$

$$\tau_{AB}^e = \tau_{AB} f_A \quad (2.113)$$

Este procedimiento permite restituir la simetría del

operador de campo de reacción del solvente proporcionándonos un Hamiltoniano efectivo que cumple con los requerimientos físico-matemáticos de la referencia 11.

La energía libre de solvatación electrostática puede calcularse usando:

$$\Delta E_S = \sum_A q_A(P) [V^{\text{pol},i}]_{\mu\sigma}^A + \sum_A q_A(P) [V^{\text{pol},e}]_{\mu\sigma}^A \quad (2.114)$$

Introduciendo las Ecs. 2.104, 2.105, 2.112 y 2.113 en la Ec. 2.111, reordenando e introduciendo el resultado en la Ec. 2.114, se obtiene:

$$\Delta E_S = -(1/2)(1-1/\epsilon_B) \sum_{AB} q_A(P) q_B(P) \{1-F_{AB}\} \tau_{AB} \quad (2.115)$$

siendo F_{AB} , el factor de desolvatación definido por:

$$F_{AB} = f_A + f_B - 2 f_A f_B \quad (2.116)$$

De la Ec. 2.115 se sigue que, en sistemas físicos:

$$0 \leq F_{AB} < 1 \quad (2.117)$$

Procediendo de igual manera para los elementos de matriz del operador de campo de reacción en la aproximación RDN, se obtiene para el operador Hamiltoniano efectivo:

$$[F_\epsilon]_{\mu\sigma} = [F_1]_{\mu\sigma} + \delta_{\mu\sigma} (1-1/\epsilon_B) \sum_B q_B(P) \{1-F_{AB}\} \tau_{AB} \quad (2.118)$$

Este nivel de aproximación es conocido como CRAC con Recubrimiento, CRAC/R, y la Ec. 2.115, como la EBGm.

Debe observarse que si no se considera el solapamiento en la Ec. 2.106, F_{AB} se anula y la expresión 2.118 (CRAC/R) tiende al caso CRAC (Ec. 2.103).

11) ESQUEMA CRLAC (Fig. 3).

Otro refinamiento /55,62,63/ consiste en modelar los efectos de FDNL. Para esto, se ha considerado el trabajo a nivel clásico de Beveridge y Schnuelle /37/, en la aproximación de

cargas efectivas (el término de polarización unipolar dado por $n=0$ en la Ec. 2.45), que tiene la forma:

$$V_B^R = - \left[1 - \frac{1}{\epsilon_L} \right] \frac{q_B}{r_B} - \left[\frac{1}{\epsilon_L} - \frac{1}{\epsilon_B} \right] \frac{q_B}{r_B + R_S} \quad (2.119)$$

En esta expresión, ϵ_L representa la constante dieléctrica local que intenta modelar una primera esfera de solvatación de grosor R_S la que puede considerarse igual al diámetro molecular del solvente. Nuevamente, ϵ_B representa la permitividad dieléctrica relativa del solvente puro y q_b y r_B , la carga neta y el radio del átomo B.

Al igual que en el esquema CRAC/R, la introducción de una primera esfera de solvatación se lleva a cabo mediante el factor α de las cargas de polarización. Para ello, es necesario definir las siguientes cargas de polarización:

$$q_B^{pol,a} = -\alpha^a q_B \quad \alpha^a = 1 - 1/\epsilon_B \quad (2.120)$$

$$q_B^{pol,b} = -\alpha^b q_B \quad \alpha^b = 1/\epsilon_L - 1/\epsilon_B \quad (2.121)$$

donde, al igual que en las Ecs. 2.104 y 2.105, los superíndices a y b nos indican una separación desigual del solvatón q_B^{pol} , separación que carece de significado físico. Estas cargas de polarización satisfacen el requerimiento de electroneutralidad en medios altamente polarizables (Ec. 2.108).

$$-(1/2) \left((1/\epsilon_L) - (1/\epsilon_B) \right) \sum_{AB} q_A(P) q_B(P) \tau_{AB}^b \quad (2.123)$$

12) ESQUEMA CRLAC/R (Fig. 4).

La inclusión de la desolvatación en el esquema CRLAC, considera la siguiente partición de las cargas de polarización /31,55/:

$$q_B^{pol,a} = q_B^{pol,a,i}(P) + q_B^{pol,a,e}(P) \quad (2.124)$$

$$q_B^{pol,b} = q_B^{pol,b,i}(P) + q_B^{pol,b,e}(P) \quad (2.125)$$

$$q_B^{pol,a,i} = q_B^{pol,a}(P) (1-f_B) \quad (2.126)$$

$$q_B^{pol,a,e} = q_B^{pol,a}(P) f_B \quad (2.127)$$

$$q_B^{pol,b,i} = q_B^{pol,b}(P) (1-f_B) \quad (2.128)$$

$$q_B^{pol,b,e} = q_B^{pol,b}(P) f_B \quad (2.129)$$

$$\tau_{AB}^{a,i} = \tau_{AB}^a (1-f_A) \quad \tau_{AB}^{a,e} = \tau_{AB}^a f_A \quad (2.130)$$

$$\tau_{AB}^{b,i} = \tau_{AB}^b (1-f_A) \quad \tau_{AB}^{b,e} = \tau_{AB}^b f_A \quad (2.131)$$

Con la finalidad de evitar la ruptura de la simetría, los elementos de matriz del potencial de campo de reacción deben descomponerse según la Ec. 2.111, reemplazando i por a y e por b . Adicionalmente, la integración de la Ec. 2.95 conduce a dos tipos de integrales de interacción soluto-solvente (Ecs. 2.96 y 2.97). Las primeras son debidas a las cargas de polarización en la "superficie" $r=r_a$, τ_{AB}^a . Las segundas, que denotaremos por τ_{AB}^b , son una consecuencia de la interacción del soluto con las cargas de polarización situadas en la "superficie" $r=r_b=r_a+R_s$. Su evaluación será discutida más adelante.

Sustituyendo explícitamente las cargas de polarización y las integrales de interacción soluto-solvente en la Ec. 2.111, y considerando la aproximación de RDN, se encuentra el siguiente Hamiltoniano de Fock efectivo:

$$\begin{aligned}
 [F_\epsilon]_{\mu\sigma} = [F_1]_{\mu\sigma} + \delta_{\mu\sigma} (1-1/\epsilon_L) \sum_B q_B(P) \tau_{AB}^a + \\
 \delta_{\mu\sigma} ((1/\epsilon_L) - (1/\epsilon_B)) \sum_B q_B(P) \tau_{AB}^b \quad (2.122)
 \end{aligned}$$

Este es el Hamiltoniano del esquema CRLAC sin recubrimiento, pero que permite modelar FDNL y que se fundamenta en la siguiente EBGm /62/:

$$\Delta E_s = -(1/2) (1-1/\epsilon_L) \sum_{AB} q_A(P) q_B(P) \tau_{AB}^a +$$

Los elementos de matriz del potencial de campo de reacción en la aproximación RDN, también deben segmentarse según:

$$[V^{pol}]_{\mu\sigma} = -\delta_{\mu\sigma} \sum_B [q_B^{pol,a,i}(P)\tau_{AB}^{a,i} + q_B^{pol,a,e}(P)\tau_{AB}^{a,e} + q_B^{pol,b,i}(P)\tau_{AB}^{b,i} + q_B^{pol,b,e}(P)\tau_{AB}^{b,e}] \quad (2.132)$$

La introducción explícita de las cargas de polarización e integrales de interacción soluto-solvente en esta ecuación, dan lugar a la siguiente EBGm:

$$\Delta E_S = -(1/2)(1-1/\epsilon_L) \sum_{AB} q_A(P)q_B(P)\{1-F_{AB}\}\tau_{AB}^a + \\ -(1/2)((1/\epsilon_L)-(1/\epsilon_B)) \sum_{AB} q_A(P)q_B(P)\{1-F_{AB}\}\tau_{AB}^b \quad (2.133)$$

También, haciendo uso de la aproximación de RDN, los elementos de matriz del operador de Fock efectivo toman la forma:

$$[F_\epsilon]_{\mu\sigma} = [F_1]_{\mu\sigma} + \delta_{\mu\sigma}(1-1/\epsilon_L) \sum_B q_B(P)\{1-F_{AB}\}\tau_{AB}^a + \\ \delta_{\mu\sigma}((1/\epsilon_L)-(1/\epsilon_B)) \sum_B q_B(P)\{1-F_{AB}\}\tau_{AB}^b \quad (2.134)$$

Este nivel de aproximación, que considera FDNL y

desolvatación, ha sido llamado CRLAC/R. Puede demostrarse que permite la recuperación de los tres esquemas anteriores.

13) INTEGRALES DE INTERACCION SOLUTO-SOLVENTE.

Las integrales de interacción soluto-solvente, poseen la forma:

$$\tau_{AB} = \int_{TEE} \frac{|\mu(\vec{r})|^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}|} \cdot dr = \langle \mu(\vec{r}) | (\vec{r}_A - \vec{r})^{-1} | \mu(\vec{r}) \rangle \quad \mu \in B \quad (2.135)$$

donde la integración corre sobre todo el espacio. Se trata de integrales monoelectrónicas de naturaleza mono y bicéntricas.

En la aproximación CRAC, los solvatores se han supuesto localizados en las superficies atómicas. De acuerdo a esto, Miertus y Kysel /64/ calcularon estas integrales usando las integrales de Coulomb para el orbital atómico esférico más externo, es decir, un orbital atómico s de la capa de valencia. Puede notarse que esta parametrización también es aplicable a τ_{AB} en el CRAC/R y τ_{AB}^a en el CRLAC y CRLAC/R.

Contreras y Aizman modificaron esta metodología (parametrización MK Modificada, MKM) de manera de incluir las integrales externas /31/.

La parametrización de MKM propone que, cuando estas integrales se asocian a un único centro atómico interactuando con las cargas de polarización generadas en su superficie, ellas

pueden aproximarse por:

$$\tau_{AA}^a = 1/r_A \quad (2.136)$$

donde r_A es el radio de Van der Waals de Pauling /74/ del átomo A para el caso de moléculas, o el radio iónico para iones atómicos. Cuando los orbitales atómicos y las cargas de polarización internas se asocian a núcleos diferentes, se usa:

$$\tau_{AB}^a = (R_{AB} + r_B)^{-1} \quad (2.137)$$

siendo R_{AB} , la distancia internuclear de equilibrio entre los núcleos A y B. La idea de reparametrizar estas integrales es evitar la contaminación de resultados con incertezas inherentes a la evaluación CNDO/2 de las integrales de Coulomb.

Para las integrales que involucran cargas de polarización localizadas en la superficie de la esfera de solvatación, se tiene para las integrales monocéntricas:

$$\tau_{AA}^b = \tau_{AA}^a (1 + R_S \tau_{AA}^a)^{-1} \quad (2.138)$$

y para las bicéntricas:

$$\tau_{AB}^b = (R_{AB} + \frac{1}{2}(\tau_{AA}^b)^{-1} + \frac{1}{2}(\tau_{BB}^b)^{-1})^{-1} \quad (2.139)$$

CAPITULO III: RESULTADOS: PARTE CLASICA

14) ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE DOS CAPAS DIELECTRICAS LOCALES CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INMERSAS EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /75-77/.

En la Figura 10 se presenta un corte esquemático del sistema en consideración. El soluto es modelado como una distribución impolarizable de M cargas discretas, $\{q_k\}_{k=1,M}$, que se encuentra en el interior de la cavidad. El origen del sistema de coordenadas se ha localizado en el centro de la cavidad, y cada carga q_k se ha situado en \vec{r}_k . Los FDNL se modelan describiendo al solvente como una función escalonada de la constante dieléctrica. Aquí, a, b y c representan, en orden creciente, los radios de las superficies esféricas que limitan los distintos dieléctricos caracterizados por las permitividades dieléctricas relativas ϵ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 y ϵ_3 , respectivamente. (ver Fig. 11 con $r_0=a$, $r_1=b$, $r_2=c$ y $\epsilon_B=\epsilon_3$).

La resolución detallada de la ecuación de Laplace en coordenadas polares esféricas para este sistema se presenta en el Apéndice V. La expresión final para la energía libre de Helmholtz es (Ec. V.38):

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a^n)}{(n+1)\epsilon_a^n + n} \cdot \frac{Q_n^2}{a^{2n+1}} + \right]$$

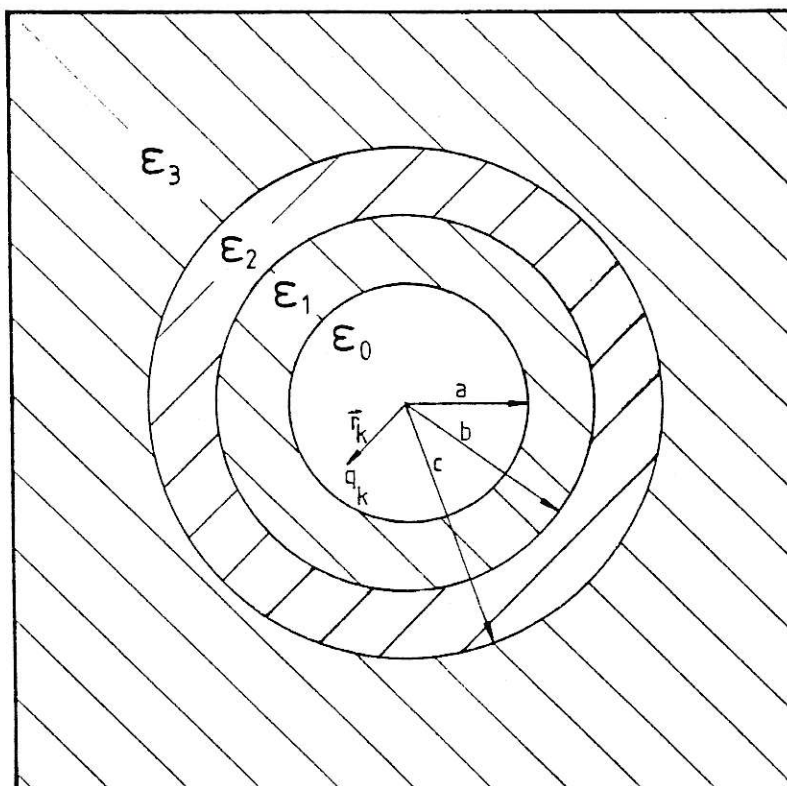


Figura 10. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera dos esferas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.

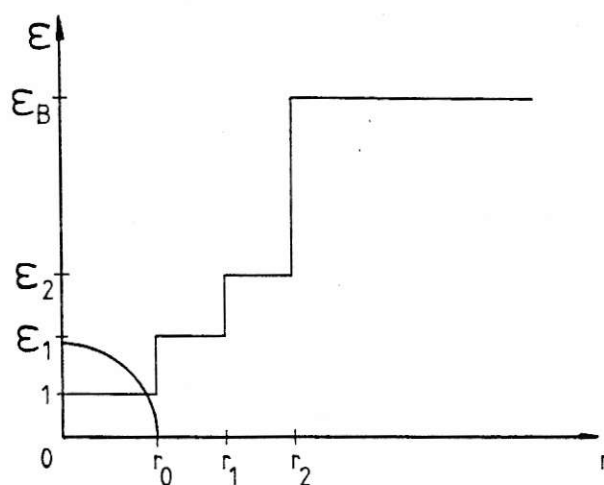


Figura 11. Descripción de la variación de la constante dieléctrica del solvente en función de la distancia al ión, considerando dos esferas de solvatación.

$$\frac{(n+1)(1-\epsilon_{b'})}{(n+1)\epsilon_{b'} + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_{a''})}{(n+1)\epsilon_{a''} + n} \right] \frac{Q_n^2}{b^{2n+1}} +$$

$$\frac{(n+1)(1-\epsilon_c)}{(n+1)\epsilon_c + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_{b'})}{(n+1)\epsilon_{b'} + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_{a''})}{(n+1)\epsilon_{a''} + n} \right] \frac{Q_n^2}{c^{2n+1}} \quad (3.1)$$

En la Ec. 3.1, Q_n^2 representa el cuadrado de los momentos multipolares esféricos de orden n (Ec. 2.24 y 2.25), y donde se han definido:

$$\epsilon_{a''} = \epsilon_{a'} \left[1 + \frac{\epsilon_{a'}}{\epsilon_a} \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c)}{(n+1)\epsilon_c + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_{b'})}{(n+1)\epsilon_{b'} + n} \right] \left[\frac{a}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.2)$$

$$\epsilon_{a'} = \epsilon_a \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_{b'})}{(n+1)\epsilon_{b'} + n} \left[\frac{a}{b} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.3)$$

$$\epsilon_{b'} = \epsilon_b \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)}{(n+1)\epsilon_c + n} \left[\frac{b}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.4)$$

$$\epsilon_a = \epsilon_1 / \epsilon_0 \quad (3.5)$$

$$\epsilon_b = \epsilon_2 / \epsilon_1 \quad (3.6)$$

$$\epsilon_c = \epsilon_3 / \epsilon_2 \quad (3.7)$$

La expresión para el potencial de reacción puede ser fácilmente recuperada utilizando las Ecs. 3.1 y 2.8.

La verificación de este resultado (Apéndice V), se ha realizado tomando todas las posibilidades de fusión de dieléctricos vecinos, es decir, tomando el caso límite en el cual dos dieléctricos vecinos igualan sus propiedades eléctricas. Este procedimiento permite recuperar aquellas expresiones previamente publicadas para el caso de una única capa dieléctrica local /37/.

15) ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE TRES CAPAS DIELECTRICAS LOCALES CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INMERSAS EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /75-77/.

En la Figura 12 se presenta un corte esquemático del sistema en consideración. La distribución de M cargas discretas no polarizable, $\{q_k\}_{k=1,M}$, se halla situada dentro de la esfera interna ($0 \leq r < a$). El origen del sistema de coordenadas se ha localizado en el centro de la cavidad y la posición de cada carga q_k se describe mediante el radio vector \vec{r}_k . Los FDNL en el solvente se modelan con una función escalonada de ϵ . Los diferentes dieléctricos se caracterizan desde el interior al exterior, por las permitividades relativas ϵ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 y ϵ_4 , y se encuentran limitados, en orden creciente, por superficies esféricas de radios a , b , c y d .

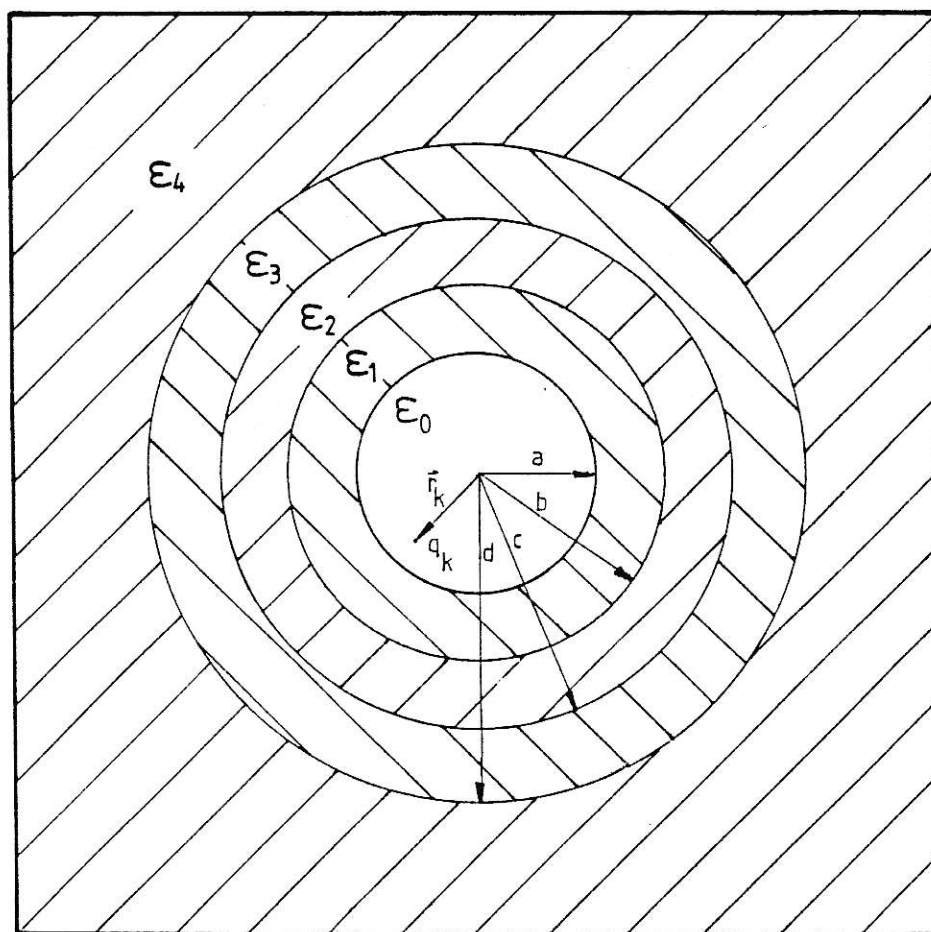


Figura 12. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera tres esferas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.

La resolución detallada de la ecuación de Laplace en coordenadas polares esféricas se presenta en el Apéndice VI. La expresión final para la energía libre de Helmholtz es:

$$\begin{aligned}
 \Delta A = & \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \cdot \frac{Q_n^2}{a^{2n+1}} + \right. \\
 & \frac{(n+1)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{Q_n^2}{b^{2n+1}} + \\
 & \frac{(n+1)(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{Q_n^2}{c^{2n+1}} + \\
 & \left. \frac{(n+1)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{Q_n^2}{d^{2n+1}} \right]
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

En esta expresión, Q_n^2 representa el cuadrado de los momentos multipolares esféricos de orden n (Ec. 2.24), y donde se han definido las siguientes constantes dieléctricas relativas:

$$\epsilon_a''' = \epsilon_a'' \left[1 + \frac{\epsilon_a''}{\epsilon_a} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \right] *$$

$$\left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c'+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b''+n} \right] \left[\frac{a}{d} \right]^{2n+1} \Big]^{-1} \quad (3.9)$$

$$\epsilon_a'' = \epsilon_a' \left[1 + \frac{\epsilon_a' (n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c')}{\epsilon_a (n+1)\epsilon_c'+n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b''+n} \right] \left[\frac{a}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.10)$$

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b''+n} \left[\frac{a}{b} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.11)$$

$$\epsilon_a = \epsilon_1 / \epsilon_0 \quad (3.12)$$

$$\epsilon_b'' = \epsilon_b' \left[1 + \frac{\epsilon_b' (n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_d)}{\epsilon_b (n+1)\epsilon_d+n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c'+n} \right] \left[\frac{b}{d} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.13)$$

$$\epsilon_b' = \epsilon_b \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c'+n} \left[\frac{b}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.14)$$

$$\epsilon_b = \epsilon_2 / \epsilon_1 \quad (3.15)$$

$$\epsilon_c' = \epsilon_c \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_c)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d+n} \left[\frac{c}{d} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

$$\epsilon_c = \epsilon_3 / \epsilon_2 \quad (3.17)$$

$$\epsilon_d = \epsilon_4 / \epsilon_3 \quad (3.18)$$

El potencial de reacción puede ser recuperado a partir de las Ecs. 3.8 y 2.8. Al igual que en caso anterior, estos resultados han sido verificados por fusión de dieléctricos vecinos.

16) ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE CUATRO CAPAS DIELECTRICAS LOCALES CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /75-77/.

En la Figura 13 se presenta un corte esquemático del sistema en consideración. La distribución no polarizable de M cargas discretas, $\{q_k\}_{k=1,M}$, se encuentra situada en la cavidad ($0 \leq r < a$). El origen del sistema coordenado se ha centrado en esta cavidad y la posición de cada carga q_k se describe mediante el vector posición \vec{r}_k . Las propiedades dieléctricas de cada región se describen desde el interior hasta el exterior mediante ϵ_0 a ϵ_5 , y las superficies respectivas que los separan poseen radios crecientes representados por las letras a hasta la e.

La resolución detallada de la ecuación de Laplace en coordenadas polares esféricas se presenta en el Apéndice VII. La expresión final para la energía libre de polarización de Helmholtz es:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \cdot \frac{Q_n^2}{a^{2n+1}} + \right]$$

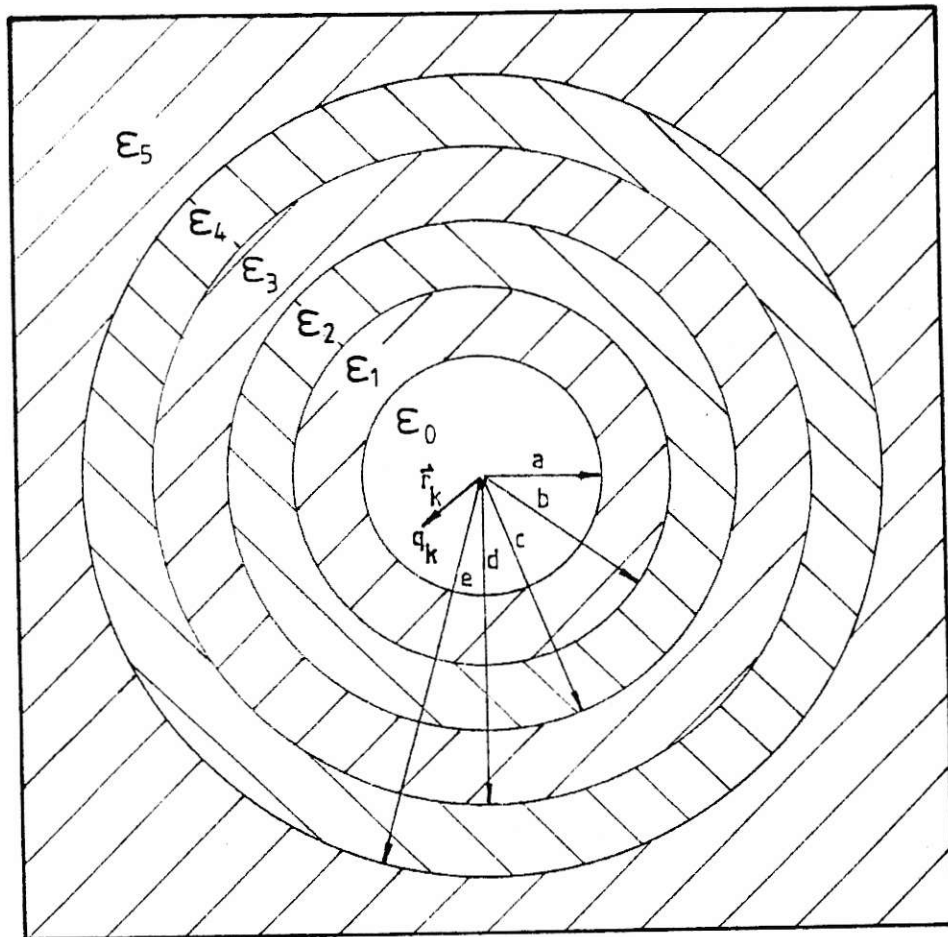


Figura 13. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera cuatro esferas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.

$$\begin{aligned}
& \frac{(n+1)(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{Q_n^2}{b^{2n+1}} + \\
& \frac{(n+1)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{Q_n^2}{c^{2n+1}} + \\
& \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{Q_n^2}{d^{2n+1}} \\
& + \frac{(n+1)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] * \\
& \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{Q_n^2}{e^{2n+1}} \quad (3.19)
\end{aligned}$$

En la Ec. 3.19, Q_n^2 representa el cuadrado de los momentos multipolares esféricos de orden n (Ec. 2.24), y donde se han definido:

$$\begin{aligned}
\epsilon_a^{iv} &= \epsilon_a''' \left[1 + \frac{\epsilon_a'''}{\epsilon_a} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] \right. \\
& \left. \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[\frac{a}{e} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.20)
\end{aligned}$$

$$\epsilon_a''' = \epsilon_a'' \left[1 + \frac{\epsilon_a''}{\epsilon_a} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} * \right. \\ \left. \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c''+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[\frac{a}{d} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.21)$$

$$\epsilon_a'' = \epsilon_a' \left[1 + \frac{\epsilon_a'}{\epsilon_a} \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[\frac{a}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.22)$$

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \left[\frac{a}{b} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.23)$$

$$\epsilon_a = \epsilon_1 / \epsilon_0 \quad (3.24)$$

$$\epsilon_b''' = \epsilon_b'' \left[1 + \frac{\epsilon_b''}{\epsilon_b} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} * \right. \\ \left. \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d'+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c''+n} \right] \left[\frac{b}{e} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.25)$$

$$\epsilon_b'' = \epsilon_b' \left[1 + \frac{\epsilon_b'}{\epsilon_b} \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c''+n} \right] \left[\frac{b}{d} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.26)$$

$$\epsilon_b' = \epsilon_b \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \left[\frac{b}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.27)$$

$$\epsilon_b = \epsilon_2/\epsilon_1 \quad (3.28)$$

$$\epsilon_c'' = \epsilon_c' \left[1 + \frac{\epsilon_c' (n+1)(1-\epsilon_c)(1-\epsilon_e)}{\epsilon_c (n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d'+n} \right] \left[\frac{c}{e} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.29)$$

$$\epsilon_c' = \epsilon_c \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_c)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \left[\frac{c}{d} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.30)$$

$$\epsilon_c = \epsilon_3/\epsilon_2 \quad (3.31)$$

$$\epsilon_d' = \epsilon_d \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_d)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[\frac{d}{e} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.32)$$

$$\epsilon_d = \epsilon_4/\epsilon_3 \quad (3.33)$$

$$\epsilon_e = \epsilon_5/\epsilon_4 \quad (3.34)$$

La expresión final para el potencial de reacción en el interior de la cavidad está dada por la Ec. VII.73 y, alternativamente, puede ser recuperada usando las Ecs. 3.19 y 2.8. La verificación ha sido realizada tomando el caso límite en el cual las propiedades dieléctricas de regiones vecinas se igualan, recuperándose las expresiones del caso inferior.

17) ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE UN NUMERO ARBITRARIO (P) DE CAPAS DIELECTRICAS LOCALES CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /75,77/.

En la Figura 14, se presenta un corte esquemático del sistema en cuestión. La distribución no polarizable de M cargas discretas, $\{q_k\}_{k=1,M}$, se localiza dentro de la cavidad ($0 \leq r < r_0$) en cuyo centro se ha situado el origen de coordenadas. Las posiciones de las cargas se describen mediante los radio vectores \vec{r}_k . Las propiedades dieléctricas del solvente afectado por los FDNL se modelan con una función escalonada de ϵ . Las regiones interna a la externa se caracterizan por las permitividades dieléctricas relativas $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_p$ y ϵ_{p+1} . En orden creciente, los radios de las superficies que los limitan se denotan por r_0, r_1, \dots, r_{p-1} y r_p . Se debe observar que, por razones de generalización, se han cambiado las notaciones correspondientes a los radios de las superficies limítrofes y que estos no deben ser confundidos con los vectores que determinan las posiciones de las cargas, denotados por \vec{r}_k o \vec{r}_1 .

Para p capas esféricas, los casos anteriores nos han permitido inducir la siguiente expresión general para el potencial de reacción en la cavidad, considerando la expansión multipolar completa:

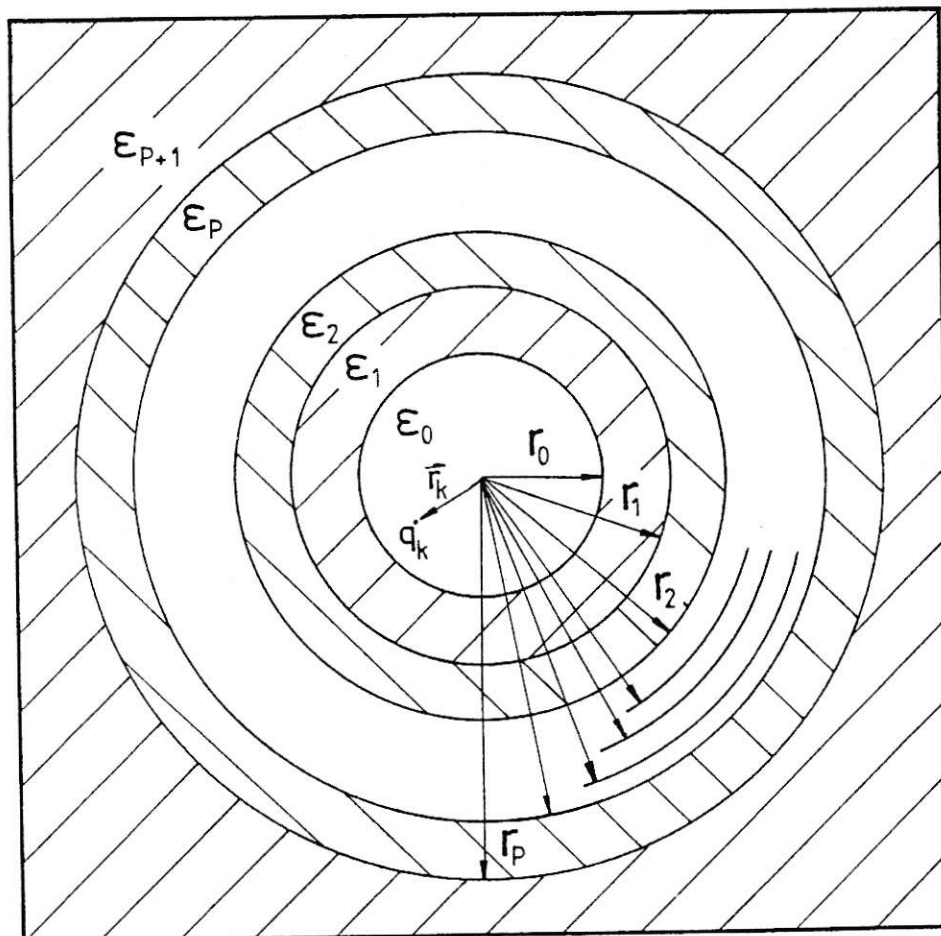


Figura 14. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera un número arbitrario, p , de esferas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.

$$\begin{aligned} \Phi_R(r, \theta, \phi) = & \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_0^{(p)})}{(n+1)\epsilon_0^{(p)} + n} \cdot \frac{1}{r_0^{2n+1}} + \right. \\ & \left. \sum_{i=1}^p \left[\frac{n(1-\epsilon_i^{(p-i)})}{(n+1)\epsilon_i^{(p-i)} + n} \right] \frac{i}{\pi} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_{i-j}^{(p-i+j)})}{(n+1)\epsilon_{i-j}^{(p-i+j)} + n} \right] \frac{1}{r_i^{2n+1}} \right] * \\ & \sum_{m=-n}^{+n} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} * \sum_{k=1}^M q_k r_k^n P_n^m(\cos\theta_k) e^{-im\phi_k} r^n P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \end{aligned} \quad (3.35)$$

con las siguientes constantes dieléctricas relativas denotadas con un superíndice entre paréntesis:

$$\epsilon_X^{(0)} = \epsilon_{X+1}/\epsilon_X \quad (3.36)$$

$$\epsilon_X^{(1)} = \epsilon_X^{(0)} \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_X^{(0)})(1-\epsilon_{X+1}^{(p-x-1)})}{(n+1)\epsilon_{X+1}^{(p-x-1)} + n} \left[\frac{r_X}{r_{X+1}} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_X^{(Y)} = & \epsilon_X^{(Y-1)} \left[1 + \frac{\epsilon_X^{(Y-1)}(n+1)(1-\epsilon_X^{(0)})(1-\epsilon_{X+Y}^{(p-x-Y)})}{\epsilon_X^{(0)}(n+1)\epsilon_{X+Y}^{(p-x-Y)} + n} \left[\frac{r_X}{r_{X+Y}} \right]^{2n+1} \right] * \\ & \frac{Y-1}{\pi} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_{X+Y-j}^{(p-x-Y+j)})}{(n+1)\epsilon_{X+Y-j}^{(p-x-Y+j)} + n} \right]^{-1} \quad Y > 1 \quad (3.38) \end{aligned}$$

donde ϵ_X y ϵ_{X+1} representan las constantes dieléctricas que

caracterizan las diferentes regiones, con el parámetro x variando entre 0 y p . En la reducción de estas fórmulas a un número concreto de capas dieléctricas locales, debe considerarse que el

número de expresiones $\epsilon_x^{(Y)}$ con $x, y \geq 0$ es igual a $\sum_{i=1}^{p+1} i$.

El segundo término de la Ec. 3.35 no debe considerarse en el caso trivial, en el que no existen regiones dieléctricas locales presentes ($p=0$). La expresión multicapa para la energía libre de polarización puede ser inducida análogamente o, más directamente, ser obtenida introduciendo la Ec. 3.35 en la Ec. 2.8. El resultado es:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_0^{(p)})}{(n+1)\epsilon_0^{(p)} + n} \cdot \frac{Q_n^2}{r_0^{2n+1}} + \sum_{i=1}^p \left[\frac{n(1-\epsilon_i^{(p-i)})}{(n+1)\epsilon_i^{(p-i)} + n} \right] \prod_{j=1}^i \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_{i-j}^{(p-i+j)})}{(n+1)\epsilon_{i-j}^{(p-i+j)} + n} \right] \frac{Q_n^2}{r_i^{2n+1}} \right] \quad (3.39)$$

donde Q_n^2 representa al cuadrado de los momentos multipolares de orden n , según la Ec. 2.24. Además, en esta expansión son igualmente válidas las Ecs. 3.36, 3.37 y 3.38, y la restricción para el segundo término de la derecha en el caso $p=0$. En esta última situación, las Ecs. 3.35 a la 3.39 se reducen a los

resultados de la referencia 37.

Es interesante notar que la contribución unipolar ($n=0$) al potencial de reacción en la cavidad, $\Phi_R(\vec{r})|_{n=0}$, toma la forma:

$$\Phi_R(r, \theta, \phi)|_{n=0} = \frac{q}{\epsilon_0} \sum_{i=0}^p \left[\frac{1 - \epsilon_i^{(p-i)}}{\epsilon_i^{(p-i)}} \right] \frac{1}{r_i} \quad (3.40)$$

donde se ha considerado que $P_0^0(x)=1$ y donde q es la carga neta de la distribución. Esta expresión permite concluir que la contribución unipolar al potencial de reacción (que denotaremos por v^R), permanece constante en el interior de la cavidad, y que el campo de reacción (Ec. 2.1) de una carga puntual en su interior es nulo. En particular, es posible destacar las siguientes situaciones que nos interesarán más adelante:

$$\Phi_R(\vec{r})|_{n=0} = \Phi_R(\vec{r}_k)|_{n=0} = \Phi_R(\vec{0})|_{n=0} = v^R \quad (3.41)$$

Aplicando la Ec. 3.41 a la Ec. 2.8, y denotando por ΔA_0 la contribución unipolar a la energía libre de polarización, se obtiene:

$$\Delta A_0 = \frac{1}{2} q \Phi_R(\vec{0})|_{n=0} = \frac{1}{2} q v^R \quad (3.42)$$

18) ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETAS NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFEROIDAL RODEADA DE UNA CAPA DIELECTRICA LOCAL DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /78,79/.

La Figura 15 muestra un corte esquemático del sistema en consideración. La distribución no polarizable de M cargas discretas, $\{q_k\}_{k=1,M}$, se encuentra restringida al dieléctrico interno. El origen del sistema de coordenadas se sitúa equidistante entre los focos A y B, los que se encuentran distanciados por $2d$. Las superficies esferoidales confocales descritas por λ_a y λ_b , separan los dieléctricos caracterizados por ϵ_0 , ϵ_1 y ϵ_2 , y poseen semiejes mayores denotados por a y b , respectivamente.

18A) CASO PROLATO ESFEROIDAL.

La resolución detallada de la ecuación de Laplace en coordenadas prolato esferoidales (Apéndice III) para este sistema se presenta en el Apéndice VIII. La expresión final obtenida para la energía libre de Helmholtz de polarización es:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) + \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) \right] Q_{nm}^2 \quad (3.43)$$

con los Q_{nm}^2 dados por la Ec. 2.69 y las funciones $\tau_{nm}(\epsilon, \lambda)$ definidas en este trabajo como:

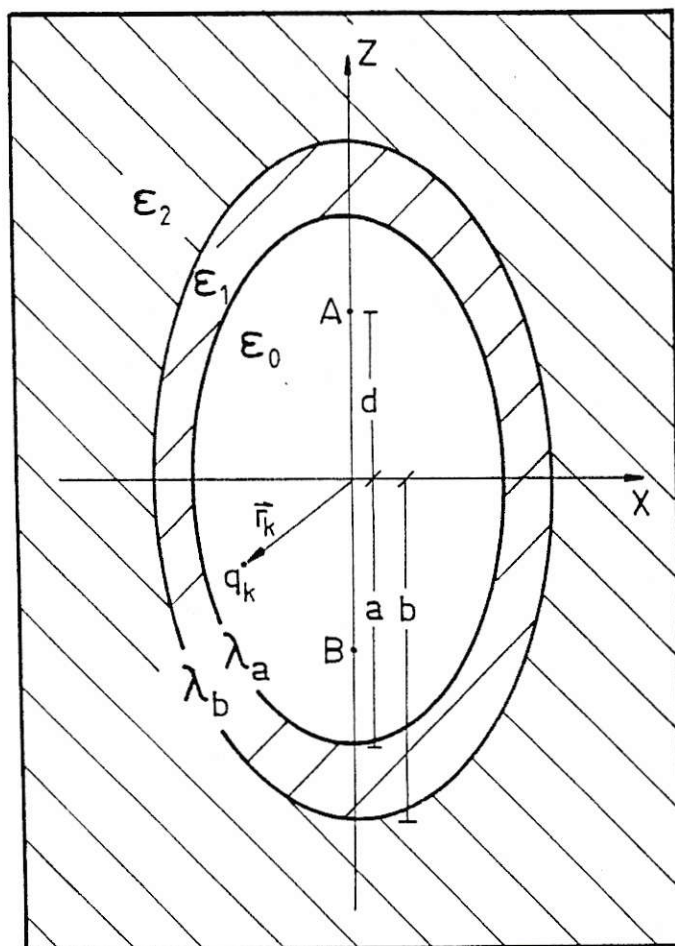


Figura 15. Corte esquemático de un soluto esferoidal inmerso en un solvente que considera una capa de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.

$$\tau_{nm}(\epsilon, \lambda) = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \left[\frac{P_n^m(\lambda)}{Q_n^m(\lambda)} - \frac{1}{\epsilon} \frac{\dot{P}_n^m(\lambda)}{\dot{Q}_n^m(\lambda)} \right]^{-1} \quad (3.44)$$

Esta función constituye una generalización de la cantidad τ introducida por Abbot y Bolton /23/ y ampliada por Beveridge y col. /25/. Las razones de las constantes dieléctricas en la Ec. 3.43, son:

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + (1-\epsilon_a) \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \right]^{-1} \quad (3.45)$$

$$\epsilon_a = \epsilon_1 / \epsilon_0 \quad (3.46)$$

$$\epsilon_b = \epsilon_2 / \epsilon_1 \quad (3.47)$$

El potencial de reacción en el interior de la cavidad es dado por la Ec. VIII.29 y, adicionalmente, puede ser recuperado usando las Ecs. 3.43 y 2.8. La verificación de estas soluciones se ha realizado por fusión de dieléctricos vecinos para recuperar el caso trivial, y transformando los esferoides en esferas (ver Apéndice VIII).

18B) CASO OBLATO ESFEROIDAL.

La expresión final obtenida para la energía libre de Helmholtz de polarización (Apéndice VIII, Ec. VIII.54), es:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tau_{nm}(\epsilon_a', i\lambda_a) + \right.$$

$$\left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a', i\lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(i\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(i\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_b, i\lambda_b) \left] Q_{nm}^2 \quad (3.48)$$

con Q_{nm}^2 dado por la Ec. 2.73 y donde las funciones $\tau_{nm}(\epsilon, i\lambda)$ y ϵ_a' difieren de las del caso prolato esferoidal en la definición de la variable λ , y en que los argumentos de los polinomios de Legendre son complejos (λ se reemplaza por $i\lambda$). La Ec. 3.48 junto a la Ec. 2.8, permiten deducir el potencial de reacción en el interior de la cavidad.

La verificación de estas soluciones se ha llevado a cabo de modo similar a la del sistema prolato.

19) ENERGIA LIBRE DE UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFEROIDAL RODEADA DE DOS CAPAS DIELECTRICAS LOCALES DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /78/.

La Figura 16 muestra un corte esquemático del sistema en consideración. La distribución de cargas discreta no polarizable, $\{q_k\}_{k=1, M}$, se encuentra en el interior del dieléctrico central delimitado por $0 \leq \lambda < \lambda_a$. El origen coordenado se ha situado equidistante a los focos A y B, los que se encuentran separados por $2d$. Los diferentes medios dieléctricos de esta función escalera se caracterizan desde el interior al exterior, mediante ϵ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 y ϵ_3 . Sus límites en orden creciente se describen por las superficies confocales λ_a , λ_b y λ_c y sus semiejes mayores se denotan, respectivamente, por a , b y c .

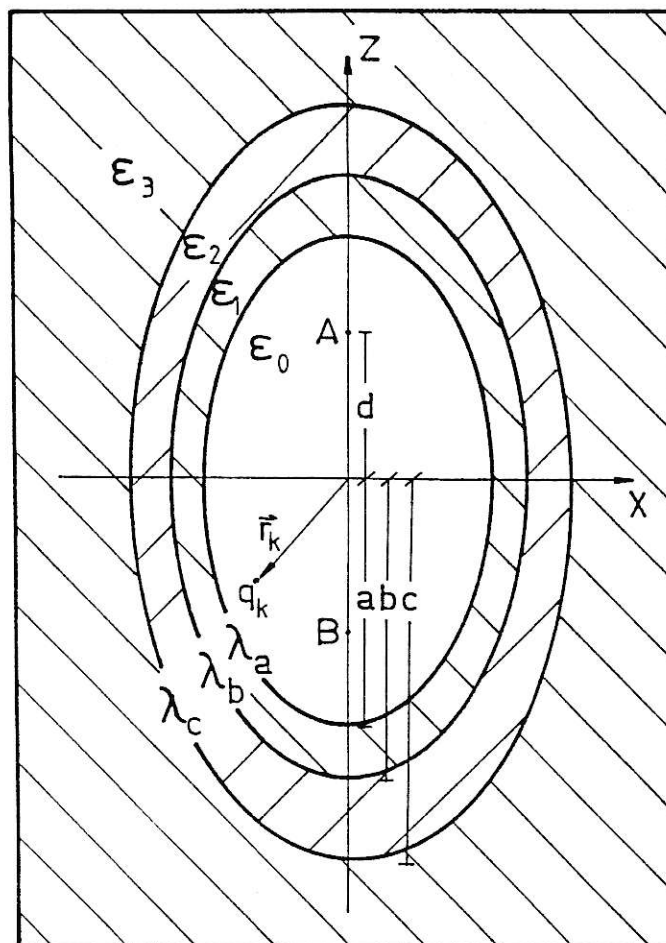


Figura 16. Corte esquemático de un soluto esferoidal inmerso en un solvente que considera dos capas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.

La resolución de la ecuación de Laplace en coordenadas prolato esferoidales para este sistema se presenta en el Apéndice IX. La expresión final para la energía libre de Helmholtz de polarización es (Ec. IX.43):

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tau_{nm}(\epsilon_a'', \lambda_a) + \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a'', \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_{b'}, \lambda_b) \right. \\ \left. \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_{b'}, \lambda_b) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_b)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_b)} \right] \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a'', \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_c, \lambda_c) \right] Q_{nm}^2 \quad (3.49)$$

donde se ha definido el cuadrado de las componentes de los momentos multipolares prolato esferoidales de orden n , Q_{nm}^2 , según la Ec. 2.69, y las funciones $\tau_{nm}(\epsilon, \lambda)$, según la Ec. 3.44. Las constantes dieléctricas relativas tienen la forma:

$$\epsilon_a'' = \epsilon_a' \left[1 + \frac{\epsilon_a'}{\epsilon_a} (1 - \epsilon_a) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_{b'}, \lambda_b) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_b)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_b)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_c, \lambda_c) \right]^{-1} \quad (3.50)$$

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + (1 - \epsilon_a) \tau_{nm}(\epsilon_{b'}, \lambda_b) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \right]^{-1} \quad (3.51)$$

$$\epsilon_a = \epsilon_1 / \epsilon_0 \quad (3.52)$$

$$\epsilon_b' = \epsilon_b \left[1 + (1 - \epsilon_b) \tau_{nm}(\epsilon_c, \lambda_c) \frac{P_n^m(\lambda_b)}{Q_n^m(\lambda_b)} \right]^{-1} \quad (3.53)$$

$$\epsilon_b = \epsilon_2 / \epsilon_1 \quad (3.54)$$

$$\epsilon_c = \epsilon_3 / \epsilon_2 \quad (3.55)$$

La verificación de estas soluciones se ha realizado tomando el caso límite en el cual los esferoides tienden a esferas y por fusión de dieléctricos vecinos. La expresión correspondiente para el potencial de reacción en el interior de la cavidad (Ec. IX.42), puede recuperarse fácilmente usando estos resultados y la Ec. 2.8.

19B) CASO OBLATO ESFEROIDAL.

Las soluciones de este problema poseen exactamente la misma forma matemática que el caso prolato correspondiente, con la única excepción que en todas las expresiones donde aparezca λ , debe reemplazarse por $i\lambda$.

20) ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y POTENCIAL DE REACCION DE UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA NO POLARIZABLE EN UNA CAVIDAD ESFEROIDAL RODEADA DE UN NUMERO ARBITRARIO (P) DE CAPAS DIELECTRICAS LOCALES CONFOCALES DE IGUAL SIMETRIA E INMERSA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /78/.

La Figura 17 muestra un corte esquemático del sistema bajo

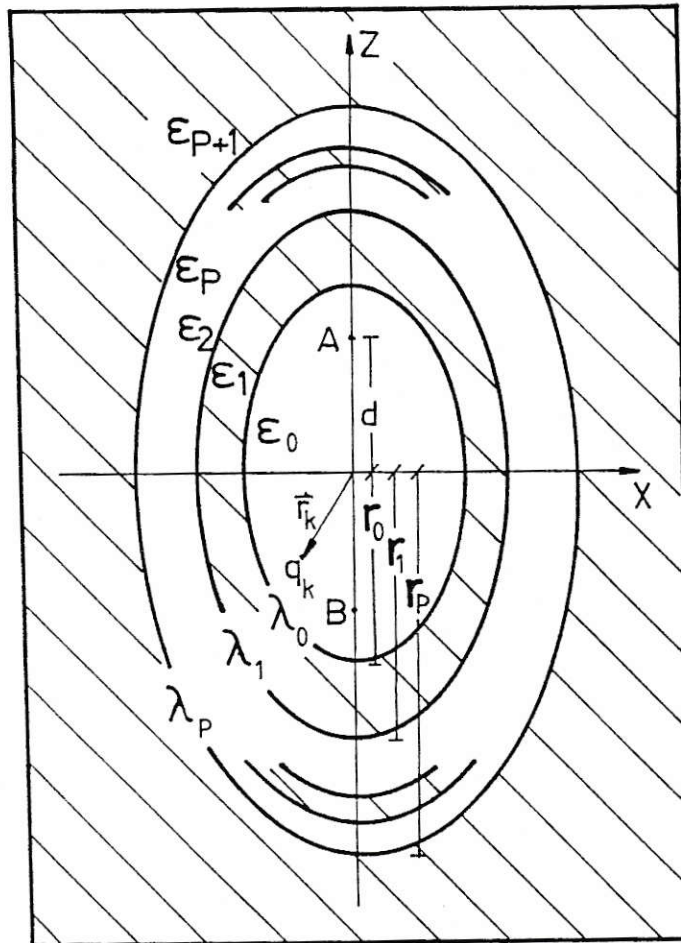


Figura 17. Corte esquemático de un soluto esférico inmerso en un solvente que considera un número arbitrario, p , de capas de solvatación y un dieléctrico continuo, con los parámetros que lo definen.

consideración. La distribución no polarizable de M cargas discretas, $\{q_k\}_{k=1,M}$, se halla situada dentro del elipsoide interno cuyos focos A y B se encuentran distanciados por $2d$ y con el sistema coordenado centrado entre ellos. Los efectos de los FDNL se modelan con una función escalonada de ϵ . Las constantes dieléctricas $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_p$ y ϵ_{p+1} caracterizan, respectivamente, las propiedades dieléctricas de los medios interno al externo. En este mismo orden, las superficies limítrofes confocales se denotan por $\lambda_a, \lambda_b, \dots, \lambda_{p-1}$ y λ_p y poseen, respectivamente, semiejes mayores r_1, r_2, \dots, r_{p-1} y r_p . Debe notarse que, con fines de generalización, se han cambiado las notaciones usadas para los semiejes mayores de los esferoides y que estos no deben ser confundidos con los radiovectores que describen la localización de las cargas, denotados por \vec{r}_k y \vec{r}_1 .

20A) CASO PROLATO ESFEROIDAL.

Para p capas dieléctricas prolato esferoidales, los casos estudiados ($p=0, 1$ y 2) permiten inducir la siguiente expresión general para el potencial de reacción en la cavidad:

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)}{d} \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^m \left[\frac{(n+m)!}{(n-m)!} \right]^2 \left[\tau_{nm}(\epsilon_0^{(p)}, \lambda_0) + \sum_{i=1}^p \tau_{nm}(\epsilon_i^{(p-i)}, \lambda_i) \frac{i}{j=1} \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_{i-j}^{(p-i+j)}, \lambda_{i-j}) \frac{P_n^m(\lambda_{i-j})}{Q_n^m(\lambda_{i-j})} \right] \right] *$$

$$\sum_{k=1}^M q_k P_n^m(\lambda_k) P_n^m(\mu_k) e^{-im\phi_k} \cdot P_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (3.56)$$

donde las funciones $\tau_{nm}(\epsilon, \lambda)$ se definen según la Ec. 3.44. Las razones de las permitividades dieléctricas relativas denotadas con superíndices entre paréntesis, tienen las siguientes formas:

$$\epsilon_x^{(0)} = \epsilon_{x+1} / \epsilon_x \quad (3.57)$$

$$\epsilon_x^{(1)} = \epsilon_x^{(0)} \left[1 + (1 - \epsilon_x^{(0)}) \tau_{nm}(\epsilon_{x+1}^{(p-x-1)}, \lambda_{x+1}) \frac{P_n^m(\lambda_x)}{Q_n^m(\lambda_x)} \right]^{-1} \quad (3.58)$$

$$\epsilon_x^{(y)} = \epsilon_x^{(y-1)} \left[1 + \frac{\epsilon_x^{(y-1)}}{\epsilon_x^{(0)}} (1 - \epsilon_x^{(0)}) \tau_{nm}(\epsilon_{x+y}^{(p-x-y)}, \lambda_{x+y}) \frac{P_n^m(\lambda_x)}{Q_n^m(\lambda_x)} \right]^{-1}$$

$$\prod_{j=1}^{y-1} \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_{x+y-j}^{(p-x-y+j)}, \lambda_{x+y-j}) \frac{P_n^m(\lambda_{x+y-j})}{Q_n^m(\lambda_{x+y-j})} \right]^{-1} \quad y > 1 \quad (3.59)$$

donde ϵ_x y ϵ_{x+1} representan las constantes dieléctricas que caracterizan las diferentes regiones y con x , un parámetro que puede tomar valores entre 0 y p .

Para el caso desprovisto de capas dieléctricas locales (el caso trivial con $p=0$), el segundo término de la derecha en la Ec. 3.59 debe excluirse.

Empleando las Ecs. 3.59 y 2.8 o bien, repitiendo el proceso inductivo, se obtiene para la energía libre de polarización la siguiente expresión:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tau_{nm}(\epsilon_0^{(p)}, \lambda_0) + \sum_{i=1}^p \tau_{nm}(\epsilon_i^{(p-i)}, \lambda_i) \frac{i}{\pi} \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_{i-j}^{(p-i+j)}, \lambda_{i-j}) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_{i-j})}{\dot{Q}_n^m(\lambda_{i-j})} \right] \right] Q_{nm}^2 \quad (3.60)$$

donde el cuadrado de las componentes de los multipolos prolato esferoidales permanentes, Q_{nm}^2 , se define en la Ec. 2.69.

La contribución unipolar ($n=0$) al potencial de reacción puede ser derivada de la Ec. 3.56 aplicando las Ecs. IV.8 a IV.11 del Apéndice IV. Se logra el siguiente resultado:

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) |_{n=0} = \frac{q}{2\epsilon_0 d} \sum_{i=0}^p \left[\frac{1 - \epsilon_i^{(p-i)}}{\epsilon_i^{(p-i)}} \right] \ln \left[\frac{\lambda_i + 1}{\lambda_i - 1} \right] \quad (3.61)$$

Al igual que en el caso multicapa esférico, se observa en el interior de la cavidad un potencial constante y un campo de reacción nulo. Este potencial también será denotado por v^R . Entonces, se cumplen como casos particulares de la expresión 2.8, las igualdades dadas por las Ecs. 3.41 y 3.42.

Las soluciones generales inducidas para p capas locales con esta simetría poseen exactamente la misma forma matemática que la situación prolata, con la única excepción que en todas las expresiones donde aparezca la variable λ , esta debe reemplazarse por $i\lambda$.

La expresión multicapa para el potencial de reacción en el interior de la cavidad puede ser inferida empleando estas consideraciones y la Ec. 2.8. En lo que respecta a las soluciones expandidas de orden n igual a cero, debe tenerse presente que en aquellas situaciones con simetría prolata donde aparezca la función $\ln((\lambda+1)/(\lambda-1))$, en el caso oblato debe reemplazarse por $\ln((i\lambda+1)/(\lambda i -1))$, o bien por $2\text{arccotg}\lambda$. Estos reemplazos ya poseen implícita la corrección que debe realizarse en este sistema coordenado por el uso de la expansión de Hobson, es decir, ya se ha multiplicado por el complejo i de modo de obtener soluciones reales.

La interacción unipolar con el dieléctrico escalonado puede visualizarse como un disco de carga homogéneo infinitamente delgado situado tangencialmente entre ambos focos, con carga total igual a la carga neta de la distribución interactuando electrostáticamente con las cargas de polarización virtuales

distribuidas homogéneamente sobre las superficies oblatas que limitan los dieléctricos.

21) CONTRIBUCIONES UNIPOLARES A LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y AL POTENCIAL DE REACCION PARA LOS CASOS ESFERICOS /75-77,80/.

La energía libre de Helmholtz de polarización, ΔA , puede ser expresada como una suma de contribuciones ΔA_n , provenientes de la interacción de los multipolos permanentes de orden n del soluto impolarizable con el medio, de acuerdo a:

$$\Delta A = \sum_{n=0}^{\infty} \Delta A_n \quad (3.62)$$

En esta sección se presentan las expresiones recuperadas para las contribuciones unipolares ΔA_0 , correspondientes a los distintos casos esféricos estudiados. En otras palabras, nos interesará el término que aparece como consecuencia de la polarización del medio debido a su interacción con la carga neta de la distribución, q . Adicionalmente, se ha demostrado que si se considera únicamente esta interacción, se cumple la Ec. 3.42 donde $v^R = \phi_R(\vec{0})|_{n=0}$ (ver Ec. 3.41), representa el potencial de reacción unipolar (es decir, el potencial con que retroactuaría el solvente sobre el soluto si su polarización fuese producida exclusivamente por q), retroactuando sobre la carga puntual q situada en el centro de la cavidad. La Ec. 3.42 proporciona una

ruta alternativa para la obtención de la contribución de orden cero al potencial de reacción en la cavidad, partiendo de la expresión para ΔA_0 . Un procedimiento equivalente, consiste en trabajar directamente con la expresión para el potencial de reacción en la cavidad, recuperando el término $n=0$.

Por motivos de generalización, redefiniremos los parámetros que describen el sistema en consideración, según la Fig. 14 y las definiciones dadas en la sección 20. De acuerdo a esta notación, el caso $p=0$ (es decir, sin considerar regiones dieléctricas locales), dado por la EB (Ec. 2.26), toma la forma:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{1}{r_0} \quad (3.63)$$

siendo ϵ_1 la constante dieléctrica del medio externo. El caso con una única capa dieléctrica de dimensiones finitas ($p=1$), es dado por:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{1}{r_0} + \frac{q^2}{2} \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \frac{1}{r_1} \quad (3.64)$$

siendo la constante dieléctrica de la región externa igual a ϵ_2 . Esta EBM escalonada se debe a Beveridge y Schnuelle /37/.

El caso de dos capas dieléctricas locales desarrollado en

el Apéndice V, conduce a la siguiente expresión (Ec. X.13) para ΔA_0 :

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{1}{r_0} + \frac{q^2}{2} \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \frac{1}{r_1} + \frac{q^2}{2} \left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \frac{1}{r_2} \quad (3.65)$$

representando ϵ_3 la constante dieléctrica del medio externo. Esta EBM escalonada fue propuesta por Abraham y col. /35/. Con estos antecedentes, el proceso inductivo es directo /75-77/, obteniéndose:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{1}{r_j} \quad (3.66)$$

donde ϵ_{p+1} representa la permitividad dieléctrica relativa del medio externo. Esta EBM permite la modelización de los FDNL en el solvente por la introducción de cualquier función escalonada de ϵ que se considere razonable y, como es lógico, permite recuperar cualquier EBM escalonada previa, incluyendo la EB.

Procediendo de manera análoga para v^R , o bien, usando directamente la Ec. 3.42, se induce para el caso general de p

capas dieléctricas locales la siguiente expresión /75-77/:

$$v^R = q \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{1}{r_j} \quad (3.67)$$

Por otra parte, definiendo las cargas de polarización, q_j^{pol} , como:

$$q_j^{pol} = \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] q \quad (3.68)$$

es posible reescribir la Ec. 3.67 como sigue:

$$v^R = \sum_{j=0}^p \frac{q_j^{pol}}{r_j} \quad (3.69)$$

La Ec. 3.69 permite visualizar físicamente esta contribución como el potencial en la cavidad debido a la creación de cargas de polarización virtuales, q_j^{pol} , las cuales se encontrarían homogéneamente distribuidas sobre cada superficie (r_j, θ, ϕ) , y que serían inducidas en el solvente en presencia de q . Este es el motivo físico por el cual el campo de reacción es nulo en el interior de la cavidad. Adicionalmente, las Ecs. 3.42 y 3.68 generan:

$$\Delta A_0 = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^p \frac{q q_j^{pol}}{r_j} \quad (3.70)$$

con lo cual es posible visualizar la energía libre de inserción como el producto de la interacción de la carga neta de la distribución (considerada puntual y centrada en la cavidad), con las cargas virtuales de polarización del solvente localizadas en las superficies divisorias.

Es interesante notar que la Ec. 3.66 puede ser reescrita en la siguiente forma /75-77/:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \sum_{j=0}^p \frac{\Delta \epsilon_j^{-1}}{r_j} \quad (3.71)$$

con la definición:

$$\Delta \epsilon_j^{-1} = \epsilon_{j+1}^{-1} - \epsilon_j^{-1} \quad (3.72)$$

o bien como:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2} \sum_{j=0}^p \frac{\Delta \epsilon_j}{\epsilon_j \epsilon_{j+1}} \frac{1}{r_j} \quad (3.73)$$

donde se ha definido:

$$\Delta \epsilon_j = \epsilon_{j+1} - \epsilon_j \quad (3.74)$$

La ventaja de esta formulación consiste en facilitar la visualización de la posibilidad de eliminar la función escalera, tomando el caso límite en el cual el sistema se halla rodeado de

infinitas capas dieléctricas, cada una de ellas de grosor infinitesimal. En este límite, se cumple $\Delta\epsilon_j^{-1} \rightarrow \delta\epsilon^{-1}(r)$, $\Delta\epsilon_j \rightarrow \delta\epsilon(r)$, $\epsilon_{j+1} \rightarrow \epsilon_j \rightarrow \epsilon(r)$, $\epsilon_j\epsilon_{j+1} \rightarrow \epsilon^2(r)$, y la sumatoria se transforma en una integral que suma contribuciones infinitesimales desde la superficie de la cavidad hasta el infinito. Con estas consideraciones, la Ec. 3.71 toma la forma /75-77,80/:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \int_{r=r_0}^{\infty} \frac{d\epsilon^{-1}(r)}{r} \quad (3.75)$$

De igual forma, la Ec. 3.73 puede ser expresada como:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2} \int_{r=r_0}^{\infty} \frac{d\epsilon(r)}{r\epsilon^2(r)} \quad (3.76)$$

Debido a que $d\epsilon^{-1} = -\epsilon^{-2}d\epsilon$, es posible verificar la equivalencia de las dos expresiones anteriores.

Procediendo de igual forma para la contribución unipolar al potencial de reacción en el límite de infinitas capas dieléctricas de grosor infinitesimal, se obtiene:

$$v^R = q \int_{r=r_0}^{\infty} \frac{d\epsilon^{-1}(r)}{r} = - q \int_{r=r_0}^{\infty} \frac{d\epsilon(r)}{r\epsilon^2(r)} \quad (3.77)$$

Las Ecs. 3.75, 3.76 y 3.77 permiten la predicción teórica de ΔA_0 y v^R para sistemas en los cuales la constante dieléctrica puede ser descrita razonablemente como una función continua del acercamiento al ión. Como se verá más adelante, estas expresiones incluyen como casos particulares las EBM y los v^R escalonados tratados en esta sección.

22) CONTRIBUCIONES UNIPOLARES A LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y AL POTENCIAL DE REACCION PARA LOS CASOS PROLATO ESFEROIDALES /75,76,78/.

Al igual que en el caso esférico, es posible descomponer ΔA en término de aportes ΔA_n debidos a los multipolos prolato esferoidales de orden n (Ec. 3.62). En la presente sección centraremos nuestra atención en los términos de interacción unipolar ΔA_0 , es decir, en las EBM escalonadas que dan cuenta de las desviaciones de la esfericidad de iones con simetría prolata aproximada. Estas EBM, a su vez, permiten recuperar esta contribución al potencial de reacción en la cavidad, v^R . Para esto, es posible utilizar la expresión general dada por la Ec. 2.8 o la 3.42. Sin embargo, el significado físico atribuido en estos sistemas a v^R , difiere del esférico. Aquí, v^R representa al

potencial de reacción unipolar retroactuando sobre la carga neta, q , la que se supone distribuida de manera lineal y uniforme como un hilo infinitamente delgado situado entre los focos de la cavidad.

Con miras a lograr una generalización, redefiniremos los parámetros que describen el sistema en consideración según la Figura 17 y las definiciones de la Sección 20. Utilizando la nueva notación, el caso trivial (que omite la participación de FDNL, pero que considera no esfericidad (Ec. 3.66 con $p=0$)), puede ser expresado como /25/:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{4d} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \ln \left[\frac{\lambda_0 + 1}{\lambda_0 - 1} \right] \quad (3.78)$$

siendo ϵ_1 , la constante dieléctrica del medio externo.

En el Apéndice XI, se muestra el procedimiento de recuperación de esta contribución para el caso que considera FDNL introduciendo una primera esfera de solvatación ($p=1$). La EBM resultante es /75,76,78/:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{4d} \left\{ \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \ln \left[\frac{\lambda_0 + 1}{\lambda_0 - 1} \right] + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \ln \left[\frac{\lambda_1 + 1}{\lambda_1 - 1} \right] \right\} \quad (3.79)$$

siendo ϵ_2 la constante dieléctrica del medio externo.

El caso $p=2$, también desarrollado en el Apéndice XI, tiene la forma /75,76,78/:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{4d} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \ln \left[\frac{\lambda_0 + 1}{\lambda_0 - 1} \right] + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \ln \left[\frac{\lambda_1 + 1}{\lambda_1 - 1} \right] + \left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \ln \left[\frac{\lambda_2 + 1}{\lambda_2 - 1} \right] \right] \quad (3.80)$$

Estas ecuaciones permiten inducir la siguiente expresión para ΔA_0 , con p capas dieléctricas locales:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{4d} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \ln \left[\frac{\lambda_j + 1}{\lambda_j - 1} \right] \quad (3.81)$$

y, con la Ec. 3.42 se obtiene para el potencial de reacción unipolar:

$$V^R = \frac{q}{2d} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \ln \left[\frac{\lambda_j + 1}{\lambda_j - 1} \right] \quad (3.82)$$

donde λ_j es la variable que describe la superficie prolato esferoidal que limita los dieléctricos j -ésimo y $(j+1)$ -ésimo, con constantes dieléctricas respectivas ϵ_j y ϵ_{j+1} y con la sumatoria en j corriendo sobre todas las regiones.

Notemos que la excentricidad del elipsoide, e_j , es:

$$e_j = \lambda_j^{-1} = d/r_j \quad (3.83)$$

donde r_j es su semieje mayor, magnitud que tiende al radio de la esfera cuando e_j tiende a cero. Una expresión alternativa para las excentricidades se presenta en la Ec. III.11. Expandiendo el logaritmo natural en serie de Taylor y usando la última relación:

$$\frac{1}{d} \ln \left[\frac{\lambda + 1}{\lambda - 1} \right] = \frac{2}{d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda^{-2t-1}}{2t+1} = \frac{2}{r} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{e^{2t}}{2t+1} = \frac{2}{r} \left[1 + \sum_{t=1}^{\infty} \frac{e^{2t}}{2t+1} \right] \quad (3.84)$$

Introduciendo la Ec. 3.84 en las Ecs. 3.81 y 3.82 genera:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{1}{r_j} + \frac{q^2}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{1}{r_j} \sum_{t=1}^{\infty} \frac{e_j^{2t}}{2t+1} \quad (3.85)$$

$$V^R = q \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{1}{r_j} + q \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{1}{r_j} \sum_{t=1}^{\infty} \frac{e_j^{2t}}{2t+1} \quad (3.86)$$

El caso esférico multicapa se logra cuando las excentricidades de todas las superficies se anulan, con lo cual desaparecen los segundos términos de la derecha en las Ecs. 3.85 y 3.86, recuperándose las Ecs. 3.66 y 3.67.

Es importante destacar que la serie empleada es convergente

y que el número de términos a considerar en cada caso dependerá del criterio de convergencia impuesto. Tomando el primer término j en las Ecs. 3.85 y 3.86, es decir, considerando el caso prolato esferoidal que omite la participación de FDNL ($p=0$), estas expresiones se reducen a:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2r_0} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] + \frac{q^2}{2r_0} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \sum_{t=1}^{\infty} \frac{e_0^{2t}}{2t+1} \quad (3.87)$$

$$V^R = \frac{q}{r_0} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] + \frac{q}{r_0} \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \sum_{t=1}^{\infty} \frac{e_0^{2t}}{2t+1} \quad (3.88)$$

que corresponden a los casos esféricos, más términos correctivos que dan cuenta de la no-esfericidad y que se anulan cuando el esferoide se transforma en una esfera (es decir, cuando e_0 tiende a cero). En este caso, la Ec. 3.87 se transforma en la EB.

Definiendo las cargas virtuales de polarización, q_j^{pol} , como en la Ec. 3.68, se obtienen las siguientes igualdades:

$$V^R = \sum_{j=0}^p \frac{q_j^{pol}}{2d} \cdot \ln \left[\frac{\lambda_j + 1}{\lambda_j - 1} \right] \quad (3.89)$$

$$\Delta A_0 = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^p q_j^{pol} \cdot \frac{q}{2d} \cdot \ln \left[\frac{\lambda_j + 1}{\lambda_j - 1} \right] \quad (3.90)$$

Reconociendo que el potencial Φ , generado sobre la

superficie λ por una línea uniforme de carga con carga total q y longitud $2d$ localizada entre sus focos, es:

$$\Phi(\lambda) = \frac{q}{2d} \ln \left[\frac{\lambda + 1}{\lambda - 1} \right] \quad (3.91)$$

hace posible interpretar la Ec. 3.90 como la energía de interacción entre la carga neta del sistema, distribuida lineal y uniformemente entre los focos, y las cargas aparentes de polarización localizadas en las superficies λ_j .

Las expresiones 3.81 y 3.82 permiten considerar el caso límite con infinitas capas dieléctricas de grosor infinitesimal en forma análoga al caso esférico. Procediendo así, se obtienen las expresiones siguientes /75,76,80/:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{4d} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \ln \left| \frac{\lambda + 1}{\lambda - 1} \right| d\epsilon^{-1}(\lambda) = - \frac{q^2}{4d} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \ln \left| \frac{\lambda + 1}{\lambda - 1} \right| \frac{d\epsilon(\lambda)}{\epsilon^2(\lambda)} \quad (3.92)$$

$$V^R = \frac{q}{2d} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \ln \left| \frac{\lambda + 1}{\lambda - 1} \right| d\epsilon^{-1}(\lambda) = - \frac{q}{2d} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \ln \left| \frac{\lambda + 1}{\lambda - 1} \right| \frac{d\epsilon(\lambda)}{\epsilon^2(\lambda)} \quad (3.93)$$

Con la finalidad de simplificar la integración, es

conveniente expandir la función logaritmica en serie de Taylor, procedimiento que, aplicado a la primera expresión de la Ec. 3.92, permite obtener /75,76,80/:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{1}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \lambda^{-2t-1} d\epsilon^{-1}(\lambda) \quad (3.94)$$

o, equivalentemente, para la expresión 3.92:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{1}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \frac{\lambda^{-2t-1}}{\epsilon^2(\lambda)} d\epsilon(\lambda) \quad (3.95)$$

y, para el potencial de reacción unipolar en la cavidad (Ec.3.93):

$$V^R = \frac{q}{d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{1}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \lambda^{-2t-1} d\epsilon^{-1}(\lambda) \quad (3.96)$$

o, su equivalente:

$$V^R = - \frac{q}{d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{1}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \frac{\lambda^{-2t-1}}{\epsilon^2(\lambda)} d\epsilon(\lambda) \quad (3.97)$$

Estas ecuaciones permiten la predicción de ΔA_0 (Ecuaciones de Born Modificadas) y V^R para iones con simetría prolato esferoidal aproximada, en los que pueda contarse con ecuaciones que describan de manera apropiada la variación de ϵ con λ ($\epsilon(\lambda)$), es decir, funciones que incluyan anisotropía prolato esferoidal para la constante dieléctrica con el acercamiento al ión.

Finalmente, consideremos la primera expresión de las Ecs. 3.94 y 3.96. Separando el primer término en t y usando la Ec. 3.83, estas pueden ser expresadas como:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \int_{r=r_0}^{\infty} \frac{d\epsilon^{-1}}{r} + \frac{q^2}{2d} \sum_{t=1}^{\infty} \frac{1}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \lambda^{-2t-1} d\epsilon^{-1}(\lambda) \quad (3.98)$$

$$V^R = q \int_{r=r_0}^{\infty} \frac{d\epsilon^{-1}}{r} + \frac{q}{d} \sum_{t=1}^{\infty} \frac{1}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \lambda^{-2t-1} d\epsilon^{-1}(\lambda) \quad (3.99)$$

En estas igualdades, el primer término de la derecha corresponde al caso esférico (Ecs. 3.75 y 3.77), ratificandose el rol correctivo de la no-esfericidad jugado por los términos $t \geq 1$.

23) CONTRIBUCIONES UNIPOLARES A LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y AL POTENCIAL DE REACCION PARA LOS CASOS OBLATO ESFEROIDALES /75,76/.

Consideremos el término de orden cero, ΔA_0 , en la expansión de la Ec. 3.62 para las soluciones con esta simetría.

El caso de una cavidad oblata inserta en un único dieléctrico continuo, está dado en la Ec. 2.85. Los casos escalonados, con una y dos regiones dieléctricas finitas, están dados por las Ecs. XI.19 ($p=1$) y XI.21 ($p=2$). Estas expresiones, junto a la tendencia observada en los casos esférico y prolato, son suficientes para inducir la siguiente EBM oblata para un disco de carga infinitamente delgado centrado entre los focos de la cavidad y rodeado de p capas dieléctricas locales confocales inmersas en un continuo infinito:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_j \quad (3.100)$$

Considerando las Ecs. IV.13 y IV.14, esta nueva EBM escalonada puede reescribirse como:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t \lambda_j^{-2t-1}}{2t+1} \quad (3.101)$$

El potencial de reacción unipolar en la cavidad puede ser inducido o derivado, resultando:

$$V^R = \frac{q}{d} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_j \quad (3.102)$$

$$V^R = \frac{q}{d} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t \lambda_j^{-2t-1}}{2t+1} \quad (3.103)$$

Tomando el caso límite, de infinitas capas dieléctricas de grosor infinitesimal, permite encontrar:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \operatorname{arccotg} \lambda d\epsilon^{-1}(\lambda) = - \frac{q^2}{2d} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \frac{\operatorname{arccotg} \lambda}{\epsilon^2(\lambda)} d\epsilon(\lambda) \quad (3.104)$$

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \lambda^{-2t-1} d\epsilon^{-1}(\lambda) \quad (3.105)$$

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \frac{\lambda^{-2t-1}}{\epsilon^2(\lambda)} d\epsilon(\lambda) \quad (3.106)$$

Las expresiones correspondientes para el potencial de reacción unipolar en el interior de la cavidad son:

$$V^R = \frac{q}{d} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \operatorname{arccotg} \lambda d\epsilon^{-1}(\lambda) = - \frac{q}{d} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \frac{\operatorname{arccotg} \lambda}{\epsilon^2(\lambda)} d\epsilon(\lambda) \quad (3.107)$$

$$v^R = \frac{q}{d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \lambda^{-2t-1} d\epsilon^{-1}(\lambda) \quad (3.108)$$

$$v^R = \frac{q}{d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^{t+1}}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \frac{\lambda^{-2t-1}}{\epsilon^2(\lambda)} d\epsilon(\lambda) \quad (3.109)$$

Si reordenamos las Ecs. 3.106 y 3.109, usando la Ec. 3.83, ellas toman la forma siguiente:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \int_{r=r_0}^{\infty} \frac{d\epsilon^{-1}}{r} + \frac{q^2}{2d} \sum_{t=1}^{\infty} \frac{(-1)^t}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \lambda^{-2t-1} d\epsilon^{-1}(\lambda) \quad (3.110)$$

$$v^R = q \int_{r=r_0}^{\infty} \frac{d\epsilon^{-1}}{r} + \frac{q}{d} \sum_{t=1}^{\infty} \frac{(-1)^t}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \lambda^{-2t-1} d\epsilon^{-1}(\lambda) \quad (3.111)$$

De igual manera que el caso prolato, estas expresiones muestran una apropiada convergencia al caso esférico a medida que se reduce la distancia interfocal.

Es importante destacar que el conjunto de expresiones integrales de esta sección, junto a las de los caso prolato y esférico, pueden ser consideradas como las ecuaciones

fundamentales de la parte clásica de esta Tesis. Ellas serán retomadas en lo que sigue.

24) DESARROLLO DE EBM CON SIMETRIA ESFERICA QUE INCORPORAN FDNL CON VARIACIONES CONTINUAS DE LA CONSTANTE DIELECTRICA.

La Ec. 3.75, junto a sus símiles esferoidales (Ecs. 3.92, 3.94, 3.104, 3.105 y 3.106), constituyen las ecuaciones más interesantes de la parte clásica, tanto en lo referente a aspectos conceptuales como en sus consecuencias prácticas. Con respecto a lo último, y a grandes rasgos, podemos afirmar que nos presentan una nueva y muy simple metodología para la construcción de EBM /75,77,80,81/. Para ello, se requiere la incorporación de cualquier ecuación que proponga algún comportamiento de la constante dieléctrica con el acercamiento al ión, es decir, que intente describir FDNL.

En la presente sección, se muestran los resultados de su aplicación, considerando a modo de ejemplos algunas respuestas dieléctricas del medio. Dado que nuestro interés radica en mostrar algunas de las potencialidades de nuestra Ec. 3.75, en esta sección hemos considerado a modo de ejemplos, una serie de dependencias $\epsilon(r)$ de naturaleza fenomenológica /80,81,43,84,42/. Estas han sido seleccionadas ya que permiten una integración analítica, lo cual no es en absoluto excluyente del uso de métodos de integración numérica para funciones mas complicadas.

Cae fuera de los objetivos de la presente Tesis el estudio de bondades y defectos de dichas funciones y de las EBM que ellas generan, aún cuando llevamos un estudio relativamente avanzado a este respecto. Los desarrollos matemáticos correspondientes se presentan en el Anexo XII. Para la discusión correspondiente, asumiremos que siempre las funciones de ϵ con el acercamiento al ión son integrables con la Ec. 3.75.

Comencemos considerando que, si nos interesa estudiar el efecto de los FDNL sobre la solvatación iónica de una forma físicamente realista, el primer paso consiste en excluir las EBM que consideran funciones escalonadas englobadas en la Ec. 3.66. La presente afirmación no excluye la posibilidad de que estas últimas, aplicadas inteligentemente, puedan proporcionar mejores aproximaciones numéricas a datos empíricos que las EBM que veremos aquí.

Considerando únicamente variaciones continuas $\epsilon(r)$, la aproximación más simple consiste en considerar un incremento lineal de ϵ con el alejamiento al ión /80,81/. Como primera condición de borde, podemos suponer que en la superficie del ión de radio r_0 , se cumple $\epsilon(r_0)=1$. Adicionalmente, como no es posible un incremento ilimitado, debemos exigir que a una cierta distancia del ión, r_1 , el valor de la constante dieléctrica se

iguale al valor macroscópico del solvente puro, ϵ_B . Fuera de esta región, ϵ debe mostrar constancia. Esta situación se grafica en la Figura 18, y puede ser expresada matemáticamente como:

$$\epsilon(r) = \left[\frac{\epsilon_B - 1}{r_1 - r_0} \right] r + \left[1 - \frac{r_0(\epsilon_B - 1)}{r_1 - r_0} \right] \quad r_0 \leq r \leq r_1 \quad (3.112a)$$

$$\epsilon(r) = \epsilon_B \quad r_1 < r < \infty \quad (3.112b)$$

La incorporación de esta expresión a la Ec. 3.75 conduce a la obtención de la siguiente EBM /80,81/ (Ec. XII.10):

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2} \left[\frac{\epsilon_B - 1}{r_0 \epsilon_B - r_1} \right] \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} + \frac{r_0 - r_1}{r_0 \epsilon_B - r_1} \ln \left[\frac{r_0}{r_1} \epsilon_B \right] \right] \quad (3.113)$$

Si bien, en la práctica esta ecuación es de escaso interés, desde el punto de vista teórico posee la virtud de permitir acotar los posibles valores de la contribución unipolar a la energía de inserción de iones esféricos. Esta afirmación surge de la observación de que en la Ec. 3.75, las contribuciones se maximizan en aquellas regiones donde la variación de ϵ^{-1} es máxima junto a un r mínimo, y se minimizan a grandes distancias y cuando ϵ^{-1} prácticamente no varía.

Por ello, consideremos el caso límite en el cual r_1 tiende a infinito en la Ec. 3.113. Su resultado es:

$$\lim_{r_1 \rightarrow \infty} \Delta A_0 = \frac{q^2}{2} (\epsilon_B - 1) \lim_{r_1 \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{r_1} * \ln \left[\frac{r_0}{r_1} \epsilon_B \right] \right] = 0 \quad (3.114)$$

Desde la figura 18 es claro que esta tendencia corresponde a una situación límite de constante dieléctrica unitaria en todo el espacio. Es coherente concluir que en el vacío no hay contribuciones a la energía libre de solvatación. Una segunda interpretación afirma que si la saturación dieléctrica es infinita y, por lo tanto, el alineamiento antiparalelo de los dipolos del solvente en el campo del soluto es perfecto, no existe una contribución neta a ΔA_0 . Si bien esta última situación, donde un solo ión es capaz de saturar completamente todo el solvente, a simple vista no parece físicamente razonable, una situación parecida sí puede darse en la primera esfera de solvatación de iones pequeños altamente cargados, en cristales líquidos sometidos a un campo externo, o en materiales ferroeléctricos (en analogía al ferromagnetismo; se presenta en materiales como el titanato de bario dopado con titanato de estroncio, cuya constante dieléctrica supera el valor de 2100).

La situación inversa puede ser obtenida incrementando la pendiente de la Ec. 3.112, hasta el caso límite en el que r_1 tiende a r_0 , despreciándose los FDNL (Fig. 6):

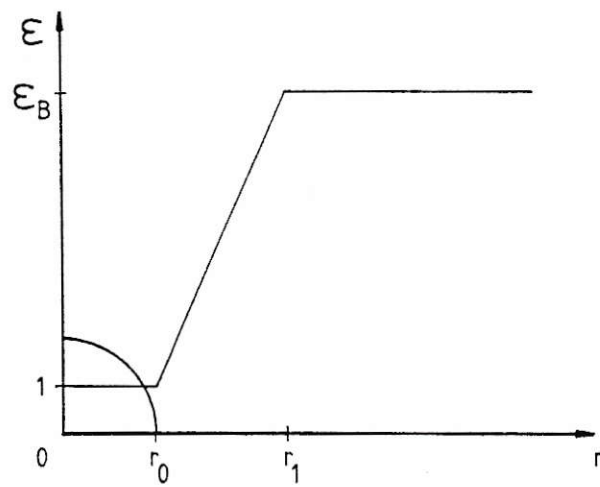


Figura 18. Modelo que considera un crecimiento lineal de la constante dieléctrica en la primera esfera de solvatación, con el sistema inmerso en un dieléctrico continuo.

$$\lim_{r_1 \rightarrow r_0} \Delta A_0 = - \frac{q^2}{2r_0} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right] \quad (3.115)$$

Se recupera la EB como era de esperar.

Una expresión fenomenológica algo más realista de $\epsilon(r)$ fue propuesta por Block y Walker /43/. Esta ecuación, denominada de Saturación Exponencial Inversa es:

$$\epsilon(r) = \epsilon_B \exp((- \ln \epsilon_B) (r_0/r)) = \epsilon_B^{1-r_0/r} \quad (3.116)$$

Su integración con la Ec. 3.75 permite hallar (Ec. XII.53) /75,76/:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2r_0} \left[1 - \frac{1}{\ln \epsilon_B} + \frac{1}{\epsilon_B \ln \epsilon_B} \right] \quad (3.117)$$

Esta EBM puede ser reconocida como la ecuación de Abe /41,36/ quien la derivó siguiendo el procedimiento dado por Slater y Frank /82,83/, considerando una carga puntual centrada en una esfera vacía inmersa en un dieléctrico descrito por la ecuación de saturación exponencial inversa.

La ecuación de Saturación Ión Dipolo /84,85/ es:

$$\epsilon(r) = 1 + (\epsilon_B - 1) (1 - (r_0/r)^4) \quad (3.118)$$

La integración de esta ecuación, produce la siguiente nueva EBM (Ec. XII.25) /80/:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2r_0 \epsilon_B} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right]^{-1/4} \left[\left[\epsilon_B \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right]^{1/4} - \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right]^{1/4} - \frac{1}{2} \operatorname{arctgh} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right]^{1/4} \right] \right] \quad (3.119)$$

Con fines comparativos, es conveniente expresar esta EBM como (Ec. XII.30):

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2r_0} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right] + \frac{q^2}{2r_0 \epsilon_B} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1-1/\epsilon_B)^k}{4k+1} \quad (3.120)$$

Es posible observar que el término de orden cero ($k=0$) corresponde a la EB (Ec. 2.26), motivo por el cual las contribuciones positivas con $k \geq 1$ pueden ser interpretadas como correcciones a la EB debidas a la existencia de FDNL.

La ecuación de Medio Difuso /42,44/, es:

$$\epsilon(r) = 1 + (\epsilon_B - 1) \left(1 - (r_0/r)^3 \right) \quad (3.121)$$

la que, incorporada a la Ec. 3.75, nos proporciona una segunda nueva EBM (Ec. XII.38):

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2r_0} \frac{(1-1/\epsilon_B)^{-1/3}}{\epsilon_B} \left[\left[\epsilon_B (1-1/\epsilon_B)^{1/3} + \right. \right.$$

$$\frac{\sqrt{3}}{3} \operatorname{arctg} \left[\frac{2(1-1/\epsilon_B)^{1/3} + 1}{-\sqrt{3}} \right] + \frac{1}{3} \ln \left| \frac{(1-1/\epsilon_B)^{1/3} - 1}{((1-1/\epsilon_B)^{2/3} + (1-1/B)^{1/3} + 1)^{1/2}} \right| \quad (3.122)$$

Esta EBM puede ser reescrita de modo equivalente como:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2r_0} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right] + \frac{q^2}{2r_0 \epsilon_B} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - 1/\epsilon_B)^k}{3k + 1} \quad (3.123)$$

Al igual que en el caso anterior, el término $k=0$ corresponde a la EB y, aquellos con $k \geq 1$, a correcciones positivas debidas a la saturación dieléctrica en las cercanías del ión.

La ecuación de Medio Denso es /42,44/:

$$\epsilon(r) = \frac{1 + 2 \left[\frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2} \right] \left[1 - \left[\frac{r_0}{r} \right]^3 \right]}{1 - \left[\frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2} \right] \left[1 - \left[\frac{r_0}{r} \right]^3 \right]} \quad (3.124)$$

Después de ser introducida en la Ec. 3.75, nos proporciona una tercera nueva EBM (Ec. XII.48):

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{4r_0} \left[(2/3) \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right] \right]^{-1/3} \left[\frac{\epsilon_B}{\epsilon_B + 2} \right] \left[\frac{3\epsilon_B}{\epsilon_B + 2} \{ (2/3) (1-1/\epsilon_B) \}^{1/3} \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{3}}{3} \operatorname{arctg} \left[\frac{2 \{ (2/3) (1-1/\epsilon_B) \}^{1/3} - 1}{-\sqrt{3}} \right] \right] +$$

$$\frac{1}{3} \ln \left| \frac{\{(2/3)(1-1/\epsilon_B)\}^{1/3} - 1}{[\{(2/3)(1-1/\epsilon_B)\}^{2/3} + \{(2/3)(1-1/B)\}^{1/3+1}]^{1/2}} \right| \quad (3.125)$$

Esta EBM, expresada como una serie infinita queda como:

$$\Delta A_0 = - \frac{3q^2}{4r_0} \left[1 - \left[\frac{\epsilon_B + 2}{3\epsilon_B} \right] \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\{(2/3)(1 - 1/\epsilon_B)\}^k}{3k + 1} \right] \quad (3.126)$$

El término $k=0$ es la EB y los con $k \geq 1$ son factores correctivos positivos producto de la existencia de FDNL.

25) DESARROLLO DE NUEVAS ECUACIONES DE BORN MODIFICADAS CON SIMETRIA PROLATO ESFEROIDAL, EBMPE, QUE INCORPORAN FDNL MEDIANTE VARIACIONES CONTINUAS DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA.

La expresión fundamental en esta sección es la Ec. 3.94 /78,80,81/. Al igual que en el caso esférico, esta fórmula proporciona un punto de partida simple para el desarrollo de EBM que consideren los FDNL por la incorporación de ecuaciones que describan el comportamiento de la permitividad dieléctrica con el acercamiento al ión. Además, estas poseen la particularidad de permitir incluir la no esfericidad existente en ciertos iones moleculares. Hasta la fecha, la única EBM en la literatura que considera simultáneamente estos dos aspectos, fue propuesta por nosotros /75/. El principal obstáculo es la inexistencia de

ecuaciones que den cuenta de la anisotropía esferoidal de ϵ con el acercamiento al ión, $\epsilon(\lambda)$. En este trabajo, y como primera aproximación a la solución de este problema, proponemos cambiar la simetría radial de las funciones $\epsilon(r)$ existentes, por una simetría prolata u oblata, simplemente cambiando la variable r por la variable λ . Si las expresiones $\epsilon(r)$ son físicamente bien comportadas, debe cumplirse que este cambio mantenga válidas sus condiciones de borde es decir: (a) cuando $\lambda = \lambda_0$, $\epsilon=1$ y, (b) en el límite, cuando λ tiende a infinito, ϵ tiende a ϵ_B . A estas restricciones debemos añadir la exigencia de: (c) una apropiada convergencia a la respectiva ecuación esférica cuando la excentricidad del elipsoide se anule /75/. Al igual que en la sección anterior, usaremos como ejemplos las mismas expresiones fenomenológicas vistas, sin importarnos por el momento, una evaluación de sus bondades y defectos. Por ejemplo, la ecuación de Block y Walker /43/ queda con este cambio como:

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon_B \exp\{-(\ln \epsilon_B) (\lambda_0/\lambda)\} = \epsilon_B^{1-\lambda_0/\lambda} \quad (3.127)$$

Es fácil comprobar que la Ec. 3.127 cumple con las condiciones recién expuestas, al igual que todas las funciones que usaremos aquí. Su incorporación a la Ec. 3.94, y posterior integración, produce la expresión (Apéndice XIII, Ec. XIII.18):

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(2t)!}{(\lambda_0 \ln \epsilon_B)^{2t+1}} \left[\frac{1}{\epsilon_B} - \sum_{k=0}^{2t+1} \frac{(-1)^k}{k!} (\ln \epsilon_B)^k \right] \quad (3.128)$$

Esta EBMPE, recientemente publicada /75/, puede ser reescrita en función de la excentricidad de la cavidad (Ec. 3.83), transformándose en:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2r_0} \left[1 - \frac{1}{\ln \epsilon_B} + \frac{1}{\epsilon_B \ln \epsilon_B} \right]$$

$$- \frac{q^2}{2d} \sum_{t=1}^{\infty} \frac{(2t)! e_0^{2t}}{(\ln \epsilon_B)^{2t+1}} \left[\frac{1}{\epsilon_B} - \sum_{k=0}^{2t+1} \frac{(-1)^{k+1}}{k!} (\ln \epsilon_B)^k \right] \quad (3.129)$$

En el límite, cuando el esferoide tiende a una esfera, sólo permanece no nulo el término $t=0$, que es la conocida EBM de Abe (Ec. 3.117) /41/.

La ecuación de saturación ión dipolo /84,85/ (Ec. 3.118) con simetría esferoidal es:

$$\epsilon(\lambda) = 1 + (\epsilon_B - 1) (1 - (\lambda_0/\lambda)^4) \quad (3.130)$$

Inserta en la Ec. 3.94 ella produce la siguiente nueva EBMPE (Ec. XIII.27):

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \left[1 - \frac{(2t+1)}{\epsilon_B} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(1-1/\epsilon_B)^k}{4k+2t+1} \right] \quad (3.131)$$

Expresando la Ec. 3.131 en función de la excentricidad (Ec. 3.82), el término $t=0$ se reduce a la correspondiente EBM esférica (Ec. 3.120), y el término $t=k=0$ a la EB.

La ecuación de Medio Difuso /42,44/ (Ec. 3.121), con simetría esferoidal, queda como:

$$\epsilon(\lambda) = 1 + (\epsilon_B - 1)(\lambda_0/\lambda)^3 \quad (3.132)$$

Esta, después de ser empleada con la Ec. 3.94, produce la siguiente nueva EBMPE (Ec. XIII.36):

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \left[1 - \frac{(2t+1)}{\epsilon_B} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(1 - 1/\epsilon_B)^k}{3k+2t+1} \right] \quad (3.133)$$

El término $t=0$ de esta ecuación se reduce al caso esférico de la Ec. 3.123, y el término $t=k=0$ a la EB.

La ecuación de Medio Denso /42,44/ (Ec.3.124) con simetría esferoidal posee la forma:

$$\epsilon(\lambda) = \frac{1 + 2 \left[\frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2} \right] \left[1 - \left[\frac{\lambda_0}{\lambda} \right]^3 \right]}{1 - \left[\frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2} \right] \left[1 - \left[\frac{\lambda_0}{\lambda} \right]^3 \right]} \quad (3.134)$$

Las Ecs. 3.94 y 3.134 generan la nueva EBMPE (Ec. XIII.42):

$$\Delta A_0 = - \frac{3q^2}{4d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \left[1 - (2t+1) \left[\frac{\epsilon_B + 2}{3\epsilon_B} \right] \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\{(2/3)(1 - 1/\epsilon_B)\}^k}{3k + 2t + 1} \right] \quad (3.135)$$

El término $t=0$ se reduce a la EBM esférica correspondiente (Ec. 3.126), y el término $t=k=0$ a la EB (Ec. 2.26).

26) DESARROLLO DE NUEVAS ECUACIONES DE BORN MODIFICADAS CON SIMETRIA OBLATO ESFEROIDAL, EBM OE, QUE INCORPORAN FDNL MEDIANTE VARIACIONES CONTINUAS DE LA CONSTANTE DIELECTRICA.

La ecuación de partida para el desarrollo de EBM oblato esferoidales, EBM OE, es la Ec. 3.105.

Al igual que en los casos esférico y prolato esferoidal, se requiere contar con expresiones analíticas que propongan algún comportamiento de ϵ con el acercamiento al ión, $\epsilon(\lambda)$. Dado que no poseemos antecedentes sobre la existencia de funciones de esta naturaleza, en la sección 25 hemos propuesto una primera aproximación a su solución, aplicable a ambas simetrías esferoidales. De allí se desprende que, exceptuando la definición de λ , la forma matemática de las ecuaciones $\epsilon(\lambda)$ oblatas no difiere de las prolatas. Por otra parte, comparando las Ecs. 3.105 y 3.94, es posible notar que estas sólo difieren en un factor $(-1)^t$, el cual no afecta el procedimiento de integración.

Consecuentemente, las soluciones esferoidales también difieren sólo en este factor.

Las EBMOE que presentaremos aquí son las primeras en su tipo. Ellas permiten considerar la existencia de los FDNL y las desviaciones de la simetría esférica hacia la oblata que presentan algunos iones moleculares. El término $t=0$ se reduce apropiadamente a la EBM esférica correspondiente por lo cual, los de orden superior ($t \geq 1$), constituyen correcciones a la no esfericidad. Además, el término $t=k=0$ se reduce a la EB (Ec. 2.26). Consideraremos como ejemplos, las descripciones dadas por las Ecs. 3.127, 3.130, 3.132 y 3.134. Encontramos, respectivamente, las siguientes nuevas EBMOE:

A) EBMOE DE SATURACION EXPONENCIAL INVERSA:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t (2t)!}{(\lambda_0 \ln \epsilon_B)^{2t+1}} \left[\frac{1}{\epsilon_B} - \sum_{k=0}^{2t+1} \frac{(-1)^k}{k!} (\ln \epsilon_B)^k \right] \quad (3.136)$$

B) EBMOE DE SATURACION ION DIPOLO:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t \lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \left[1 - \frac{(2t+1)}{\epsilon_B} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(1-1/\epsilon_B)^k}{4k+2t+1} \right] \quad (3.137)$$

C) EBMOE DE MEDIO DIFUSO:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t \lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \left[1 - \frac{(2t+1)}{\epsilon_B} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(1-1/\epsilon_B)^k}{3k+2t+1} \right] \quad (3.138)$$

D) EBMOE DE MEDIO DENSO:

$$\Delta A_0 = - \frac{3q^2}{4d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t \lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \left[1 - (2t+1) \left[\frac{\epsilon_B + 2}{3\epsilon_B} \right] \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\{(2/3)(1 - 1/\epsilon_B)\}^k}{3k + 2t + 1} \right]$$

(3.139)

27) RELACIONES TERMODINAMICAS PARA LA SOLVATACION IONICA.

En esta sección, presentamos expresiones que permiten evaluar las contribuciones electrostáticas a la termodinámica de solvatación iónica. Sólo hemos considerado aquellas funciones de estado más usuales para la solvatación en condiciones isobáricas e isotérmicas. Partiendo de ellas, es posible derivar las que hemos omitido, en iguales o distintas condiciones (por ejemplo para un proceso de solvatación isotérmico e isocórico) /65/.

Su derivación se basa en las relaciones termodinámicas generales presentadas en el Apéndice II. Se ha supuesto que se cuenta con información que relacione la constante dieléctrica con variaciones en la temperatura absoluta T, presión P, o volumen V. Se ha considerado únicamente el caso multicapa, desde donde pueden derivarse los casos inferiores. Se ha empleado la notación de la Fig. 17, cuyos parámetros se definen en la sección 20. Por generalidad y simplicidad matemática, se han mantenido las derivadas de ϵ_0 . Sin embargo, debe recordarse que en aplicaciones prácticas, su valor es siempre la unidad y que, en general, la

permitividad dieléctrica de la primera esfera de solvatación es bastante insensible a variaciones moderadas de temperatura y, aún más, a variaciones de presión o volumen. Del análisis presentado en el Apéndice II, se desprende que los correspondientes cambios normales de exceso se obtienen evaluando estas expresiones a la presión normal de una atmósfera. Expresamos nuestros resultados como magnitudes molares parciales, siendo trivial su conversión a magnitudes molales parciales.

27A) IONES ESFERICOS:

En un proceso de solvatación isotérmico e isobárico (condiciones que se denotan como subíndices en las funciones de estado), el potencial químico, μ , cambia de acuerdo a:

$$\Delta \mu_{T,P} = \frac{q^2 N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{1}{r_j} \quad (3.140)$$

En la Ec. 3.140, N_0 representa el número de Avogadro, mientras que los demás parámetros poseen el significado usual.

El cambio entrópico molar parcial $\Delta \bar{S}$, se obtiene usando las Ecs. II.22 y 3.140 y puede escribirse como:

$$T \Delta \bar{S}_{T,P} = \frac{q^2 N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta \ln T} \right]_P - \frac{1}{\epsilon_j} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta \ln T} \right]_P \right] \frac{1}{r_j} \quad (3.141)$$

La variación entálpica molar parcial se obtiene de manera

directa como:

$$\Delta \bar{H}_{T,P} = \frac{q^2 N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left[\left[1 + \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta \ln T} \right]_P \right] \frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \left[1 + \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta \ln T} \right]_P \right] \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{1}{r_j} \quad (3.142)$$

La Ec. II.24 nos proporciona para los volúmenes molares parciales del soluto, la expresión siguiente:

$$\Delta \bar{V}_{T,P} = - \frac{q^2 N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta P} \right]_T - \frac{1}{\epsilon_j} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta P} \right]_T \right] \frac{1}{r_j} \quad (3.143)$$

La Ec. II.25 permite hallar para la energía interna molar parcial de exceso, la relación:

$$\Delta \bar{U}_{T,P} = \frac{q^2 N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} \left[1 + \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta \ln P} \right]_T + \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta \ln T} \right]_P \right] - \frac{1}{\epsilon_j} \left[1 + \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta \ln P} \right]_T + \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta \ln T} \right]_P \right] \right] \frac{1}{r_j} \quad (3.144)$$

El cambio en las capacidades caloríficas a presión constante molares parciales (Ec. II.27), esta dado por:

$$\Delta \bar{C}_P = \frac{q^2 N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left[\left[\left[\frac{\delta^2 \ln \epsilon_{j+1}}{\delta T^2} \right]_P - \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta T} \right]_P^2 \right] \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \right]$$

$$\left[\left[\frac{\delta^2 \ln \epsilon_j}{\delta T^2} \right]_P - \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta T} \right]_P^2 \right] \frac{1}{\epsilon_j} \frac{1}{r_j} \quad (3.145)$$

Una situación de interés se logra tomando el caso $p=0$ para el cambio entálpico en la Ec. 3.142, lo que da:

$$\Delta H = - \frac{q^2}{2r_0} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} - \frac{T}{\epsilon_B} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_B}{\delta T} \right]_P \right] \quad (3.146)$$

Esta es la conocida ecuación de Born-Bjerrum /86/, donde la constante dieléctrica del solvente puro se ha denotado por ϵ_B y la cavidad se encuentra vacía ($\epsilon_0=1$). Análogamente, recuperando el caso que no considera dieléctricos locales para la entropía de exceso (Ec. 3.141), se obtiene la Ec.2 de la Ref. 15. En el caso $p=1$ y 2, se obtienen las expresiones de Abraham y col. /35/.

En algunas aplicaciones puede ser necesario considerar, de manera adicional, efectos de temperatura y/o presión sobre el volumen de la cavidad (debe notarse que hasta ahora, implícitamente se ha considerado constante). Considerando este efecto por cambios en la temperatura, la Ec. II.35 nos proporciona la siguiente expresión para el potencial químico:

$$\left[\frac{\delta \Delta \mu_{T,P}}{\delta T} \right]_P = \frac{q^2 N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta T} \right]_P - \frac{1}{\epsilon_j} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta T} \right]_P \right] \frac{1}{r_j}$$

$$- \frac{q^2 N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{\alpha_j}{r_j} \quad (3.147)$$

donde α_j representa el coeficiente de dilatación cúbica del dieléctrico j .

Análogamente, para cambios en el volumen de la cavidad producto de variaciones en la presión, según la Ec. II.36 el potencial químico cambia de acuerdo a:

$$\left[\frac{\delta \Delta \mu_{T,P}}{\delta P} \right] = - \frac{q^2 N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left\{ \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta P} \right]_T - \frac{1}{\epsilon_j} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta P} \right]_P \right\} \frac{1}{r_j} - \frac{q^2 N_0}{6} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{K_j}{r_j} \quad (3.148)$$

donde el coeficiente K_j representa al coeficiente de compresibilidad isotérmica del dieléctrico j .

27B) IONES ESFEROIDALES:

El potencial químico de exceso a temperatura y presión constante para iones moleculares que poseen simetría prolata aproximada, cambia de acuerdo a:

$$\Delta \mu_{T,P} = \frac{q^2 N_0}{2d} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \ln \left[\frac{\lambda_j + 1}{\lambda_j - 1} \right] \quad (3.149)$$

Expandiendo la función logarítmica (Ecs. 3.81 y 3.83), se obtiene la expresión equivalente:

$$\Delta \mu_{T,P} = \frac{q^2 N_0}{2d} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_j^{-2t-1}}{2t+1} \quad (3.150)$$

Los análogos oblato esferoidales son:

$$\Delta \mu_{T,P} = \frac{q^2 N_0}{2d} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_j \quad (3.151)$$

$$\Delta \mu_{T,P} = \frac{q^2 N_0}{2d} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t \lambda_j^{-2t-1}}{2t+1} \quad (3.152)$$

Todas las demás funciones termodinámicas de exceso pueden ser derivadas del potencial químico, de manera similar al caso anterior, usando las relaciones generales proporcionadas en el Apéndice II. Si se requiere considerar la influencia de la temperatura y/o presión sobre el volumen de la cavidad, pueden utilizarse las Ecs. II.35 y/o II.36. Para ello debe tenerse en cuenta que el volumen, v , de un esferoide prolato u oblato es:

$$v = \frac{4\pi d^3}{3} \frac{1 - e^2}{e^3} = \frac{4}{3} \cdot \pi abc \quad (3.153)$$

siendo d su distancia interfocal media, e su excentricidad (Ecs. III.7 y III.11) y a , b , c sus semiejes respectivos. Alternativamente, este puede ser deducido desde la densidad ρ , y la masa molar M , del soluto en fase condensada, usando /87/:

$$v = M / (N_0 \rho) \quad (3.154)$$

28) CONTRIBUCIONES DIPOLARES A LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y AL POTENCIAL DE REACCION PARA LOS CASOS ESFERICOS.

Nuevamente consideremos la energía libre de Helmholtz de polarización ΔA , expresada como una suma infinita de contribuciones ΔA_n , provenientes de la interacción de los multipolos permanentes de orden n del soluto impolarizable con el medio, de acuerdo a la Ec. 3.62.

En esta sección, nos interesará recuperar para los casos esféricos más simples, el término de interacción dipolar ΔA_1 . Esta contribución aparece como consecuencia de la polarización del medio debido a su interacción con el momento dipolar permanente de la distribución reducido a un dipolo ideal, $\vec{\mu}$, centrado en la cavidad y cuya magnitud será denotada por μ .

El trabajo algebraico tendiente a la recuperación de estos términos, se resume en el Apéndice XIV.

El caso esférico que no considera dieléctricos locales

($p=0$), y con $\epsilon_0=1$, se denomina Campo de Reacción de Onsager (CRO, Ec. 2.27), /5/, el que, de acuerdo a la notación empleada en la Figura 5, toma la forma:

$$\Delta A_1 = \left[\frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{\epsilon_0 + 2\epsilon_1} \right] \cdot \frac{\mu^2}{\epsilon_0 r_0^3} \quad (3.155)$$

El caso monocapa ($p=1$) desarrollado en el Apéndice XIV (en la referencia 34 se presenta la solución general de este sistema, pero no se derivan formas explícitas para las primeras contribuciones ΔA_n), puede considerarse como una nueva expresión del Campo de Reacción de Onsager Modificado (CROM), para incorporar FDNL de manera escalonada. Su forma matemática es:

$$\Delta A_1 = \left[\frac{(2\epsilon_0 + \epsilon_1)(\epsilon_1 - \epsilon_2)r_0^3 + (\epsilon_0 - \epsilon_1)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)r_1^3}{2(\epsilon_0 - \epsilon_1)(\epsilon_1 - \epsilon_2)r_0^3 + (\epsilon_0 + 2\epsilon_1)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)r_1^3} \right] \cdot \frac{\mu^2}{\epsilon_0 r_0^3} \quad (3.156)$$

El sistema con dos capas dieléctricas locales ($p=2$, Ec. XIV.23), nos proporciona la siguiente nueva expresión del CROM para incorporar FDNL de manera escalonada:

$$\Delta A_1 = \left\{ \left[(2\epsilon_0 + \epsilon_1)(2\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_3)r_0^3 r_1^3 + \right. \right. \\ \left. \left. 2(\epsilon_0 - \epsilon_1)(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 + 2\epsilon_3)r_1^6 + (2\epsilon_0 + \epsilon_1)(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 + 2\epsilon_3)r_0^3 r_2^3 + \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& (\epsilon_0 - \epsilon_1) (\epsilon_1 + 2\epsilon_2) (\epsilon_2 + 2\epsilon_3) r_1^3 r_2^3 \Big] / \Big[2(\epsilon_0 - \epsilon_1) (2\epsilon_1 + \epsilon_2) (\epsilon_2 - \epsilon_3) r_0^3 r_1^3 \\
& + 2(\epsilon_0 + 2\epsilon_1) (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\epsilon_2 - \epsilon_3) r_1^6 + 2(\epsilon_0 - \epsilon_1) (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\epsilon_2 + 2\epsilon_3) r_0^3 r_2^3 + \\
& (\epsilon_0 + 2\epsilon_1) (\epsilon_1 + 2\epsilon_2) (\epsilon_2 + 2\epsilon_3) r_1^3 r_2^3 \Big] \Big\} \frac{\mu^2}{\epsilon_0 r_0^3} \quad (3.157)
\end{aligned}$$

Hasta la fecha no nos ha sido posible inducir una única expresión general para el CROM en la situación escalonada de p capas dieléctricas locales. Sin embargo, nos ha parecido interesante notar algunas tendencias. Para esto es necesario destacar que el caso p=1 puede reescribirse como:

$$\Delta A_1(1) = \left[\frac{(2\epsilon_0 + \epsilon_1) \Delta A_1'(0) r_0^3 + (\epsilon_0 - \epsilon_1) r_1^3}{2(\epsilon_0 - \epsilon_1) \Delta A_1'(0) r_0^3 + (\epsilon_0 + 2\epsilon_1) r_1^3} \right] \cdot \frac{\mu^2}{\epsilon_0 r_0^3} \quad (3.158)$$

donde el argumento en ΔA_1 representa el número p, de dieléctricos locales $\Delta A_1(p)$, y donde se ha definido:

$$\Delta A_1'(0) = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (3.159)$$

es decir, el término entre corchetes del CRO (Ec. 3.155) con sus subíndices incrementados en una unidad.

En forma análoga, reescribiremos el término p=2 como:

$$\Delta A_1(2) = \left[\frac{(2\epsilon_0 + \epsilon_1) \Delta A_1'(1) r_0^3 + (\epsilon_0 - \epsilon_1) r_1^3}{2(\epsilon_0 - \epsilon_1) \Delta A_1'(1) r_0^3 + (\epsilon_0 + 2\epsilon_1) r_1^3} \right] \cdot \frac{\mu^2}{\epsilon_0 r_0^3} \quad (3.160)$$

con la definición:

$$\Delta A_1'(1) = \frac{(2\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_3) r_1^3 + (\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 + 2\epsilon_3) r_2^3}{2(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_3) r_1^3 + (\epsilon_1 + 2\epsilon_2)(\epsilon_2 + 2\epsilon_3) r_2^3} \quad (3.161)$$

Nótese que la Ec. 3.161 corresponde a los términos entre corchetes del CROM de la Ec. 3.156 cuyos subíndices se han incrementado en una unidad.

La expresión de la Ec. 3.161 puede reescribirse de la siguiente forma equivalente:

$$\Delta A_1'(1) = \frac{(2\epsilon_1 + \epsilon_2) \Delta A_1''(0) r_1^3 + (\epsilon_1 - \epsilon_2) r_2^3}{2(\epsilon_1 - \epsilon_2) \Delta A_1''(0) r_1^3 + (\epsilon_1 + 2\epsilon_2) r_2^3} \quad (3.162)$$

donde $\Delta A_1''(0)$ se ha definido de acuerdo a:

$$\Delta A_1''(0) = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + 2\epsilon_3} \quad (3.163)$$

es decir, el término entre corchetes del CRO (Ec. 3.155) cuyos subíndices se han incrementado en dos unidades.

El caso con tres dieléctricos locales ($p=3$), desarrollado en el Apéndice XIV, con esta notación puede compactarse a la

siguiente forma (comparar esta ecuación con su forma in extenso dada por la Ec. XIV.50):

$$\Delta A_1(3) = \left[\frac{(2\epsilon_0 + \epsilon_1)\Delta A_1''(1)r_0^3 + (\epsilon_0 - \epsilon_1)r_1^3}{2(\epsilon_0 - \epsilon_1)\Delta A_1''(1)r_0^3 + (\epsilon_0 + 2\epsilon_1)r_1^3} \right] \cdot \frac{\mu^2}{\epsilon_0 r_0^3} \quad (3.164)$$

ecuación en la que se ha definido:

$$\Delta A_1''(1) = \frac{(2\epsilon_2 + \epsilon_3)(\epsilon_3 - \epsilon_4)r_2^3 + (\epsilon_2 - \epsilon_3)(\epsilon_3 + 2\epsilon_4)r_3^3}{2(\epsilon_2 - \epsilon_3)(\epsilon_3 - \epsilon_4)r_2^3 + (\epsilon_2 + 2\epsilon_3)(\epsilon_3 + 2\epsilon_4)r_3^3} \quad (3.165)$$

expresión que, a su vez, puede reducirse a:

$$\Delta A_1''(1) = \frac{(2\epsilon_2 + \epsilon_3)\Delta A_1'''(0)r_2^3 + (\epsilon_2 - \epsilon_3)r_3^3}{2(\epsilon_2 - \epsilon_3)\Delta A_1'''(0)r_2^3 + (\epsilon_2 + 2\epsilon_3)r_3^3} \quad (3.166)$$

donde $\Delta A_1'''(0)$ viene dado por:

$$\Delta A_1'''(0) = \frac{\epsilon_3 - \epsilon_4}{\epsilon_3 + 2\epsilon_4} \quad (3.167)$$

Aún cuando esta tendencia es interesante, únicamente con estos antecedentes es aventurado intentar una inducción. El problema puede notarse observando que para el caso $p=4$ existen cinco superficies divisorias, y expresar $\Delta A_1(4)$ en términos de $\Delta A_1'''(1)$ sólo nos permitiría incluir cuatro de ellas. Por otra parte, hasta la fecha no nos ha sido posible expresar $\Delta A_1(3)$ en

términos de un $\Delta A_1'(2)$.

Finalmente, es necesario establecer que, usando ΔA_1 y la Ec. 2.8, es posible recuperar el potencial de reacción dipolar.

CAPITULO IV: HAMILTONIANOS DE FOCK PARA DIVERSOS SISTEMAS.

29) ECUACIONES PRELIMINARES.

Consideremos el potencial de reacción unipolar clásico con simetría prolato esferoidal, para el caso con p capas dieléctricas locales confocales de igual simetría dado por la Ec. 3.82. Este sistema se esquematiza en la Fig.17.

Expandiendo la función logarítmica de la Ec. 3.82, usando la serie de Taylor de la Ec.3.84, obtenemos la siguiente forma equivalente de la Ec. 3.86:

$$v^R = q \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{K_j}{r_j} \quad (4.1)$$

En esta ecuación, r_j es el semieje mayor de la superficie λ_j y K_j se define como:

$$K_j = 1 + \sum_{t=1}^{\infty} \frac{e_j^{2t}}{2t+1} \quad (4.2)$$

siendo e_j la excentricidad de la superficie λ_j dada en términos de los semiejes mayores por la Ec. III.7.

La Ec. 4.1 corresponde al potencial de reacción multicapa esférico (Ec. 3.67) multiplicado por los factores K_j . Cuando las excentricidades de todos los esferoides tienden a cero (y

entonces, estos tienden a esferas), K_j tiende a la unidad y se recupera la Ec. 3.67. De acuerdo a esto, los K_j pueden ser considerados como factores correctivos que dan cuenta de las desviaciones de la esfericidad hacia la simetría prolata.

El potencial de reacción unipolar multicapa con simetría oblata esferoidal se presentó en la Ec. 3.102.

Usando $\lambda_j^{-1} = e_j$ y la siguiente expansión en serie de Taylor (ver las Ecs. IV.13 y IV.14):

$$\operatorname{arccotg} \lambda_j = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^t e_j^{2t}}{2t+1} \quad (4.3)$$

la Ec. 3.102 puede expresarse de la misma forma que para el caso prolato (Ec. 4.1), pero con las siguientes definiciones de los factores de no-esfericidad oblatos:

$$K_j = 1 + \sum_{t=1}^{\infty} \frac{(-1)^t e_j^{2t}}{2t+1} \quad (4.4)$$

siendo e_j la excentricidad de la superficie oblata λ_j expresada en términos de sus semiejes mayores por la Ec. III.11. Es importante destacar que los factores K_j prolatos (Ec. 4.2) y oblatos (Ec. 4.4), son expansiones en series convergentes, y que el número de términos a considerar en un caso dado dependerá del criterio de convergencia seleccionado.

Al igual que en el caso prolato, cuando la excentricidad de las superficies tiende a cero, se recupera el potencial de reacción unipolar para múltiples esferas concéntricas (Ec.3.67).

En las secciones siguientes, presentaremos la derivación del operador de Fock efectivo en el contexto de la EBGm, para el caso esférico multicapa con y sin recubrimiento.

Posteriormente, serán resueltos estos niveles de aproximación para iones moleculares con átomos con simetrías esferoidales y, finalmente, se tratarán los parámetros de estos esquemas y el cálculo de funciones termodinámicas.

30) ESQUEMA DEL CAMPO DE REACCION POLILOCAL AUTOCONSISTENTE DE HARTREE FOCK, CRPLAC /75/.

La expresión clásica de partida corresponde a la Ec. 3.67.

Como se dijo, en la Teoría del Campo de Reacción la polarización del solvente puede ser representada por un potencial electrostático debido a la creación, en la superficie $r=r_j$, de solvatores j_q^{pol} dados por /11/:

$$q^{pol,j} = -\alpha^j q \quad (4.5)$$

donde se ha definido:

$$\alpha^j = - \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \quad (4.6)$$

Entonces, el potencial clásico en la cavidad debido al total de las cargas de polarización es:

$$v^R = \sum_{j=0}^p \frac{q^{pol,j}}{r_j} \quad (4.7)$$

La EBG considera que cada átomo B del soluto se encuentra en una cavidad esférica y que interactúa con el solvente mediante su carga neta q_B . De este modo, el átomo B contribuye al potencial de reacción total con el siguiente término del tipo Ecuación de Born:

$$v^R = \sum_{j=0}^p \frac{q_B^{pol,j}}{r_j} \quad (4.8)$$

donde:

$$q_B^{pol,j} = -\alpha^j q_B \quad (4.9)$$

Usando la aproximación de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos-Orbitales Moleculares, CLOA-OM, en la base de Orbitales Atómicos $\{\mu, \sigma, \dots\}$, el potencial del solvente polarizado retroactuando en el punto \vec{r}_1 debido a todos los solvatoes inducidos por el soluto completo es /73/:

$$v^{pol}(\vec{r}_1) = - \sum_B \sum_{j=0}^p j q_B^{pol} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\mu(\vec{r})|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|} dr \quad \mu \in B \quad (4.10)$$

De manera análoga al paso entre las Ecs. 2.95 y 2.98, se obtiene:

$$V_A^{\text{pol}}(P) = - \sum_{j=0}^P \sum_B q_B^{\text{pol},j} \tau_{AB}^j \quad (4.11)$$

En esta ecuación, la sumatoria en B corre sobre todos los átomos del soluto, P es la matriz densidad monoeléctrica y las τ_{AB}^j son integrales monoeléctricas que representan las interacciones soluto-solvatones. Estas serán tratadas en una sección aparte.

Usando la Ec. 4.11 y procediendo de forma análoga a la sección 9, es posible obtener la siguiente expresión para los elementos de matriz del operador de campo de reacción del solvente actuando sobre el centro atómico A /11/:

$$[V^{\text{pol}}]_{\mu\sigma}^A = - \sum_B \sum_{j=0}^P q_B^{\text{pol},j} \tau_{AB}^j \quad (4.12)$$

Aplicando la aproximación de Recubrimiento Diferencial Nulo, RDN, este operador toma la forma:

$$[V^{\text{pol}}]_{\mu\sigma}^A = - \delta_{\mu\sigma} \sum_B \sum_{j=0}^P q_B^{\text{pol},j} \tau_{AB}^j \quad (4.13)$$

siendo $\delta_{\mu\sigma}$ el operador delta de Dirac.

El operador Hamiltoniano de Hartree-Fock efectivo $[F_\epsilon]_{\mu\sigma}$ en términos del hamiltoniano en el vacío $[F_1]_{\mu\sigma}$, es /11/:

$$[F_\epsilon]_{\mu\sigma} = [F_1]_{\mu\sigma} + [V^{pol}]_{\mu\sigma} \quad (4.14)$$

Usando la Ec. 4.13, este Hamiltoniano toma la siguiente forma explícita:

$$[F_\epsilon]_{\mu\sigma} = [F_1]_{\mu\sigma} - \delta_{\mu\sigma} \sum_B \sum_{j=0}^p q_B^{pol,j} \tau_{AB}^j \quad (4.15)$$

La energía libre de inserción, ΔE_{ins} , y la energía de interacción soluto-solvente, ΔE_S , se relacionan al operador del campo de reacción mediante /11/:

$$\Delta E_{ins} = (1/2) \Delta E_S = (1/2) \sum_A q_A [V^{pol}]^A \quad (4.16)$$

donde la sumatoria en A corre sobre todos los átomos del soluto.

Introduciendo la Ec. 4.12 en la Ec. 4.16, se llega a:

$$\Delta E_{ins} = (1/2) \Delta E_S = - \frac{1}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_j} - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \right] \sum_{AB} q_A q_B \tau_{AB}^j \quad (4.17)$$

La Ec. 4.15 es el operador de Fock en el nivel de aproximación CRPLAC, y la Ec. 4.17 es una nueva EBGM que considera un número arbitrario de capas dieléctricas locales.

Esta EBGM y su Hamiltoniano, evaluados en $p=0$ y $p=1$, permiten recuperar las expresiones correspondientes de los casos CRAC (Ecs. 2.102 y 2.103) y CRLAC (Ec. 2.123), respectivamente.

31) ESQUEMA DEL CAMPO DE REACCION POLILOCAL AUTOCONSISTENTE DE HARTREE-FOCK CON RECUBRIMIENTO, CRPLAC/R /75/.

En orden a tomar en consideración la desolvatación producto del recubrimiento interatómico, en la formación del enlace químico, es conveniente considerar que las cargas de polarización en la superficie $r=r_j$ generadas por el átomo B, pueden ser expresadas como la suma de las siguientes contribuciones:

$$q_B^{pol,j} = -\alpha_B^{j,a} q_B - \alpha_B^{j,b} q_B \quad (4.18)$$

donde se han definido:

$$\alpha_B^{j,a} = \left[\frac{1}{\epsilon_j} - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \right] (1-f_B) \quad \alpha_B^{j,b} = \left[\frac{1}{\epsilon_j} - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \right] f_B \quad (4.19)$$

Aquí f_B es un parámetro empírico que caracteriza el impedimento estérico a la solvatación del centro atómico B, debido a la presencia de átomos vecinos.

Recordemos que dicha separación constituye un procedimiento matemático tendiente a mantener la coherencia interna del modelo, pero carente de significado físico. Adicionalmente, las cargas de polarización, así definidas (Ec. 4.19), producen una ruptura en la simetría diagonal de la matriz asociada al operador de campo de reacción, ya que $\alpha_B \tau_{AB} \neq \alpha_A \tau_{BA}$. Como consecuencia, el Hamiltoniano que pudiera derivarse de ellas es incapaz de

describir el sistema apropiadamente. Sin embargo, es posible restituir esta simetría redefiniendo:

$$\tau_{AB}^{j,a} = (1-f_A) \tau_{AB}^j \quad \tau_{AB}^{j,b} = f_A \tau_{AB}^j \quad (4.20)$$

$$[V^{pol}]_{\mu\sigma}^A = [V^{pol,a}]_{\mu\sigma}^A + [V^{pol,b}]_{\mu\sigma}^A \quad (4.21)$$

$$[V^{pol}]_{\mu\sigma}^A = - \sum_{j=0} \sum_B q_B^{pol,j,a} \tau_{AB}^{j,a} - \sum_{j=0} \sum_B q_B^{pol,j,b} \tau_{AB}^{j,b} \quad (4.22)$$

Introduciendo las Ecs. 4.19 a 4.20 en la Ec. 4.22, y reordenando, este operador queda como:

$$[V^{pol}]_{\mu\sigma}^A = \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_j} - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \right] \sum_B (1-F_{AB}) q_B \tau_{AB}^j \quad (4.23)$$

donde el factor de desolvatación, F_{AB} , viene definido por la Ec. 2.116.

Las Ecs. 4.23 y 4.14 nos proporcionan la siguiente expresión para los elementos de matriz del Hamiltoniano efectivo en el esquema CRPLAC/R:

$$[F_\epsilon]_{\mu\sigma} = [F_1]_{\mu\sigma} + \delta_{\mu\sigma} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_j} - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \right] \sum_B (1-F_{AB}) q_B \tau_{AB}^j \quad (4.24)$$

expresión en la que se ha hecho uso de la aproximación RDN.

Usando las Ecs. 4.15 y 4.23, se obtiene la siguiente EBGm en

la aproximación CRPLAC/R:

$$\Delta E_{ins} = -(1/2) \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_j} - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \right] \sum_A \sum_B (1-F_{AB}) q_A q_B r_{AB}^j \quad (4.25)$$

32) ESQUEMAS DE CAMPO DE REACCION AUTOCONSISTENTE ESFEROIDALES, CRACE.

Evaluando el potencial de reacción de la Ec. 4.1 para el caso trivial, que no considera los FDNL, obtenemos la ecuación clásica:

$$v^R = - \left[\frac{1}{\epsilon_{j+1}} - \frac{1}{\epsilon_j} \right] \frac{qK_0}{r_0} \quad (4.26)$$

Esta ecuación corresponde al caso esférico, multiplicado por un factor que da cuenta de la pérdida de esfericidad dado por la Ec. 4.2 para elipsoides prolatos, y por la Ec. 4.4 para elipsoides oblatos.

Al igual que en los casos anteriores, describiremos la polarización del solvente como la creación de cargas ficticias $q^{pol,0}$ en la superficie $\lambda=\lambda_0$, dadas por:

$$q^{pol,0} = - \alpha^0 q \quad (4.27)$$

con α^0 definido como:

$$\alpha^0 = \left[\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] K_0 \quad (4.28)$$

De acuerdo a esta descripción, el potencial de reacción del solvente, retroactuando sobre la carga neta en el esferoide, es:

$$V^R = \frac{q^{\text{pol},0}}{r_0} \quad (4.29)$$

donde r_0 es su semieje mayor.

En el contexto de la EBG, el átomo B del soluto con carga fraccional q_B , contribuye al campo de reacción total mediante:

$$V_B^R = \frac{q_B^{\text{pol},0}}{r_B} \quad (4.30)$$

donde el solvatón, $q_B^{\text{pol},0}$, viene dado por:

$$q_B^{\text{pol},0} = -\alpha^0 q_B \quad (4.31)$$

El potencial de reacción actuando en el punto \vec{r}_1 , expresado en la base de OA $\{\mu, \sigma, \dots\}$, es:

$$V^{\text{pol}}(\vec{r}_1) \approx -\sum_{j=0}^p q_B^{\text{pol},0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\mu(\vec{r})|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|} dr \quad \mu \in B \quad (4.32)$$

Definiendo las integrales de interacción soluto-solvente, τ_{AB}^0 , como:

$$\tau_{AB}^0 = \langle \mu(\vec{r}) | \{\vec{r}_A - \vec{r}\}^{-1} | \mu(\vec{r}) \rangle \quad \mu \in B \quad (4.33)$$

la Ec. 4.31 se transforma en:

$$V^{\text{pol}}(P) = - \sum_B q_B^{\text{pol},0} \tau_{AB}^0 \quad (4.34)$$

La Ec. 4.34 contiene la suposición implícita de que las excentricidades atómicas, e_B , difieren poco de cero. En otros términos:

$$0 \leq e_B \ll 1 \quad (4.35)$$

Esta aproximación surge de la simetría radial de los OA $\mu(\vec{r})$, mientras que la variable de integración corre sobre los semiejes mayores de las infinitas cavidades esferoidales que describen todo el espacio.

Con la Ec. 4.34, y aplicando la aproximación de RDN, es posible obtener la siguiente forma de los elementos de matriz del operador de campo de reacción del solvente actuando sobre el núcleo A /73/:

$$[V^{\text{pol}}]_{\mu\sigma}^A = - \delta_{\mu\sigma} \sum_B q_B^{\text{pol},0} \tau_{AB}^0 \quad (4.36)$$

Hasta este punto, el procedimiento que hemos seguido es totalmente análogo al usado en el desarrollo de la aproximación CRAC esférica, exceptuando la aproximación de la Ec. 4.32 y la introducción del factor de no-esfericidad K_0 en el parámetro α^0 (Ec. 4.28).

Con la finalidad de mantener la coherencia interna del modelo, las cargas de polarización deben satisfacer la condición de electroneutralidad en medios de polaridad infinita dado por la Ec. 2.108 /57/. Físicamente esta condición significa que, en solventes altamente polarizables, las especies cargadas pierden su capacidad de interacción Coulómbica con otras cargas debido al apantallamiento producido por la polarización del solvente. Dicha condición es satisfecha en el caso esférico, pero no en los elipsoidales, como puede demostrarse introduciendo las Ecs. 4.27 y 4.28 en la Ec. 2.108. Para solucionar este problema hemos adoptado el procedimiento de Constanciel y Contreras /56,57/, considerando que las cargas de polarización virtuales pueden ser separadas en las siguientes dos contribuciones:

$$q_B^{pol,0} = q_B^{pol,0,a} + q_B^{pol,0,b} = -\alpha_B^{0,a} q_B - \alpha_B^{0,b} q_B \quad (4.37)$$

con las siguientes definiciones:

$$\alpha_B^{0,a} = \left[\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ -\epsilon_1 & \epsilon_0 \end{array} \right] (1-K_B^0) \quad \alpha_B^{0,b} = \left[\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ -\epsilon_1 & \epsilon_0 \end{array} \right] K_B^0 \quad (4.38)$$

Es sencillo demostrar que estos solvatores satisfacen las condiciones impuestas por la Ec. 2.108. Adicionalmente, es necesario redefinir el potencial de reacción del solvente como:

$$[V^{pol}]_{\mu\sigma}^A = - \sum_B q_B^{pol,0,a} \tau_{AB}^{0,a} - \sum_B q_B^{pol,0,b} \tau_{AB}^{0,b} \quad (4.39)$$

donde las nuevas integrales de interacción soluto-solvente están dadas por las siguientes expresiones:

$$\tau_{AB}^{0,a} = (1-K_A^0) \tau_{AB}^0 \quad \tau_{AB}^{0,b} = K_A^0 \tau_{AB}^0 \quad (4.40)$$

Insertando las Ecs. 4.37, 4.38 y 4.40 en la Ec. 4.39, se llega a:

$$[V^{pol}]_{\mu\sigma}^A = \delta_{\mu\sigma} \left[\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \sum_B (1-\beta_{AB}^0) q_B \tau_{AB}^0 \quad (4.41)$$

donde se ha definido:

$$\beta_{AB}^0 = K_A^0 + K_B^0 - 2K_A^0 K_B^0 \quad (4.42)$$

Usando la relación general de la Ec. 4.14 y la Ec. 4.41, el Hamiltoniano de Fock efectivo puede ser expresado como:

$$[F\epsilon]_{\mu\sigma} = [F_1]_{\mu\sigma} + \delta_{\mu\sigma} \left[\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \sum_B (1-\beta_{AB}^0) q_B \tau_{AB}^0 \quad (4.43)$$

De modo análogo, podemos presentar la primera EBGM con simetría esferoidal por:

$$\Delta E_{ins} = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \sum_A \sum_B (1-\beta_{AB}^0) q_A q_B \tau_{AB}^0 \quad (4.44)$$

Las Ecs. 4.43 y 4.44 son, respectivamente, el operador

Hamiltoniano de Fock y la EBGm en el esquema CRACE. Ellas permiten considerar desviaciones en la simetrías atómicas hacia simetrías prolata, oblata, o ambas de acuerdo a los factores K_B^0 que se consideren. Para incorporar los efectos inespecíficos de la solvatación se ha supuesto que los átomos del soluto permanecen en cavidades separadas y que estas poseen excentricidades pequeñas.

33) ESQUEMAS DE CAMPO DE REACCION AUTOCONSISTENTE ESFEROIDALES CON RECUBRIMIENTO, CRACE/R /75/.

Consideremos ahora la inhibición estérica a la solvatación debida a las vecindades específicas de cada centro atómico del soluto. Aún cuando ya hemos visto el formalismo general, y como este opera sobre el caso esférico (sección 12), su aplicación a esta simetría no es directa. Debido a esto, aquí presentaremos las principales ecuaciones tendientes a su resolución. El procedimiento consiste en introducir el parámetro correctivo a la solvatación f_B . Sin embargo, si operamos igual que en el caso esférico (sección 12), no es satisfecha la condición de electroneutralidad para el sistema soluto-solvente en el límite de solventes de alta polaridad. La solución consiste en llevar a cabo, para las Ecs. 4.37 a la 4.40 del caso anterior, la siguiente partición de las cargas de polarización, integrales de interacción soluto-solvente y operador potencial de reacción

sobre el centro A:

$$q_B^{\text{pol},0,a} = q_B^{\text{pol},0,ac} + q_B^{\text{pol},0,ad} \quad (4.45)$$

$$q_B^{\text{pol},0,b} = q_B^{\text{pol},0,be} + q_B^{\text{pol},0,bf} \quad (4.46)$$

$$q_B^{\text{pol},0,ac} = q_B^{\text{pol},0,a}(1-f_B) \quad q_B^{\text{pol},0,ad} = q_B^{\text{pol},0,a}f_B \quad (4.47)$$

$$q_B^{\text{pol},0,be} = q_B^{\text{pol},0,b}(1-f_B) \quad q_B^{\text{pol},0,bf} = q_B^{\text{pol},0,b}f_B \quad (4.48)$$

$$\tau_{AB}^{0,ac} = (1-f_A) \tau_{AB}^{0,a} \quad \tau_{AB}^{0,ad} = f_A \tau_{AB}^{0,a} \quad (4.49)$$

$$\tau_{AB}^{0,be} = (1-f_A) \tau_{AB}^{0,b} \quad \tau_{AB}^{0,bf} = f_A \tau_{AB}^{0,b} \quad (4.50)$$

$$[V^{\text{pol}}]_{\mu\sigma}^A = - \delta_{\mu\sigma} \sum_B \{ q_B^{\text{pol},0,ac} \tau_{AB}^{0,ac} + q_B^{\text{pol},0,ad} \tau_{AB}^{0,ad} + q_B^{\text{pol},0,be} \tau_{AB}^{0,be} + q_B^{\text{pol},0,bf} \tau_{AB}^{0,bf} \} \quad (4.51)$$

Introduciendo las Ecs. 4.45 a la 4.50 y las Ecs. 4.37, 4.38 y 4.40 en la Ec 4.51 y reordenando, obtenemos la siguiente forma para el operador de campo de reacción sobre el centro A en la aproximación RDN:

$$[V^{\text{pol}}]_{\mu\sigma}^A = \delta_{\mu\sigma} \left[\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \sum_B (1-\beta_{AB}^0)(1-F_{AB}) q_B \tau_{AB}^0 \quad (4.52)$$

donde F_{AB} y β_{AB}^0 se han definido como en las Ecs. 2.116 y 4.42.

El primero de estos términos da cuenta de la desolvatación y el segundo de la no-esfericidad.

Usando las Ecs. 4.52 y 4.14, obtenemos la siguiente forma final para el operador de Fock en la aproximación RDN:

$$[F\epsilon]_{\mu\sigma} = [F_1]_{\mu\sigma} + \delta_{\mu\sigma} \left[\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \sum_B (1-\beta_{AB}^0)(1-F_{AB}) q_B \tau_{AB}^0 \quad (4.53)$$

Las Ecs. 4.51 y 4.15, nos proporcionan la siguiente nueva EBGM esferoidal:

$$\Delta E_{ins} = - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \sum_A \sum_B (1-\beta_{AB}^0)(1-F_{AB}) q_A q_B \tau_{AB}^j \quad (4.54)$$

Estas dos últimas expresiones son las ecuaciones fundamentales de este nivel de aproximación que hemos denominado CRACE/R.

34) ESQUEMAS DE CAMPO DE REACCION POLILOCAL AUTOCONSISTENTE ESFEROIDALES CON RECUBRIMIENTO, CRPLACE/R.

El potencial de reacción para una carga en una cavidad esferoidal (prolata u oblata), rodeada de múltiples capas dieléctricas confocales de igual simetría, está dada por la Ec. 4.1.

Procediendo de forma análoga a la sección anterior, es posible obtener las siguientes expresiones para los elementos de

matriz del operador Hamiltoniano de Fock efectivo en la aproximación RDN:

$$[F_{\epsilon}]_{\mu\sigma} = [F_1]_{\mu\sigma} + \delta_{\mu\sigma} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_j} - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \right] \sum_B (1-\beta_{AB}^j) (1-F_{AB}) q_B \tau_{AB}^j \quad (4.55)$$

donde β_{AB}^j es un factor que considera la no-esfericidad de la superficie j y que tiene la forma siguiente:

$$\beta_{AB}^j = K_A^j + K_B^j - 2K_A^j K_B^j \quad (4.56)$$

Estas ecuaciones permiten considerar al soluto como una colección de átomos esféricos y/o esferoidales, prolatos y/u oblatos, dependiendo de los factores K_A^j que se consideren. Estos están dados por las Ecs. 4.2 y 4.4 para esferoides prolatos y oblatos, respectivamente, mientras que para átomos esféricos:

$$K_B^j = 1 \quad \text{todo } B \text{ y todo } j \quad (4.57)$$

La nueva EBGm esferoidal, consistente con el Hamiltoniano de la Ec. 4.55, es:

$$\Delta E_{\text{ins}} = - \frac{1}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_j} - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \right] \sum_{AB} (1-\beta_{AB}^j) (1-F_{AB}) q_A q_B \tau_{AB}^j \quad (4.58)$$

Las expresiones correspondientes para la aproximación del

Campo de Reacción Polilocal Autoconsistente Esferoidal con Recubrimiento, CRPLAC/R, pueden ser derivadas fácilmente a partir de estas ecuaciones considerando todos los β_{AB}^j iguales a cero.

35) INTEGRALES DE INTERACCION SOLUTO-SOLVENTE Y OTROS PARAMETROS DE LOS MODELOS DE SOLVATONES /75/.

Como es posible observar en aquellos modelos de solvatonos que consideran recubrimiento, en las expresiones finales aparece un término de la forma $1-F_{AB}$ dado por la Ec. 2.116. Si todos los f_B se anulan, F_{AB} tiende a cero recuperandose las expresiones sin recubrimiento. De aquí que F_{AB} sea denominado Factor de Desolvatación. Es claro que F_{AB} debe cumplir la condición dada por la Ec. 2.117. Esta, en términos del parámetro f , queda como:

$$0 \leq f_A + f_B - 2f_A f_B < 1 \quad \text{para todo } A, B \quad (4.59)$$

A su vez, esta ecuación nos obliga a imponer la condición:

$$0 \leq f_B < 1 \quad \text{para todo átomo distinto de } A \quad (4.60)$$

Para este último parámetro se han proporcionado expresiones formales /61/, además de otras de naturaleza empírica relacionadas a características estructurales volumétricas del átomo en cuestión y sus alrededores específicos /88/. Entre estos últimos podemos destacar la relación 2.106 /31,32/.

Nuestra experiencia con esta representación /89,91/ nos ha

mostrado que algunos f_A evaluados con la Ec. 2.106 son mayores a uno. Como consecuencia, después de la convergencia, algunos OM ocupados presentan energías positivas, y los valores del mínimo en mapas de potencial electrostático molecular varían mucho al aumentar la polaridad del solvente /59/.

Como una manera de superar este inconveniente, hemos propuesto usar la siguiente forma empírica del factor f_B /59/:

$$f_B = \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} S_{AB}^2 \quad (4.61)$$

Respecto de los factores de no-esfericidad atómica de la superficie j , β_{AB}^j , estos pueden ser evaluados mediante la Ec. 4.56, donde K_B^j es un parámetro de no esfericidad atómica de la superficie λ_j que puede ser evaluado a partir de las excentricidades mediante las Ecs. 4.57, 4.2 y 4.4. Hasta ahora, no estamos en condiciones de proponer modalidades de evaluación precisas para los parámetros de no-esfericidad atómica. Sin embargo, podemos dar pautas iniciales. Dado que se ha supuesto que las excentricidades atómicas son pequeñas, la tendencia hacia la situación esférica es rápida con el alejamiento al átomo. De aquí que, en primera aproximación sea razonable considerar:

$$K_B^j \approx 0 \quad j \geq 1 \quad \text{para todo } B \quad (4.62)$$

Entonces, en una etapa inicial es posible parametrizar las excentricidades atómicas, e_B^0 (y entonces, K_B^j). Conociendo e_B^0 y R_S , el diametro de una molécula de solvente, es posible deducir valores aproximados de las e_B^j con $j \geq 1$.

Las integrales de interacción del átomo A del soluto con los solvatonos localizados en la superficie $r = r_j$ del átomo B, τ_{AB}^j , se definen por las Ecs. 4.10 y 4.33.

De acuerdo a la parametrización MK las integrales referidas a solvatonos localizados en las superficies atómicas, τ_{AB}^0 , pueden ser evaluadas usando las integrales de Coulomb para el OA esférico más externo, es decir, un OA del tipo s perteneciente a la capa de valencia /64/.

Contreras y Aizman modificaron esta metodología proponiendo otra parametrización para las integrales τ_{AB}^0 e incluyendo las integrales que consideran solvatonos sobre la primera esfera de solvatación, τ_{AB}^1 . Esta modificación denominada MKM se presenta en la sección 13. Usando la nomenclatura más general de este capítulo, puede expresarse como:

$$\tau_{AA}^0 = 1/r_A \quad (4.63)$$

donde r_A es el radio de Van der Waals de Pauling /74/ del átomo A en una molécula, o el radio cristalino para iones atómicos.

Cuando los OA se asocian a centros diferentes, se usa:

$$\tau_{AB}^0 = \{R_{AB} + r_B\}^{-1} \quad (4.64)$$

siendo R_{AB} la distancia internuclear de equilibrio entre los núcleos A y B.

Para los solvatonos localizados sobre la primera esfera de solvatación, las integrales monocéntricas tienen la forma:

$$\tau_{AA}^1 = \tau_{AA}^0 \{1 + R_S \tau_{AA}^0\}^{-1} \quad (4.65)$$

y para las integrales bicéntricas:

$$\tau_{AB}^1 = \{R_{AB} + (1/2)(\tau_{AA}^1)^{-1} + (1/2)(\tau_{BB}^1)^{-1}\}^{-1} \quad (4.66)$$

Con la finalidad de evaluar las integrales de interacción soluto-solvente de orden j superior a uno, en este trabajo proponemos considerar tentativamente la siguiente generalización de la parametrización MKM (MKMG):

A) Cuando las integrales se refieren al mismo núcleo, usamos la Ec. 2.136 para τ_{AA}^0 . Para las integrales monocéntricas de orden superior, empleamos:

$$\tau_{AA}^j = \frac{\tau_{AA}^0}{1 + R_j * \tau_{AA}^0} \quad j > 0 \quad (4.67)$$

B) Cuando las integrales de orden cero involucran núcleos

diferentes, usamos la Ec. 4.64. Para las integrales bicéntricas de orden superior, consideramos:

$$\tau_{AB}^j = [R_{AB} + (1/2)\{(\tau_{AA}^j)^{-1} + (\tau_{BB}^j)^{-1}\}]^{-1} \quad j \geq 1 \quad (4.68)$$

36) EVALUACION DE FUNCIONES TERMODINAMICAS.

En esta sección presentaremos ecuaciones que permiten evaluar las principales funciones de estado termodinámicas en condiciones de presión (P), y temperatura absoluta (T), constantes (por simplicidad se omitirán los subíndices que recuerdan estas constancias). Estas funciones de estado han sido derivadas usando las relaciones termodinámicas generales dadas en el Apéndice II. Hemos considerado únicamente el caso esferoidal multicapa con recubrimiento, CRPLACE/R, ya que este es el caso más general, y desde él pueden extraerse todas las otras aproximaciones estudiadas. En cualquiera de los esquemas cuánticos estudiados, el método iterativo del campo autoconsistente de Hartree-Fock minimiza la energía libre de Gibbs molar parcial (o potencial químico μ). Por lo tanto, al final del ciclo autoconsistente, se obtiene usando la matriz densidad, la parametrización MKMG y datos de constantes dieléctricas:

$$\Delta\mu = \frac{N_0}{2} \frac{p}{\sum_{j=0}^{\infty}} \left[\frac{1}{\epsilon_j} - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \right] \sum_{AB} \{1-\beta_{AB}^j\} \{1-F_{AB}\} q_A q_B \tau_{AB}^j \quad (4.69)$$

donde N_0 es el número de Avogadro.

La contribución electrostática al cambio en la entropía molar parcial de solvatación es:

$$\Delta \bar{S}_s = - \frac{N_0}{2T} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_j} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta \ln T} \right]_P - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta \ln T} \right]_P \right] * \sum_A \sum_B (1 - \beta_{AB}^j) (1 - F_{AB}) q_A q_B \tau_{AB}^j \quad (4.70)$$

La entalpía molar parcial de solvatación electrostática puede ser fácilmente encontrada con las dos expresiones anteriores.

La contribución electrostática al volumen molar parcial es:

$$\Delta \bar{V} = \frac{N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_j} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta P} \right]_T - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta P} \right]_T \right] * \sum_A \sum_B \{1 - \beta_{AB}^j\} (1 - F_{AB}) q_A q_B \tau_{AB}^j \quad (4.71)$$

El cambio en la contribución electrostática de las capacidades caloríficas a presión constante molares parciales es:

$$\Delta \bar{C}_p = \frac{N_0}{2} \sum_{j=0}^p \left[\frac{1}{\epsilon_j} \left[\left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta \ln T} \right]_P^2 + \left[\frac{\delta \ln \epsilon_j}{\delta \ln T} \right]_P - \left[\frac{\delta^2 \ln \epsilon_j}{\delta \ln T^2} \right]_P \right] - \frac{1}{\epsilon_{j+1}} \left[\left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta \ln T} \right]_P^2 + \left[\frac{\delta \ln \epsilon_{j+1}}{\delta \ln T} \right]_P - \left[\frac{\delta^2 \ln \epsilon_{j+1}}{\delta \ln T^2} \right]_P \right] \right] *$$

$$\sum_A \sum_B \{1-\beta_{AB}^j\} \{1-F_{AB}\} q_A q_B \tau_{AB}^j \quad (4.72)$$

Si consideramos los esquemas esféricos, es decir, considerando $\beta_{AB}^j = 0$ para todo j , A y B y en el caso monocapa ($p=1$), es posible recuperar las expresiones para el cambio del potencial químico, la entropía y entalpía de solvatación electrostática previamente publicados por Contreras y Aizman /62/ (debe tenerse presente que en las Ecs. 14 y 15 de esta referencia se ha omitido un factor multiplicativo ϵ_B^{-1}).

CAPITULO 5: DISCUSION.

En las secciones 14 a 16 se presentan las expresiones resultantes de la resolución de la ecuación de Laplace para el potencial de reacción y la energía de inserción de una distribución de cargas discreta no polarizable situada en una cavidad esférica rodeada de dos, tres y cuatro capas dieléctricas locales concéntricas de igual simetría ($p=2, 3$ y 4), considerando la expansión multipolar completa. Sus formas finales han sido verificadas por fusión de dieléctricos vecinos tomando el límite cuando se igualan las propiedades eléctricas de dos o más regiones adyacentes, recuperándose las expresiones correspondientes a un número inferior de capas (Apéndice V). Nuestros resultados, junto a los casos de la literatura ($p=0$ y 1) /6,37/, nos han permitido presentar una generalización para un número arbitrario de capas dieléctricas locales concéntricas de grosor finito (sección 17). De modo análogo, hemos resuelto los casos esferoidales prolatos y oblatos, con una y dos capas dieléctricas locales confocales (secciones 18 y 19). La verificación se realizó por fusión de dieléctricos vecinos y considerando el caso límite cuando la excentricidad de los esferoides se anula, recuperándose las expresiones esféricas para igual número de capas (Apéndice VIII). Las ecuaciones

esferoidales finales, junto al comportamiento matemático observado en los casos esféricos, permitió la inducción a p capas para ambos ovoides (sección 20). La evaluación del parámetro p en las ecuaciones multicapa permite recuperar cualquier caso de orden inferior, incluyendo todas las expresiones esféricas y prolato y oblato esferoidales existentes en la literatura que consideren multipolos ideales en modelos clásicos de continuo /6,22,37/.

Estas soluciones suponen un soluto impolarizable compuesto por cargas puntuales y dieléctricos ideales que presentan respuestas de polarización lineales. Como estos modelos no consideran interacciones soluto-soluto, los resultados son válidos sólo en el límite de dilución infinita, es decir, para disoluciones diluidas ideales.

La ecuación homogénea de Laplace no es válida en la región donde se localiza la distribución de cargas generatriz y no es aplicable a dieléctricos no-lineales, es decir, cuando los FDNL cobran importancia. Sin embargo, se puede argumentar que ella permite modelar los sistemas tratados aquí, no siendo necesario resolver la ecuación inhomogénea para considerar los FDNL (Ec. I.19), ni la ecuación de Poisson (Ec. I.17) para evaluar el potencial de reacción sobre las cargas del soluto. Respecto de

esto último, basta reconocer que el potencial de reacción que retroactúa sobre el soluto es generado por las cargas de polarización virtuales del solvente y no por el soluto mismo. Con respecto a la ecuación inhomogénea de Laplace que considera los FDNL, hemos evitado su resolución modelando al solvente como un conjunto heterogéneo de dieléctricos, cada uno de ellos con una respuesta de polarización lineal. Sólo se pierde la linearidad en las superficies divisorias, donde también es posible conocer el potencial usando las condiciones de continuidad para el potencial electrostático y para la componente normal del vector desplazamiento dieléctrico.

La consideración de cavidades con diferentes simetrías y con un número arbitrario de capas dieléctricas locales permite modelar clásicamente la solvatación de diversos sistemas soluto-solvente. Como resultado, permite predecir la energética y el cuadro termodinámico de solvatación electrostática completo para solutos impolarizables con un número cualquiera de esferas de solvatación, es decir, tomando en cuenta la participación de los FDNL. Aún cuando no existen criterios homogéneos para una partición óptima del solvente, en la práctica nos parece lógico considerar capas cuyo grosor se encuentre dado por el diámetro de la molécula de solvente. El número de regiones dieléctricas locales debería estar determinado por el límite de alcance de los

FDNL, distancia que, además de la temperatura y la presión, depende de la naturaleza de la dupla soluto-solvente, siendo bastante difícil de evaluar con precisión. Para electrólitos fuertes en disolución acuosa, esta distancia se encuentra entre uno a tres diámetros promedio de una molécula de agua /33,34,36/. En relación a esto, se ha visto que en iones atómicos que presentan una relación carga/radio grande, la aplicación de la EB muestra desviaciones sistemáticas de importancia con respecto a los datos empíricos /15/. Atribuyendo estas desviaciones a la manifestación de los FDNL, se esperaría que la consideración de más de una esfera de hidratación interpretara de mejor forma los resultados experimentales. Esto también podría ser cierto para algunos iones moleculares pequeños altamente cargados. Para ello debe seleccionarse y adaptarse la cavidad apropiada, con el número de esferas de solvatación que se considere mas adecuada. Como información preliminar se requiere conocer la geometría nuclear y las cargas netas atómicas. A este respecto, se ha visto que las energías de interacción de iones con solventes de alta polaridad son de un orden aproximado a las que se presentan en cristales /100/. Esto nos permite suponer razonablemente que, en solución, un ión puede estar comprimido hasta su radio cristalino y que en este tipo de cálculos pueden emplearse con confianza

datos geométricos provenientes de estudios cristalográficos. (Como se verá mas adelante, este es uno de los motivos físicos del por qué deseamos los esfuerzos tendientes a modificar drásticamente el radio de la cavidad como una forma de mejorar sustancialmente la capacidad predictiva de la EB). En lo referente a las cargas fraccionales, como hemos considerado solutos impolarizables, en primera aproximación pueden usarse las cargas netas proporcionadas por metodologías cuánticas habituales que consideran la molécula aislada.

En las Ecs. 3.1, 3.8, 3.19, 3.39 con simetría esférica, en las Ecs. 3.43, 3.49, 3.60 prolato esferoidales y en la Ec. 3.48 oblato esferoidal, cada término en n da la contribución a la energía libre de polarización del solvente, y por lo tanto, a la contribución electrostática de la energía de solvatación, a la energía de interacción soluto-solvente y a la energía de inserción (ver Ec. 2.4), producto de la interacción del solvente polarizado con los multipolos ideales de orden n del soluto centrados en la cavidad. Los términos de orden cero ($n=0$) en las Ecs. 3.39 y 3.60 son la contraparte multicapa esférica y prolato esferoidal de la energía de carga de Born (EBM's), y aquellos con $n=1$ los análogos del Campo de Reacción de Onsager (CROM's). Los términos en m de los casos elipsoidales aparecen como consecuencia de la introducción de la anisotropía rotacional que

presentan estos sistemas. Las EBM's y las expresiones de los CROM's esferoidales tienden apropiadamente a la situación esférica correspondiente y, además, permiten recuperar todos los casos con un número inferior de dieléctricos locales, incluyendo el caso trivial $p=0$. En este límite (cuando $p=0$), la EBM y el CROM multicapa esféricos tienden a la EB y al CRO, respectivamente.

En la predicción de la termodinámica de solvatación de iones atómicos, es lógico considerar sólo la contribución unipolar. Para iones moleculares, podría ser necesario considerar además, contribuciones dipolares, aún cuando es claro que las de orden cero son las de mayor importancia. Para solutos dipolares neutros, una vez seleccionada la forma de la cavidad, debe usarse el término $n=1$ y, opcionalmente, términos de orden superior. Para solutos apolares, la elección apropiada considera el término de interacción cuadrupolar y, eventualmente, el término octupolar. Cuando se trabaja con cavidades esferoidales debe tenerse presente que una reducción en el volumen de la cavidad incrementa la magnitud de las contribuciones de los multipolos de orden superior /118/.

Para tratamientos que involucran solutos fuertemente polarizables en solventes de alta polaridad, podría ser

conveniente considerar aportes provenientes de multipolos inducidos. Aún cuando nuestra derivación clásica supone un proceso de inserción que no modifica la geometría nuclear de equilibrio, la polarización del soluto puede considerarse incorporando algún tipo de información geométrica extraída de sistemas en disolución. Otra posibilidad es sustituyendo los momentos multipolares permanentes por los totales y procediendo como en el tratamiento de Onsager /5/. De este modo se tendrían contribuciones debidas a los momentos permanentes más los inducidos. En estos últimos podría considerarse el efecto de las polarizabilidades e hiperpolarizabilidades multipolares. Al respecto, Kielich /92/ ha destacado la importancia de las hiperpolarizabilidades (efecto Voigt) en líquidos atómicos no dipolares. Además debe tenerse presente que la Teoría del Campo de Reacción subestima notablemente el potencial de reacción dipolar, exagerando el apantallamiento del campo debido a las cargas de polarización del solvente /94/. La inclusión de un dipolo inducido por medio de una polarizabilidad dipolar puntual mejora notablemente la situación, en particular si se trata de solutos altamente polarizables /94/. Sobre esto último, debe notarse que modelos que consideran multipolos excéntricos muestran un potencial de reacción notoriamente incrementado con respecto al caso ideal /7,95,96/.

En la eventualidad de requerirse aportes multipolares y/o de polarizabilidades, una posibilidad consiste en recurrir a cálculos mecano-cuánticos. Frente a esta alternativa, es necesario no olvidar la extrema sensibilidad que presentan estas magnitudes a pequeñas variaciones en la geometría molecular y cargas netas atómicas, y la gran heterogeneidad de valores calculados con diferentes metodologías computacionales.

La posibilidad de introducir la polarización del soluto se basa en el procedimiento empleado para evaluar la energética de solvatación. En la sección 3 se definió la energía de inserción y se estableció que es igual a la mitad de la energía de interacción soluto solvente. En rigor, la resolución de la ecuación de Laplace proporciona como magnitud principal la energía libre de interacción soluto-solvente absoluta ya que sólo considera el estado final de un soluto en interacción con el solvente polarizado. Partiendo de este resultado se evalúa la energía de inserción. La introducción de momentos inducidos del soluto con el procedimiento antes mencionado, incrementa la polarización del solvente y la energía de interacción soluto-solvente proporcionando una mejor aproximación al problema. En este caso, al dividir por dos esta última energía corregida (Ec. 2.4), se obtiene la energía de inserción más términos

provenientes de la polarización del soluto, contribuciones que antes habían sido omitidas. Al respecto, recuerdese que la energía de inserción se refiere exclusivamente a la interacción unipolar de solutos impolarizables que polarizan al solvente.

La TCR, en la forma usada aquí, no muestra claramente la partición de la energía libre en contribuciones provenientes de cada región dieléctrica /35/. Esta situación surge del hecho de que los términos que podrían atribuirse a cada región, incorporan las constantes dieléctricas y la geometría del sistema completo por medio de las funciones $\epsilon_x(Y)$. Sin embargo, para un número determinado de capas, es posible expandir y reordenar totalmente Φ^R y ΔA en orden a encontrar esas contribuciones. A modo de ejemplo, consideremos el sistema esférico con tres regiones locales. La Ec. X.15 presenta el término de interacción unipolar en la misma forma que aparece en el resultado correspondiente de la ecuación de Laplace (Ec. 3.8). Cada uno de los coeficientes que afecta a los inversos de a , b , c y d , depende de las propiedades de otras regiones como puede apreciarse en las Ecs. X.16 a X.21. Después de reordenar la Ec. X.15 se obtiene la forma dada por la Ec. X.23 que muestra separadamente las contribuciones provenientes de cada superficie y de las regiones que ella separa.

En la sección 21 presentamos las contribuciones unipolares

a la energía de inserción y al potencial de reacción para sistemas con simetría esférica. Las Ecs. 3.63, 3.64 y 3.65 son, respectivamente, la EB /4/, la EBM de Beveridge y Schnuelle /37/ y la EBM de Abraham y col. /35/. Con estos antecedentes hemos inducido una nueva EBM escalonada para considerar un número arbitrario de capas dieléctricas locales (Ec. 3.66). Esta EBM nos ha permitido considerar el caso límite de infinitas capas dieléctricas de grosor infinitesimal, obteniendo para ΔA_0 las expresiones integrales equivalentes dadas por las Ecs. 3.75 y 3.76. Entre ellas destacamos:

$$\Delta A_0 = -\frac{q^2}{2} \int_{r=r_0}^{\infty} \frac{d\epsilon^{-1}(r)}{r} \quad (5.1)$$

Debido a la importancia de las consecuencias teóricas y prácticas de estas ecuaciones y sus análogos esferoidales, nos parece importante dejar establecido que no tenemos antecedentes que alguna se encuentre planteada en la literatura del caso. Existen expresiones generales similares en apariencia externa, sin embargo no hemos logrado demostrar que exista una equivalencia directa.

Como veremos más adelante, entre sus aplicaciones

prácticas, estas expresiones nos presentan una nueva y muy simple metodología para la construcción de EBM que consideren los FDNL por incorporación de funciones de la constante dieléctrica dependientes del acercamiento al ión, $\epsilon(r)$. Al respecto, permiten considerar diversas respuestas dieléctricas del medio y entonces, evaluar sus capacidades predictivas por confrontación con datos experimentales. También pueden ser de utilidad en el diseño empírico de nuevas funciones $\epsilon(r)$.

Aún cuando estas integrales son una consecuencia de la ecuación de Laplace y definitivamente estamos considerando dieléctricos no-lineales, ellas son formalmente válidas. La explicación puede darse como sigue. Consideremos un cascarón dieléctrico esférico comprendido entre r y $r+dr$. Como este cascarón es infinitamente delgado, se cumple que $\epsilon(r)=\epsilon(r+dr)$ y por lo tanto, esta porción del dieléctrico muestra un comportamiento lineal. Entonces, la integración de cascarones suma un camino no-lineal como una sucesión infinita de pasos lineales infinitesimales. Dicha situación no debe extrañar ya que son procedimientos habituales en otras áreas del conocimiento. Este es el caso de un proceso reversible finito en termodinámica clásica, el que se describe mediante infinitos pasos en cada uno de los cuales solo existe una desviación infinitesimal de la posición de equilibrio. De este modo, puede considerarse que el

equilibrio no se rompe a lo largo de toda la trayectoria de integración /65/.

En las secciones 22 y 23 hemos considerado las contribuciones unipolares al potencial de reacción y a la energía libre para ambas simetrías esferoidales. Este análisis nos ha permitido plantear nuevas EBM's escalonadas prolatas (Ecs. 3.80, 3.81) y oblatas (Ec. 3.101) que, además de considerar los FDNL mediante un número arbitrario de capas dieléctricas locales, permiten considerar las desviaciones de la esfericidad hacia las simetrías esferoidales que presentan algunos iones moleculares. Entonces estas ecuaciones son los análogos multicapa esferoidales de la energía de carga de Born. Cada término en j representa la contribución a la energía libre de solvatación iónica producto de la interacción del soluto con las cargas de polarización localizadas en la superficie confocal λ_j . Esta contribución depende del radio y excentricidad de la superficie, de las constantes dieléctricas de las regiones que separa y de la carga del ión central. Dichas superficies al ser confocales tienden rápidamente a esferas con el alejamiento del ión, es decir, $e_j \rightarrow 0$. De acuerdo a esto, las contribuciones a ΔA_0 de superficies alejadas son despreciables. El caso límite de infinitos dieléctricos de grosor infinitesimal, proporciona las

ecuaciones integrales de las Ecs. 3.92 a 3.99 y 3.104 a 3.111. Con la finalidad de facilitar el procedimiento de integración, se han expandido en series de Taylor las funciones logaritmo (Ecs. 3.98 y 3.99), y arcocotangente (Ecs. 3.110 y 3.111). Al juntar los focos en el centro de coordenadas, el término de orden cero tiende a la Ec. 5.1 y los de orden mayor se anulan, motivo por el cual hemos identificado estos últimos con términos correctivos que dan cuenta de la no-esfericidad. Esto es aún mas evidente expresandolos en función de excentricidades, como se ha ejemplificado en las Ecs. 3.85 y 3.86. Este comportamiento es común a todas las expresiones esferoidales de ambas simetrías, las que se reducen apropiadamente a las del caso esférico en el limite, cuando las excentricidades se anulan.

En la sección 28 se muestran nuevas expresiones que podrían ser de utilidad en estudios sobre la energética de solvatación dipolar. Destacan dos nuevos CROM's esféricos que consideran dos y tres esferas de solvatación (Ecs. 3.160 y 3.164). Hasta la fecha no nos ha sido posible inducir una expresión para el CROM multicapa con esta simetría. Sin embargo, es posible observar que no es posible lograr expresiones integrales como en la situación unipolar (Ec. 5.1). En todo caso, se estima que los FDNL son poco marcados en solutos dipolares neutros, no pareciendo necesario considerar un grado de solvatación mayor. Partiendo de

estas expresiones y usando las expresiones termodinámicas generales proporcionadas en el Apéndice II, es posible derivar contribuciones electrostáticas a todas las funciones de estado de solvatación dipolar. La presente forma de los CROM's está planteada para la predicción de energías libres de solvatación electrostática partiendo del momento dipolar permanente o total del soluto. Alternativamente, la consideración de momentos dipolares inducidos mediante la polarizabilidad dipolar, puede incluirse en forma análoga al tratamiento de Onsager /5,7/. Las expresiones resultantes podrían ser de utilidad como una herramienta de apoyo en la evaluación experimental indirecta de polarizabilidades.

Nuevamente consideremos la expresión integral para ΔA_0 con simetría esférica (Ec. 5.1). Estudiando su forma matemática llegamos a la importante conclusión que la contribución electrostática unipolar a la energía libre de solvatación proviene exclusivamente de aquellas regiones del solvente donde existe una variación del inverso de la permitividad dieléctrica. Además, como en el integrando aparece el inverso de la distancia, podemos constatar que son más contribuyentes las variaciones de ϵ^{-1} que se presentan en las cercanías del ión. Finalmente, predice una relación cuadrática entre ΔA_0 y la carga neta del

sistema disuelto.

Generalmente se acepta que la constante dieléctrica muestra un comportamiento aproximadamente sigmoidal con el acercamiento al ión según la situación esquematizada en la Fig. 19 /75,36,33/. De acuerdo a ella pueden distinguirse claramente tres regiones que denominaremos interna, intermedia y externa y que analizaremos a continuación. Como se vio en el Apéndice I, la polarización del solvente puede ser considerada como producto de polarizaciones atómica, electrónica y orientacional /7/. En primera aproximación, la componente atómica de la polarización puede ser despreciada (sin embargo, la polarizabilidad del soluto y la constante dieléctrica del solvente, cuando son inferidas de datos experimentales, incorporan estos pequeños aportes). En las cercanías del ión o región interna, la existencia de campos eléctricos inhomogéneos de alta intensidad, obliga a las moléculas de solventes dipolares a reorientarse casi completamente en un sentido antiparalelo al desplazamiento dieléctrico e influye apreciablemente sobre su distribución electrónica. De acuerdo a esto, en esta región puede considerarse sólo la existencia de polarización electrónica que muestra ser independiente de la temperatura y que habitualmente se asocia a contribuciones entálpicas. Como consecuencia, en la primera esfera de solvatación la constante dieléctrica disminuye

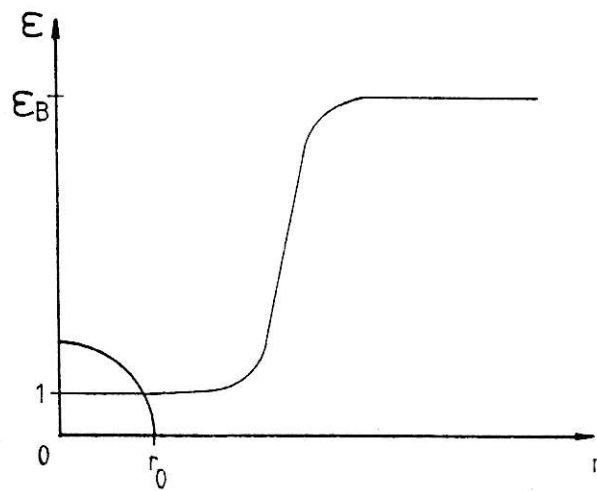


Figura 19. Dependencia radial esperada de la constante dieléctrica en sistemas que presentan saturación dieléctrica.

fuertemente a valores cercanos al cuadrado del índice de refracción, mostrando la cuasicristalinidad de esta parte del sistema. De aquí que su constante dieléctrica promedio sea denominada óptica (ϵ_{op}) y que en muy buena aproximación pueda ser considerada como debida a una fuerte polarización electrónica y a una saturación dieléctrica de la polarizabilidad orientacional casi completa. Fuera de esta región, el efecto alineador del campo apantallado por la polarización electrónica, compite con el efecto desorientador de la agitación térmica produciendo un salto abrupto de ϵ con el alejamiento al ión. Este efecto toma lugar entre uno y tres diámetros moleculares del solvente, región que denominaremos intermedia. Esta región presenta absorciones en el infrarrojo, por lo que su constante dieléctrica promedio se ha denominado ϵ_{IR} /124/. Con un alejamiento superior (región externa), la atenuación del campo del soluto es casi completa y el débil efecto orientador ejercido sobre los dipolos del solvente, es anulado por la agitación térmica, dominando la polarización orientacional, habitualmente asociada a contribuciones entrópicas. De acuerdo a esto, se observa un acercamiento asintótico a la constante dieléctrica macroscópica del solvente puro (ϵ_B , a veces denominada constante dieléctrica estática), dominada exclusivamente por el grado de polarización

orientacional que determinan las condiciones de temperatura imperantes. Estas consideraciones nos muestran que los principales aportes a ΔA_0 provienen de la región intermedia donde el gradiente de $\epsilon(r)$ (y entonces $d\epsilon^{-1}$) es máximo debido al salto abrupto de ϵ antes mencionado. En solutos con una relación carga radio pequeña o en moléculas neutras de baja polaridad, la región interna puede estar ausente, localizándose la región de gradiente máximo, cercana a su superficie.

Este resultado tiene un interés especial en la interpretación de la EB que asume constancia de ϵ en todo el espacio ocupado por el solvente. Con la finalidad de explicar esta aparente contradicción ($d\epsilon^{-1}=0$ en la Ec. 5.1), en la sección 24 hemos considerado la dependencia lineal de ϵ con r dada en las Ecs. 3.112a y 3.112b, donde r_0 es el radio de la cavidad y r_1 , el límite de alcance de los FDNL inducidos por el ión. Esta descripción del solvente se gráfica en la Fig. 18. Como se dijo, la Ec. 5.1 permite la construcción de EBM's por incorporación e integración de funciones $\epsilon(r)$. Aplicando este procedimiento (Apéndice XII) a este caso muestra que, efectivamente, sólo se generan aportes a la energía libre en la región comprendida entre $r_0 \leq r \leq r_1$. La EBM resultante se presenta en la Ec. 3.113. Ahora, si incrementamos la pendiente de la Ec. 3.112a hasta el caso límite, cuando r_1 tiende a r_0 , la EBM de la Ec. 3.113 tiende a la EB.

Entonces, en el contexto de la TCR, la EB aparece como una consecuencia de la discontinuidad matemática de la constante dieléctrica en la superficie del ión. Esta situación límite considerada por Born, incorpora implícitamente dos puntos críticos de importancia en nuestra discusión: un gradiente infinito de la permitividad dieléctrica (y por lo tanto, un $d\epsilon^{-1}$ máximo ya que $d\epsilon^{-1} = -d\epsilon/\epsilon^2$) y un mínimo en la distancia r donde se produce dicha variación. Dado que, cualquier $\epsilon(r)$ físicamente razonable debe exhibir un gradiente positivo menor que el considerado por Born y que las regiones de gradiente máximo (i.e., el punto de inflexión en la sigmoidea de la Fig. 19) deben localizarse mas allá de la superficie del ión, es posible concluir que para sistemas esféricos de igual carga, la magnitud de la EB constituye la cota máxima al valor absoluto de la contribución electrostática a la energía libre de solvatación. Nótese que el modelo de Born considera inexistente la región interna despreciando la polarización por distorsión atómica y electrónica, y comprime completamente la intermedia sobre la superficie del ión. En relación a este esquema simplificado, en un modelo mas refinado, la saturación dieléctrica en las cercanías del ión se debería manifiestar como una disminución de la permitividad dieléctrica (respecto del solvente puro) y una

reducción a valores positivos finitos del gradiente de ϵ , asociado a un corrimiento de este salto abrupto hacia el exterior del ión (por ejemplo, comparar las Figs. 6 y 19). De acuerdo a este enfoque del problema, matemáticamente, el rol jugado por la saturación dieléctrica tiene como resultado una reducción en la magnitud de la EB. Como veremos más adelante, esta afirmación se encuentra de acuerdo con las EBM's tratadas en la sección 25. Estas después de ser desarrolladas en series de Taylor conducen a expresiones cuyos términos de orden cero corresponden a la EB y los restantes a términos positivos que hemos interpretado como correcciones a la EB debidas a la consideración de FDNL.

Retornando a la EBM de la Ec. 3.112 y tomando el caso límite opuesto, es decir, cuando r_1 tiende a infinito, se ve que ΔA_0 tiende a cero (Ec. 3.114). Este resultado es lógico si se identifica la situación física con un ión inmerso en un medio de permitividad dieléctrica unitaria (i.e., el vacío). Sin embargo, cabe una segunda interpretación considerando el caso límite de carga del soluto y polaridad del solvente (ϵ) infinitos: la inserción del soluto produce una saturación dieléctrica de la polarizabilidad orientacional completa en todo el solvente, es decir, todas las moléculas del medio reorientan sus dipolos de modo de lograr un alineamiento perfectamente antiparalelo al

desplazamiento dieléctrico del ión. Hipotéticamente, un medio dieléctrico en este estado también presentaría $\epsilon=1$. Claramente, es ficticia la situación física de una disolución en condiciones ordinarias en la que un único ión es capaz de arrastrar infinitas esferas de solvatación firmemente retenidas en un estado cuasicristalino con un ordenamiento perfecto. Sin embargo, su análisis es capaz de proporcionarnos una mejor comprensión del fenómeno que nos interesa. Adicionalmente, el razonamiento que sigue también puede ser de utilidad en el estudio de mezclas en el límite de dilución infinita y temperatura absoluta nula; para cristales líquidos sometidos a un campo eléctrico externo o para materiales ferroeléctricos. En primer término debe notarse que la Ec. 3.114 aplicada a la situación de un ión infinitamente solvatado sugiere que el proceso de reorientación del solvente no genera contribuciones netas a la energía libre de solvatación electrostática. También debe quedar claro que al suponer un alineamiento perfecto, implícitamente estamos despreciando el efecto desorganizador del termostato. Sin embargo, aún cuando se trate de una situación hipotética, es difícil creer que un proceso de consecuencias tan drásticas sea tal que no se manifieste en ΔA_0 . Desde el punto de vista entrópico, este proceso sería altamente desfavorable, exceptuando que se

realizara en el límite de temperatura absoluta cero, suposición compatible con la ausencia de influencia del termostato. A temperaturas no nulas, debería cumplirse que $T\Delta S \ll 0$ y la única manera de compatibilizar esta observación con el resultado de nuestro límite, es suponer la existencia de una contribución entálpica de igual magnitud y altamente exotérmica. Es fácil ver que la reorientación antiparalela de todos los dipolos con respecto al campo es una situación altamente exotérmica que favorece fuertemente la formación del conglomerado que estamos analizando. Concluimos que una saturación dieléctrica idealmente completa es un proceso favorecido entálpicamente, pero desfavorecido desde el punto de vista entrópico, compensandose de manera exacta ambos efectos y proporcionando un cambio nulo en la energía libre de Gibbs de solvatación electrostática. En el presente análisis hemos asumido implícitamente que el proceso de inserción se realiza a temperatura y presión constante. Para procesos isotérmicos e isocóricos, en este razonamiento debe sustituirse entalpía por energía interna y energía libre de Gibbs por energía libre de Helmholtz.

Ahora extrapolemos este razonamiento al nivel que nos interesa. Para solventes de alta polaridad y solutos fuertemente cargados, esta situación de un reordenamiento antiparalelo que permita despreciar el efecto del termostato, puede darse en la

primera o primeras esferas de solvatación donde el alto campo imperante tiende a inducir un alineamiento casi perfecto y, virtualmente, a "congelar" los dipolos del solvente en posiciones rígidas de muy baja energía, con el correspondiente flujo calórico hacia el termostato. Dicho alineamiento debería traducirse en una fuerte depresión de ϵ en esta región y si consideramos que las moléculas de solvente son rígidas, debería observarse una constancia como la mostrada en la región inmediatamente vecina al ión en la Fig. 19 (región interna). La Ec. 5.1 nos indica que esta región no genera aportes netos a ΔA_0 y el razonamiento precedente sugiere que esto es debido a que la desestabilización entrópica es exactamente compensada con una estabilización entálpica.

De acuerdo a la Ec. 5.1, la región externa tampoco genera aportes a ΔA_0 debido a su lejanía con respecto al ión ($r^{-1} \rightarrow 0$) y a que prácticamente no existen variaciones de ϵ ($d\epsilon^{-1} \rightarrow 0$). Esto se debe a que el desplazamiento dieléctrico del ión ya ha sido casi totalmente apantallado por la polarización del solvente presente en las regiones interna e intermedia. Al no existir la posibilidad de interacción electrostática con el soluto, esta zona del dieléctrico se comporta igual que el solvente puro y su polarización orientacional viene determinada de modo exclusivo

por las condiciones del termostato y por la presión. En relación al proceso de inserción, como este se realiza en condiciones isotérmicas, en lo que respecta a esta zona del solvente, se trata de un proceso en el que no ocurre nada. Como consecuencia, el aporte de la región externa a todas las funciones de estado termodinámicas es nulo, en particular a ΔA_0 .

En cuanto a la región intermedia, se vio que de acuerdo a la Ec. 5.1, prácticamente todos los aportes a ΔA_0 provienen de ella. A la luz de nuestro razonamiento termodinámico, por descarte llegamos al mismo resultado. Entonces concluimos que las fuerzas directrices que determinan el grado de espontaneidad del proceso de solvatación iónica y, por ende, el potencial químico, se encuentran moduladas por una competencia entre el efecto orientador del campo atribuido a un efecto entálpico proveniente de la polarización electrónica del solvente, y el efecto de la agitación térmica identificado con el término entrópico y asociado a una polarización orientacional. Dicha competencia genera aportes a la energía libre sólo en las regiones de máxima variación de ϵ^{-1} .

Debe tenerse presente que en este razonamiento hemos simplificado bastante la situación física real. En primer lugar, hemos realizado el análisis termodinámico sólo desde el punto de vista del solvente. El hecho que estemos frente a una disolución

diluida ideal no nos autoriza a despreciar las contribuciones del soluto, máxime si estas se expresan en términos molares o molales parciales. En lo referente a su cambio entrópico en el proceso de transferencia isotérmica desde el estado de gas ideal hacia la disolución, puede observarse que sus grados de libertad traslacionales se ven fuertemente restringidos como consecuencia de la o las esferas de solvatación que acarrea y a la viscosidad no nula del solvente. Podría aducirse un efecto análogo para los grados de libertad rotacionales. Como ya se dijo, iones en solventes de alta polaridad podrían encontrarse comprimidos hasta su radio cristalográfico. Esta compresión tiene como efecto, una notoria reducción en los grados de libertad vibracionales de iones moleculares. Todo esto nos muestra claramente que, nuevamente, los factores entrópicos se oponen al proceso de disolución. Desde el punto de vista entálpico la situación es opuesta ya que el proceso de inserción transfiere al ión desde el vacío hacia un estado mas estable caracterizado por un gran número de interacciones intermoleculares. Debido a esta oposición de signos y a que las conclusiones extraídas de la Ec. 3.114 se refieren al sistema soluto-solvente completo, en lo que sigue, consideraremos exactamente válidas las conclusiones termodinámicas anteriores derivadas del análisis del solvente

(inclusive para iones atómicos polivalentes donde los efectos entrópicos y entálpicos analizados son muy marcados /39/). Es decir, en las regiones donde la alineación de los dipolos es perfecta, el efecto entrópico total de naturaleza desestabilizante es compensado exactamente por los efectos estabilizadores de la entalpía total. En la actualidad estamos orientando esfuerzos hacia una demostración termodinámico-estadística de esta importante consecuencia de la Ec. 5.1.

Para completar nuestro análisis termodinámico, estudiemos someramente el efecto de un incremento de la temperatura sobre ΔA_0 . En las cercanías del ión donde predomina la polarización electrónica, no se esperan contribuciones de importancia ya que este tipo de polarización sólo depende del campo y no de la temperatura. En la región externa se producirá un incremento en la agitación térmica y entonces, en la polarización orientacional. Como es habitual en la mayoría de los solventes dipolares, se verificará una disminución de ϵ , ya que un aumento en la agitación térmica de los dipolos reduce su capacidad de respuesta frente a la aplicación de un campo eléctrico /7/. Sin embargo, este efecto térmico también ocurrirá en el solvente puro, por lo que la contribución de la región externa a $(\delta\Delta A_0/\delta T)_p$ será nula. En la región intermedia, una mayor agitación térmica debilitará levemente el aporte entálpico producto del alineamiento con el

campo e incrementará en mayor grado el término $T \Delta S$, observándose un corrimiento del salto abrupto de ϵ con r hacia el ión y aumentando su pendiente. En otras palabras, la entropía se hará menos desestabilizante por lo que ΔA_0 se tornará mas negativo, incrementandose la solubilidad de acuerdo al comportamiento experimental observado en solutos iónicos. Nuevamente observamos que los eventos en la región intermedia son determinantes para ΔA_0 .

Es posible notar la importancia fundamental de esta región con un enfoque totalmente diferente. En primera instancia, notemos que la EB (Ec. 2.26) puede ser reescrita como:

$$\Delta A_0 = \frac{q q_0^{pol}}{2r_0} \quad (5.2)$$

donde q_0^{pol} está dado por la Ec. 3.68 con $j=0$. En la sección 21, hemos interpretado esta ecuación como la energía de interacción entre la carga neta del ión reducida a una carga puntual en el centro de la cavidad, y la densidad superficial de carga q_0^{pol} , distribuida uniformemente sobre la superficie esférica $r=r_0$. Si ahora consideramos la participación de FDNL con la aproximación multicapa (Ec. 3.66), podemos apreciar que esta EBM puede escribirse como en la Ec. 3.70 con las cargas virtuales de

polarización definidas por la Ec. 3.68. En relación a la EB, este modelo considera que las densidades superficiales de cargas de polarización se redistribuyen sobre las diferentes superficies divisorias alejándose del ión. Así, la fracción de estas cargas que se localiza sobre la superficie j , Δq_j^{pol} , es:

$$\Delta q_j^{pol} = q \Delta \epsilon_j^{-1} \quad (5.3)$$

donde se ha definido $\Delta \epsilon_j^{-1}$ según la Ec. 3.72.

Como $\epsilon_{j+1} \geq \epsilon_j$, se cumple que $\Delta \epsilon_j^{-1} \leq 0$ y entonces, las cargas de polarización son siempre de signo opuesto a la del ión central que las genera. Además, su inducción es mas marcada en aquellas superficies que separan zonas con mayor diferencia de permitividad dieléctrica, nuevamente en la región intermedia antes discutida.

Con las dos ecuaciones anteriores, la EBM multicapa de la Ec. 3.66 puede reescribirse como sigue:

$$\Delta A_0 = \frac{q}{2} \sum_{j=0}^p \frac{q_j^{pol}}{r_j} \quad (5.4)$$

Esta igualdad expresa que la energía libre es una consecuencia de la interacción Coulómbica entre la carga del soluto centrada en la cavidad, y las distintas superficies cargadas del solvente.

Tomando el caso límite de infinitas capas dieléctricas de grosor infinitesimal, se obtiene:

$$\Delta A_0 = \frac{q}{2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{dq^{pol}}{r} \quad (5.5)$$

donde la integración se inicia en la superficie del ión y se extiende sobre todo el dieléctrico, y donde se ha definido:

$$dq^{pol}(r) = qd\epsilon^{-1}(r) = q\sigma(r)dr \quad (5.6)$$

El campo del soluto induce en el solvente un reordenamiento de los dipolos que se manifiesta como una depresión de ϵ en las cercanías del ión. Según la Ec. 5.6, esta variación de ϵ induce una distribución radial continua de cargas de polarización, $q\sigma(r)$, directamente proporcional a la magnitud de la variación del inverso de la permitividad del medio. La energía libre se contabiliza sumando contribuciones debidas a la interacción del ión con todas las superficies infinitesimalmente cargadas, cada una de ellas localizada en r y con carga total dq^{pol} .

Integrando cascarones esféricos sobre todo el solvente, encontramos para la carga de polarización total:

$$q^{\text{pol}} = \int_{r_0}^{\infty} dq^{\text{pol}} = q \int_{r_0}^{\infty} d\epsilon^{-1} = q \left[\epsilon^{-1}(\infty) - \epsilon^{-1}(r_0) \right] = q \left[\frac{1}{\epsilon_B} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \quad (5.7)$$

donde ϵ_B es la constante dieléctrica macroscópica del solvente puro y ϵ_0 , la constante dieléctrica en la superficie del ión que, en aplicaciones prácticas, se considera igual a la unidad.

Este resultado nos indica que la carga de polarización total inducida por iones igualmente cargados, es independiente del modelo que se considere en la descripción del solvente. Estos sólo poseen libertad para postular dependencias radiales. Como corolario, se recupera el conocido caso límite para solventes de alta polaridad (constante dieléctrica grande) donde la inducción de cargas de polarización se maximiza, igualandose estas en magnitud a la carga iónica. En esta situación se produce un apantallamiento completo del campo del ión, imposibilitándose la acción de fuerzas electrostáticas soluto-soluto de largo alcance.

La expresión de la Ec. 5.5 con la definición de la Ec. 5.6 es una forma equivalente de la Ec. 5.1. De acuerdo a ella, la EB supone una distribución radial de cargas de polarización descrita por una función delta de Dirac centrada en la superficie de la cavidad. Siguiendo los procedimientos usados por Born /4/, ahora consideremos el proceso teórico de ensamblaje de la distribución

de cargas y supongamos que este se realiza en un intervalo de tiempo mucho menor al tiempo promedio requerido por un dipolo para rotar sobre si mismo y alinearse al campo. Entonces en el instante en que la distribución está completamente ensamblada, sólo existirá polarización orientacional y el total de las cargas de polarización se encontrará fuertemente comprimida sobre la superficie del ión. Esta situación física estaría bien descrita por el modelo de Born. Después de restablecerse el equilibrio mediante la reorientación del solvente, se lograría una situación como la descrita por la Fig. 19. Dado que la inducción de cargas de polarización se verifica sólo en aquellas regiones donde ϵ^{-1} varía, estas se diseminarían radialmente hacia la región intermedia alcanzando su máxima densidad en el punto de inflexión de la sigmoidea. Como estas son de signo opuesto a las del ión central, la reorganización del solvente sería el vehículo que las aleja del ión, reduciendo la energía de interacción con respecto a la situación inicial modelada por Born. Por lo tanto, la ecuación de Born se fundamenta en un acercamiento máximo de las cargas de polarización al ión, maximizando la energía de interacción electrostática soluto-solvente. Como consecuencia, nuevamente encontramos que la EB constituye la cota máxima a la contribución electrostática a la energía de solvatación y que la

saturación dieléctrica juega un rol en la disminución de la magnitud de esta interacción. Matemáticamente:

$$0 \leq |\Delta A_0| \leq \left| - \frac{q^2}{2r_0} (1 - 1/\epsilon_B^{-1}) \right| \quad (5.8)$$

En nuestro experimento hipotético hemos observado que la reorganización de los dipolos del solvente inducen una transferencia de cargas que aleja cargas de signos opuestos. Entonces, la aparición de FDNL hace que la EB considere una situación de no-equilibrio entre ellas, haciéndolas migrar hacia zonas que permitan restablecerlo. Este debe tomar en consideración las interacciones electrostáticas de naturaleza atractiva del ión con las cargas de polarización, y las interacciones repulsivas de las últimas entre sí. Sin embargo, la ruptura del equilibrio no puede ser explicada sólo en base a este tipo de interacciones ya que la magnitud de la carga de polarización total es inferior a la carga que la induce. Un equilibrio puramente electrostático como el recién mencionado, necesariamente debería localizar las cargas de polarización sobre la superficie del ión.

Por el momento, este es un problema que aún no hemos podido resolver. Este equilibrio no es de naturaleza puramente electrostática del tipo carga-carga. No se trata de interacciones

con multipolos de polarización del solvente de orden superior, ya que esto produciría una ruptura de la simetría radial y debido a que la expansión multipolar se encarga de independizar estas interacciones. Por otra parte, todo parece sugerir que se trata de un efecto íntimamente ligado al alineamiento de los dipolos del solvente al campo del soluto. Surge una pregunta: ¿cuán ficticias son estas cargas? Debe recordarse que en dieléctricos estas, efectivamente, son consideradas ficticias, sin embargo, en conductores son reales y las propiedades y comportamiento de ambas pueden suponerse paralelos /7/. De aquí que en algunos trabajos se hace referencia a una esfera conductora y no a una esfera dieléctrica, cuando se habla del ión en el modelo de Born o de un átomo en modelos de solvatoses. Es claro que no estamos frente a un medio conductor de acuerdo al concepto macroscópico del término. Sin embargo, una secuencia lineal de dipolos polarizables apuntando en el mismo sentido, sí puede ser considerado como tal a pequeña escala, esto aún cuando sólo pueda conducir una cantidad de carga fraccional y sólo en el corto trecho en el que exista tal alineamiento. Por ejemplo, si contamos con tres dipolos polarizables alineados y polarizamos el primero, incrementando su carga en un extremo en un $+|de|$, es posible suponer que en el otro extremo del tercer dipolo la carga

cambiara en $-|de|$. En disoluci3n acuosa podemos ir a3n mas lejos considerando un proceso de conducci3n por transferencias prot3nicas en polimeros de agua, de modo similar al usado para explicar las movilidades i3nicas an3malas del prot3n en electroqu3mica /65/. Suponiendo v3lida esta hip3tesis, este proceso de conducci3n deber3a propagarse en promedio, s3lo hasta la regi3n intermedia, es decir, precisamente donde se rompe dicho alineamiento debido a la agitaci3n t3rmica. Entre los factores que podr3an dificultar la capacidad de alineamiento podemos mencionar impedimentos est3ricos, repulsiones electrost3ticas entre los dipolos, existencia de asociaciones espec3ficas entre las mol3culas de solvente, saturaci3n an3mala, electrostricci3n, etc.

Este delineamiento del problema nos parece l3gico y creemos que tratamientos mec3nico-estad3sticos nos dar3an la raz3n sobre su participaci3n en la energ3tica de solvataci3n. Lamentablemente, esto agudiza nuestro problema ya que si se trata de un i3n central positivo, este proceso de conducci3n tendr3a como efecto una transferencia espont3nea de carga negativa hacia la superficie del i3n y una positiva hacia la regi3n intermedia, incrementando a3n mas la energ3a de interacci3n, contrariamente a la explicaci3n que buscabamos. Por el momento dejamos este tema abierto a nuevas consideraciones.

Un sistema real en el cual se pueda considerar la existencia de un equilibrio entre las cargas en una situación como la modelada por Born, podría consistir de un ión esférico en un solvente apolar que posea una polarizabilidad isotrópica de manera que pueda darse una polarización orientacional del solvente sin privilegiar ningún eje molecular.

Dado que un incremento en la temperatura habitualmente conlleva una disminución de ϵ_B , se concluye que la magnitud de la carga de polarización total también disminuye. Sin embargo, se vio que existe un incremento en la pendiente de la región intermedia junto a una disminución de su grosor y un acercamiento de esta hacia el soluto. Entonces se espera que un aumento de temperatura tienda a concentrar las cargas de polarización en regiones mas cercanas al ión. Dado que al aumentar moderadamente la temperatura se facilita la solubilización de electrólitos y que esta propiedad se encuentra directamente relacionada con ΔA_0 /109/, el efecto del corrimiento predomina sobre la reducción de q^{pol} . En todo caso, se esperaría que en solventes que posean valores muy negativos de la derivada $(\delta\epsilon/\delta T)_P$, la tasa de variación del aumento en la solubilidad con la temperatura sea baja, e incluso que, excediendo algún valor crítico, la aniquilación de cargas de polarización pudiera invertir esta

situación disminuyendo la solubilidad. Sobre esto se ha visto que esta depresión de ϵ es mas pronunciada a altas temperaturas /102/.

En términos rigurosos, la definición de las cargas de polarización (Ec. 5.6) y la procedencia de la expresión integral dada por la Ec. 5.5, restringen la discusión precedente a la solvatación iónica. Sin embargo, muchos de estos conceptos fundamentales pueden generalizarse a la situación multipolar. Por ejemplo, para solutos dipolares esféricos, es posible definir dipolos de polarización del solvente, $\vec{\mu}^{pol}$, como:

$$\vec{\mu}^{pol} = - \sigma \vec{\mu} \quad \sigma = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{\epsilon_0 + 2\epsilon_1} \quad (5.9)$$

siendo $\vec{\mu}$ el momento dipolar del soluto, σ una constante de proporcionalidad, $\epsilon_0=1$ y ϵ_1 la permitividad dieléctrica relativa del solvente puro. Nótese que la magnitud de esta inducción es pequeña ($79\mu/161$ en agua) en relación a la magnitud de la inducción de cargas de polarización ($79q/80$ en agua), y que la geometría del soluto no participa. Para solventes de alta polaridad, $q^{pol} \approx q$ y $\vec{\mu}^{pol} \approx \vec{\mu}/2$, sugiriendo que, en relación al vacío, el solvente reacciona mas eficientemente atenuando campos intensos que campos debiles. También recordemos que según Kielich, la TCR subestima este factor /92/.

Si r_0 es el radio de la cavidad, el Campo de Reacción de Onsager (CRO, Ec. 2.27), puede expresarse como:

$$\Delta A_1 = - \frac{\mu\mu^{pol}}{\epsilon_0 r_0^3} \quad (5.10)$$

Entonces, la contribución electrostática a la energía de solvatación dipolar, ΔA_1 , puede visualizarse como debida al dipolo del soluto centrado en la cavidad y supuesto ideal, interactuando con el dipolo de polarización del solvente. Este sería inducido en el solvente por la presencia del soluto y se puede demostrar que se situaría en la superficie de este último antiparalelo al eje del dipolo central. Esta disposición particular se debe a que las superficies equipotenciales del dipolo no son esféricas y, a diferencia de la situación unipolar, tiene como efecto la inducción de redistribuciones electrónicas en solutos con polarizabilidad no-nula.

La introducción de FDNL en la solvatación dipolar usando modelos esféricos con regiones locales, obliga a redefinir la constante de proporcionalidad σ . Para los casos con una y dos regiones dieléctricas locales, estas constantes son el negativo de los términos entre corchetes de las Ecs. 3.156 y 3.157, respectivamente. Se observa un aporte combinado de las propiedades dieléctricas y disposición geométrica de todas las regiones del solvente sobre un dipolo de polarización único,

también situado en la superficie de la cavidad.

Aún cuando la interpretación de estos factores es difícil, se mantiene válida la conclusión anterior sobre la maximización de aportes maximizando la diferencia entre las propiedades dieléctricas de las distintas regiones. Si un determinado modelo no concordara en este punto, debería descartarse inmediatamente ya que dejaría abierta la posibilidad de que un mismo soluto dipolar presentara una interacción electrostática mas intensa con un solvente apolar que con uno de alta polaridad. Un análisis numérico superficial basta para evidenciarlo. Por ejemplo, el factor σ de Onsager (Ec. 5.9) toma valores de -0,29, -0,43 y -0,49 para solventes caracterizados por $\epsilon=3, 10$ y 100 , respectivamente. Sorprende la insensibilidad a la polaridad del medio.

Algunos resultados para σ predichos por el modelo monocapa (Ec. 3.156), se tabulan a continuación:

sistema	ϵ_1	ϵ_2	$r_0/\text{Å}$	$r_1/\text{Å}$	σ
1	2	10	2	5	-0,22
2	2	10	2	15	-0,20
3	2	10	10	15	-0,27
4	5	100	2	5	-0,37
5	5	100	10	15	-0,41
6	5	100	10	30	-0,36
7	2	10	10	11	-0,38
8	5	100	10	11	-0,47
9	2	10	2	3	-0,27

En primer término, es posible observar una marcada reducción en la magnitud de σ con respecto al modelo de Onsager. Como ejemplo, los sistemas 4 y 6 en un solvente con $\epsilon=100$ presentan una interacción electrostática sólo algo superior a la predicha por el CRO con $\epsilon=3$.

La comparación de los sistemas dieléctricos homólogos 1 a 3 y 4 a 6 muestra la marcada insensibilidad a factores geométricos y sugiere que esta es levemente mas pronunciada en solventes de alta polaridad. Las duplas 1, 2 y 5, 6 muestran que un incremento en el límite de alcance de la saturación dieléctrica, efectivamente reduce la polarización del solvente pero en un grado sospechosamente bajo. Por ejemplo, el sistema 6 considera una región local con $\epsilon=5$ que se extiende 20\AA hacia el exterior. El sistema análogo donde los FDNL muestran un alcance de 5\AA (sistema 5), generan una diferencia de sólo cinco centésimas en σ . Las alteraciones en el radio de la cavidad (sistemas 2 y 3) producen un incremento en la magnitud de σ algo mas pronunciados que cambios en el radio de la esfera de solvatación (sistemas 1, 2 y 5, 6). Este resultado particular no debe inducir a pensar erróneamente que la elección del radio de la cavidad no merece un análisis detallado. Si bien, no influye apreciablemente sobre σ y, por lo tanto, en la magnitud del

dipolo de polarización, su participación es determinante en la energía de interacción dipolar. La razón es que esta es la única magnitud que determina el grado de aproximación de los dipolos del soluto y de polarización del solvente y que la energía de interacción exhibe una dependencia inversamente proporcional al cubo de este acercamiento.

El único parámetro capaz de alterar apreciablemente la magnitud de σ y del CROM monocapa, es el grado de compresión de la esfera de solvatación. Este efecto puede apreciarse confrontando el sistema 7 con los sistemas 1 a 3 y el 8 versus los sistemas 4, 5 y 6. Una visión comparativa de ambos grupos pone de manifiesto que el cambio llega a ser dramático en solventes de baja polaridad. Este importante resultado era esperable reconociendo que la manipulación del grosor de la región local es una forma de modificar el gradiente de ϵ en la región de salto abrupto. También permite recalcar con un ejemplo físico, el hecho matemático trivial de que el gradiente de ϵ no es una función lineal del grosor de la región dieléctrica. Incrementos grandes de este grosor en esferas de solvatación inicialmente grandes (sistemas 2 versus 1 y 6 versus 5), no modifican profundamente el gradiente, a la inversa de regiones con gradiente muy pronunciado. La situación límite se obtiene

cuando r_1 tiende a r_0 , el gradiente de ϵ se hace infinito en la superficie del soluto, y este CROM tiende al CRO. Análogamente al caso unipolar, aquí el CRO puede ser considerado la cota máxima a cualquier CROM esférico que incorpore efectos de saturación dieléctrica. Este límite (el CRO), supone únicamente la presencia de polarización orientacional, despreciando las contribuciones entálpicas a ΔA_1 . En relación a sistemas reales, el CRO presenta una mejor aproximación que la EB, ya que se espera que solutos dipolares no induzcan en el solvente FDNL muy marcados. Esto equivale a considerar la inexistencia de lo que denominamos región interna, y localizar la región de salto abrupto en la superficie del soluto. Además, como se trata de campos menos intensos, la influencia del termostato es mas marcada sobre la competencia entre los efectos alineadores del campo y los de la agitación térmica. Incrementos en la temperatura comprimen mas fácilmente hacia el ión la región intermedia aumentando su gradiente máximo, incrementando $\hat{\mu}^{pol}$, la energía de interacción y entonces, la solubilidad. Sin embargo, la disminución de la constante dieléctrica macroscópica del solvente posee el efecto opuesto sobre $\hat{\mu}^{pol}$, tendiendo a una reducción de la interacción. La competencia entre estos efectos define un aumento o disminución de la solubilidad. A este respecto, es un hecho

experimental bien conocido que la solubilidad de gases apolares en solventes dipolares aumenta y luego disminuye al aumentar paulatinamente la temperatura /65/. Una competencia de esta naturaleza extrapolada a cuadrupolos de polarización del solvente, basta para fundamentar este comportamiento. El hecho de que este se manifieste en solutos apolares se debe a la rápida reducción de la magnitud de los momentos eléctricos de polarización del solvente de ordenes superiores y a la intensidad relativa de sus interacciones. En el caso cuadrupolar, el corrimiento hacia un gradiente infinito es fácil, pero la magnitud del momento de polarización inducido en el solvente es muy pequeña. Disminuciones de la permitividad del solvente la reducen aún más, hasta la situación límite en que la energía cinética translacional supera la energía de interacción soluto-solvente, favoreciendo su paso a la fase gaseosa.

Ahora supongamos un soluto dipolar capaz de generar una saturación dieléctrica perfecta de la polarización orientacional en una primera esfera de solvatación y que fuera de esta, el solvente sólo presente polarización orientacional. El modelo monocapa permitiría tratarlo con $\epsilon_1=1$, $\epsilon_2=\epsilon_B$ y $r_1=r_0+R_S$, donde ϵ_B es la constante dieléctrica del solvente puro y R_S el diámetro promedio de sus moléculas. En este caso, el CROM (Ec. 3.156) se

reduce al CRO (Ecs. 5.10 y 5.9), pero incrementando todos sus subíndices en una unidad. En términos físicos, el dipolo de polarización es transferido a la superficie de la primera esfera de solvatación, desapareciendo todas las contribuciones de la región interna. Entonces, los efectos de la saturación dieléctrica ideal sobre ΔA pueden evaluarse usando un incremento en el radio del soluto igual al grosor de la región en la que se manifiesta. Esta deducción también es aplicable a la situación unipolar. Como corolario, es posible sugerir que la parametrización de radios moleculares usando A sin una adecuada justificación teórica, puede estar encubriendo manifestaciones de la saturación dieléctrica. Al respecto, Roux y col., basados en tratamientos termodinámico-estadísticos han afirmado que la saturación dieléctrica y el radio de Born (que depende de la carga iónica y de la temperatura) "son dos manifestaciones del mismo fenómeno a nivel microscópico" /67/. Reconociendo el mérito de esta conclusión, no podemos concordar en que físicamente tenga la misma validez hablar de saturación dieléctrica o de radio de Born. A nuestro entender, la saturación dieléctrica está directamente ligada a conceptos microscópicos, mientras que el radio de Born, al ser producto de parametrizaciones, posee un mayor carácter macroscópico. De acuerdo a nuestra discusión

previa, el radio de Born encubre efectos de saturación dieléctrica y la equivalencia a la que se refieren Roux y col., sólo puede ser aceptada en términos matemáticos. Se podría argumentar la situación inversa (que la saturación dieléctrica encubre el fenómeno "radio de Born"), sin embargo, nos parece muy difícil explicar en términos cuánticos la fuerte dependencia que presenta con la carga y la temperatura y los grandes incrementos sobre el radio iónico requeridos, pese a que es razonable esperar que los radios reales se aproximen a los cristalográficos. Mas adelante retomaremos este tema.

El caso límite de un soluto capaz de inducir una saturación dieléctrica completa en todo el solvente, en este modelo puede tomarse haciendo tender r_1 al infinito en el CROM monocapa. Este procedimiento puede traducirse en un alejamiento infinito de $\vec{\mu}^{pol}$, anulándose ΔA_1 . Entonces, también en este caso puede considerarse la existencia de una compensación exacta entre las contribuciones entálpicas y entrópicas totales en las regiones donde el solvente se encuentra perfectamente alineado al campo del soluto. La inducción a casos de multipolos de orden superior es inmediata.

Es claro que tanto la electrostática como la termodinámica clásicas son ciencias macroscópicas de naturaleza netamente

experimental. Ellas se dedican a la sistematización y búsqueda de interrelaciones entre magnitudes macroscópicas medibles. Consecuentemente, sus desarrollos formales son independientes (pero, lógicamente, no excluyentes) de las explicaciones a nivel molecular que puedan plantearse sobre las propiedades y comportamientos que ellas estudian. Por este motivo, desde sus formulismos no podemos deducir funciones que relacionen la permitividad con el acercamiento al ión. Estas deben obtenerse indirectamente a través de información experimental o bien, de tratamientos termodinámico-estadísticos. Al respecto, es sugerente la observación de Pollok y Alder sobre la similitud que presentan principalmente en la región intermedia, la función de distribución radial estadística, $g(r)$, con un factor de apantallamiento efectivo desde el cual se puede deducir $\epsilon(r)$ /94/. De todos modos, en la literatura existen variadas expresiones teóricas y fenomenológicas de estas funciones /33,34,42-50,84-86/.

Una de las expresiones destacada fue propuesta por Block y Walker quienes consideraron la parte radial de la ecuación diferencial $\vec{\nabla} * \vec{D} = \vec{\nabla} \epsilon(r) * \vec{E} = - \vec{\nabla} \epsilon(r) * \vec{\nabla} \phi = 0$ para un soluto dipolar y plantearon una función $\epsilon(r)$ que la satisface /43/. Esta solución ha sido denominada ecuación de Saturación Exponencial Inversa

(Ec. 3.116). En este trabajo incorporamos esta dependencia a la Ec. 5.1, obteniendo la EBM de la Ec. 3.117. Dicha EBM puede ser reconocida como la ecuación de Abe /41,36/, quien la derivó siguiendo el procedimiento dado por Slater y Frank /82,83/. Como puede apreciarse en el Apéndice XII, nuestra metodología es directa mostrando las ventajas comparativas de la Ec. 5.1. Análogamente, aplicamos la Ec. 5.1 a las ecuaciones de Saturación Ión-Dipolo /84,85/, de Medio Difuso /42,44/ y de Medio Denso /42,44/, obteniendo respectivamente, las nuevas EBM de las Ecs. 3.119, 3.122 y 3.125. Estas EBM, desarrolladas en series de Taylor, se transforman, respectivamente, en las Ecs. 3.120, 3.123 y 3.126. En ellas se observa que el término de orden cero tiende a la EB, por lo que los de orden superior pueden ser interpretados como correcciones debidas a la presencia de FDNL. Dichas correcciones son positivas, ratificando nuestras conclusiones sobre la EB como cota máxima a $|\Delta A_0|$.

Una de las ventajas de expresar estas EBM como desarrollos infinitos es que permite dividir las por la EB, obteniéndose formas analíticas que permiten estudiar la magnitud porcentual de los FDNL predichos por cada ecuación $\epsilon(r)$. En la sección 25 hemos considerado una de las formas integrales análogas a la Ec. 5.1, pero con simetría prolato esferoidal (Ec. 3.94). Ella considera

al ión como un hilo de carga homogéneamente distribuida entre los focos de la cavidad, interactuando con las cargas de polarización (cuya definición lógica es igual que en el caso esférico dada por la Ec. 5.6), localizadas en superficies prolato esferoidales homofocales. Esta expresión permite construir EBM's prolato esferoidales, EBMPE, por incorporación de funciones de la permitividad dieléctrica con el acercamiento al ión que consideren anisotropía prolato esferoidal, $\epsilon(\lambda)$. Entonces, las EBMPE consideran FDNL y desviaciones de la esfericidad para iones que presentan esta simetría aproximada. Hasta la fecha, la única EBM en la literatura que considera estos dos aspectos de manera simultanea, fue propuesta por nosotros /75/. El problema para el desarrollo de EBMPE's es la inexistencia de ecuaciones que describan la anisotropía esferoidal con el acercamiento al ión, $\epsilon(\lambda)$. Como una primera aproximación a la solución de este problema, hemos sugerido construir este tipo de ecuaciones por simple sustitución de la variable radial r , por la variable esferoidal λ prolata u oblata, en las funciones $\epsilon(r)$ existentes. Nos ha interesado restringir las ecuaciones susceptibles de este reemplazo, imponiendo tres condiciones de borde. La primera consiste en requerir que en la superficie del ión la permitividad dieléctrica sea unitaria. Además deben

mostrar una tendencia asintótica a la constante dieléctrica macroscópica del solvente puro con un alejamiento suficientemente grande. Si el esferoide se transforma en una esfera, la ecuación esferoidal debe tender a la respectiva expresión esférica. En términos matemáticos estas exigencias pueden expresarse como:

$$1. \epsilon(\lambda_0) = 1 \quad (5.11)$$

$$2. \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \epsilon(\lambda) = \epsilon_B \quad (5.12)$$

$$3. \lim_{d \rightarrow 0} \epsilon(\lambda) = \epsilon(r) \quad (5.13)$$

Hemos verificado que las funciones $\epsilon(r)$ consideradas en la sección 24 son bien comportadas en el sentido que satisfacen estos requerimientos y hemos procedido a cambiar su simetría radial por la esferoidal (Ecs. 3.127, 3.130, 3.132 y 3.134). Su incorporación a la Ec. 3.94 nos permitió desarrollar las EBMPE's mostradas en las Ecs. 3.128, 3.131, 3.133 y 3.135. A modo de ejemplo, hemos expresado la EBMPE de la Ec. 3.128 en función de la excentricidad de la cavidad (Ec. 3.129), observando que cuando esta se anula, se recupera la EBM de Abe para solutos con simetría esférica (Ec. 3.117). De modo análogo, los términos $t=0$ de todas las EBMPE's tratadas en la sección aludida, tienden a

las EBM's esféricas respectivas, motivo por el cual hemos interpretado los términos $t \geq 1$ con factores correctivos a la no-esfericidad. Los términos en k son debidos a FDNL y el término $t=k=0$ es la EB.

En la sección 26 se usa la expresión integral de ΔA_0 oblato esferoidal (Ec. 3.105) para construir por vez primera, EBM's oblato esferoidales, EBMOE's. En la literatura no existen expresiones de esta naturaleza por los mismos motivos explicados en el caso prolato, siendo el procedimiento y consideraciones generales de este último, también aplicables aquí. La Ec. 3.105 considera al ión como un disco de carga homogéneo centrado entre los focos de la cavidad, interactuando con las cargas de polarización situadas en superficies oblato esferoidales confocales. Las nuevas EBMOE's se presentan en las Ecs. 3.136 a 3.139. Al igual que sus análogos con simetría prolata, los términos $t=0$ corresponden a las EBM's esféricas respectivas, interpretandose los con $t \geq 1$, como correcciones producto de las desviaciones de la esfericidad hacia la simetría oblata. Los términos $k \geq 1$ son correcciones introducidas por los FDNL y el término $t=k=0$, es la EB.

Debe mencionarse que el uso de series de Taylor para las expresiones integrales de ΔA_0 esferoidales, además de

simplificar la integración, trae una segunda consecuencia matemática. Una vez incorporado algún modelo de FDNL mediante alguna función $\epsilon(\lambda)$ con una de estas simetrías, su resolución automáticamente determina la solución para la simetría restante ya que estas sólo difieren en un factor $(-1)^t$ externo a las integrales.

Es interesante notar que, de acuerdo a las Ecs. 3.68, y 3.89 a 3.91 para el caso prolato esferoidal, las cargas de polarización pueden ser definidas de igual forma que en el caso esférico y entonces, en el caso límite, cuando se consideran infinitas capas de grosor infinitesimal, estas se determinan por las Ecs. 5.6 y 5.7. De acuerdo a esta observación, concordamos con Constanciel en que las cargas de polarización totales parecen ser independientes de la forma de la cavidad que se considere /61/. De hecho, Karplus y col, trabajando con consideraciones termodinámico-estadísticas, usan la carga de polarización total de la Ec. 5.7 como condición de normalización de la función de densidad de carga neta inducida en el solvente /67/. Entonces las formas integrales exactas en el sentido que no involucran series finitas para ΔA_0 con simetrías esferoidales prolata y oblata, son, respectivamente:

$$\Delta A_0 = \frac{q}{4d} \int_{\lambda_0}^{\infty} \ln \left[\frac{\lambda + 1}{\lambda - 1} \right] * dq^{pol} \quad (5.14)$$

$$\Delta A_0 = \frac{q}{4d} \int_{\lambda_0}^{\infty} \operatorname{arccotg} \lambda \, dq^{\text{pol}} \quad (5.15)$$

Retornando a la Ec. 5.7 y considerando la Ec. 5.6, se observa que cualquier función $\epsilon(r)$ (o $\epsilon(\lambda)$) compatible con nuestro desarrollo formal, necesariamente debe cumplir:

$$\int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \, dr = \int_{r_0}^{\infty} d\epsilon^{-1}(r) = 1 - \epsilon_B^{-1} \quad (5.16)$$

Adicionalmente, debe satisfacer los requerimientos dados por las Ecs. 5.9 y 5.10 para iones esféricos y las Ecs. 5.9 a 5.11 para iones esferoidales. Esta condición de normalización es una consecuencia directa de la definición de cargas de polarización dada por la Ec. 5.6, definición general para cavidades esféricas y esferoidales. De acuerdo a la Ec. 5.16, el conocimiento de una función $\epsilon(r)$ cualquiera, inmediatamente define una función $\sigma(r)$ y viceversa. Hemos denominado esta función como "función de distribución radial de cargas de polarización". Nuestra dirección es clara. Como la termodinámica clásica o la electrostática no pueden proporcionarnos su forma, es necesario recurrir a la mecánica estadística. Un conocimiento

más acabado de los factores que determinan la situación de equilibrio entre las cargas de polarización y el sistema, permitirá construir estas funciones de distribución estadísticas para luego, ser traducidas a $\epsilon(r)$ y, por integración con la Ec. 5.1, a nuevas EBM's. Es decir, hemos establecido un nexo de unión con la termodinámica estadística que puede proporcionarnos EBM's fundamentadas a nivel microscópico. Sin embargo, aún no tenemos un conocimiento cabal de los factores que rigen este equilibrio, motivo por el cual este nexo aún no está completo. A pesar de esto, mientras se completa, existe la posibilidad de experimentar con funciones que puedan parecer razonables.

Comparando una esfera con un elipsoide de igual volumen, la Ec. 5.1 predice un ΔA_0 menor. Como consecuencia, se espera que iones moleculares con un amplio grado de libertad conformacional, tiendan a alejarse de la geometría esférica con la finalidad de maximizar su capacidad de interacción con el solvente. Además de este factor, existe otra fuerza directora que apunta en sentido opuesto. Se trata de la energía de cavitación de naturaleza desestabilizante. Una esfera al maximizar su volumen minimizando la superficie accesible al solvente, minimiza la energía de cavitación. De acuerdo a esto, cuando se posean alternativas en la elección de la cavidad, previamente es

necesario evaluar cual de ambos factores predominará.

Solutos moleculares que presentan desviaciones de la simetría esférica no pueden ser descritos de buena manera por multipolos ideales si es que se considera solo uno o dos términos de la expansión multipolar. Ehrenson ha estudiado las consecuencias energéticas generales de distintos tipos de desviaciones de la simetría radial de la distribución de cargas del soluto /95/, lo que equivale a considerar multipolos excéntricos. De su trabajo se deduce que las distribuciones de cargas radialmente inhomogéneas generan efectos energéticos profundos, especialmente si parte o la totalidad de la distribución se acerca a la superficie de la cavidad. En dicho caso, una posible alternativa de cálculo podría ser vía la consideración de cavidades esferoidales con regiones locales, como los sistemas de la sección 19.

En caso de seleccionarse una cavidad esferoidal, los parámetros que la definen pueden deducirse partiendo de datos de masas molares y densidades obtenidos en fase condensada /87/, usando el baricentro de cargas nucleares de valencia /26/, mediante ajustes computacionales /114/, etc. Adicionalmente, Buckley y Maryott, en un artículo que analiza el efecto de cambios en la geometría de cavidades elipsoidales con la

polaridad del fluido y la temperatura, han tabulado valores de excentricidades provenientes de modelos a escala y de valores parametrizados /115/. Basados en el trabajo de Ehrenson, pensamos que desde el punto de vista teórico, la mejor elección consiste en situar el baricentro de cargas nucleares en el origen coordinado y dirigir el dipolo total a lo largo del eje mayor del elipsoide, evitando situar cargas en las cercanías de la superficie. Cualquiera sea la elección, el uso de cavidades esferoidales requiere de un estudio detenido de los parámetros que la describen.

En la sección 27 presentamos expresiones que permiten evaluar clásicamente las contribuciones electrostáticas a la termodinámica de solvatación iónica considerando los casos multicapa. Con esta finalidad se requiere conocer valores de las derivadas de ϵ con T y P. Al respecto, existen algunos datos empíricos para ϵ_B y en las cercanías de iones atómicos en agua /15,108,111/, sin embargo, estos son insuficientes, en particular si consideramos que nos interesa principalmente la región intermedia. Una alternativa consiste en estudiar esta región de modo indirecto. Para ello es posible encontrar valores promedio de ϵ en las regiones de interés usando alguna función $\epsilon(r)$ que se estime razonable. Este valor promedio puede ser identificado con

algún solvente determinado y luego, usar sus derivadas de ϵ con T y/o P. Otra aproximación para la evaluación de propiedades termodinámicas consiste en restringir los cálculos a modelos con una capa local y usar los datos empíricos de la literatura. Esta aproximación puede justificarse en un cierto grado argumentando que como la polarización orientacional predomina en la región externa, las principales contribuciones a las derivadas con respecto a T provienen de allí. Con respecto a las derivadas con P, es razonable suponer que son pequeñas y que los principales aportes también provienen de regiones externas. Lamentablemente, las contribuciones lejanas, si bien contribuyen de manera importante a las derivadas, no lo hacen de igual manera a ΔA_0 ya que se encuentran moduladas un factor de peso r^{-1} . Las contribuciones netas de importancia provienen de la región intermedia y dado que todas las propiedades termodinámicas se derivan de ΔA_0 , se sigue que la termodinámica de solvatación electrostática completa puede derivarse estudiando solo esta región. Sobre esto, nótese que todas las funciones de exceso esféricas incorporan factores $1/\epsilon_j$ y/o $1/r_j$.

Se podrán considerar soluciones mas refinadas a este problema solamente cuando se desarrollen teorías que permitan dar cuenta en buena forma del comportamiento $\epsilon(r,T,P)$.

Los modelos multicapa pueden prestar ayuda a esta línea de investigación, escalonando la región intermedia con un número grande de cascarones finitos, y modelar distintas funciones que puedan parecer físicamente razonables.

En el Apéndice II y en esta misma sección (27) hemos presentado expresiones que permiten incluir el efecto de una variación del volumen de la cavidad por cambios en T o P (Ecs. 3.153, 3.154, II.35, II.36). Aún cuando estas relaciones son formalmente correctas, datos empíricos sugieren que estos efectos son de poca importancia /115/. Hemos desechado sugerencias que consideran grandes variaciones del radio de la cavidad con la temperatura en orden a dar cuenta de cambios entrópicos por razones físicas ya delineadas y que retomaremos mas adelante. Probablemente, con incrementos apreciables en T, podrían influir de modo mas radical otros efectos como el de un cambio en la geometría de la cavidad o alteraciones en las interacciones específicas e inespecíficas soluto-solvente /115/. Según nuestra discusión, una forma simple y matemáticamente correcta de modelarlos consiste en considerar corrimientos en las localizaciones y grosores relativos de las diversas regiones dieléctricas, en particular, en la del salto abrupto.

Para los casos esferoidales, puede procederse de igual

forma.

En resumen, en este trabajo proponemos que, prácticamente toda la termodinámica de solvatación electrostática puede evaluarse desde la región intermedia en la cual, el gradiente de ϵ toma un valor máximo. Para iones atómicos, esta región debería localizarse de modo aproximado, entre uno y tres diámetros moleculares de la molécula de solvente. En el caso de iones moleculares o moléculas dipolares neutras que inducen FDNL menos marcados, la región de salto abrupto podría localizarse en la primera esfera de solvatación.

Es bien sabido que en la literatura ha existido un notorio esfuerzo por mejorar la EB incrementando el radio iónico de maneras casi siempre arbitrarias /41,116/, considerando una región vacía /39/ o parametrizándolos /117/. El radio total resultante ha sido denominado radio de Born, r_B . Se ha visto que este tipo de procedimientos permite predecir de muy buena manera la termodinámica de solvatación iónica sin mayores complicaciones posteriores por lo que se han considerado prácticamente inútiles otros intentos como es el caso de la consideración de los FDNL. Como mencionamos, la alta compresión que debería existir sobre iones en solventes de alta polaridad, nos indica que la elección más razonable debería consistir en usar radios y/o geometrías

cristalográficas. Basados en nuestros resultados podemos desestimar la validez teórica de este tipo de aproximaciones. Consideremos que sobre el radio del ión, r_0 , existe un incremento Δr_0 debido a la presencia de la saturación dieléctrica que, si es completa, no manifiesta contribuciones a ΔA_0 . Entonces, el radio de Born, $r_B = r_0 + \Delta r_0$, define el inicio del salto abrupto donde se localizan las cargas de polarización y por lo tanto, donde se generan las contribuciones a ΔA_0 . La demostración puede lograrse de modo análogo al caso dipolar, considerando una única esfera de solvatación de grosor Δr_0 , con $\langle \cos \theta \rangle_E = 1$ (es decir, $\epsilon_1 = \epsilon_0 = 1$ en la Ec. 3.64), y un medio externo con $\epsilon_2 = \epsilon_B$. Este procedimiento permite recuperar la EB con un radio de Born $r_B = r_0 + \Delta r_0$. Como la EB considera implícitamente las cargas de polarización localizadas sobre la superficie del ión, el efecto físico de este incremento consiste en poner en contacto la superficie con las cargas del solvente. Entonces, implícitamente se considera la región de saturación dieléctrica máxima localizada dentro del ión y por lo tanto se incorporan los efectos de los FDNL como un incremento del radio y no como una depresión de ϵ . Este "superión", compuesto por el ión y una fracción del solvente (en analogía con el método de supermolécula), se encuentra en contacto con las cargas de polarización, simulando la situación

en la cual la EB posee capacidad predictiva. Sobre este tipo de trabajos es interesante notar que Latimer y col. /122/ mostraron que una buena parametrización de los radios consistía en sumar la distancia estimada entre la superficie del ión y el centro del dipolo de la molécula de agua. Hirata y col. argumentaron que esta aproximación incorpora exitosamente la asimetría dipolar de la molécula de agua en los modelos de continuo /123/. Esto permite dar cuenta de las diferencias existentes en los incrementos radiales que deben usarse para aniones y cationes. Como el radio de Born es función de la carga del ión y de T /67/, su uso en ΔH y ΔS es difícil, excepto que se incorporen sus derivadas. Adicionalmente, resultados Monte-Carlo preliminares sugieren que iones pequeños muestran contribuciones importantes a ΔA_0 , provenientes de la segunda esfera de solvatación /67/. Desde nuestro punto de vista, si las contribuciones de la primera esfera de solvatación son despreciables, esta última observación implica que la saturación dieléctrica de la primera esfera de hidratación es prácticamente completa y, por lo tanto, el radio de Born debería ser aproximadamente la suma del radio iónico más el diámetro de una molécula de agua. Con respecto a un radio fuertemente dependiente de la temperatura, creemos que desde un punto de vista físico es más razonable hablar en términos de una

competencia entre los efectos orientacionales determinados por la carga del ión y de la agitación térmica sobre los dipolos del solvente. Un incremento en la temperatura acerca las cargas de polarización a la superficie del ión reduciendo el radio de Born.

Hemos demostrado que, de acuerdo a la TCR, intentos de justificación teórica del radio de Born deben comenzar considerando la magnitud de los FDNL presentes en el sistema en cuestión. Según nuestro razonamiento, trabajos de esta naturaleza, probablemente ocultan una valiosa información concerniente a la saturación dieléctrica, entre las que se puede destacar las diferencias existentes en aniones y cationes. Dicha información, junto a análisis termodinámico-estadísticos deberían entregarnos una información bastante refinada sobre los eventos microscópicos que ocurren en esta importante región del solvente.

Actualmente estamos considerando la posibilidad de derivar expresiones analíticas que permitan relacionar el radio de Born con el radio iónico mas términos basados en la función de Langevin para la polarización orientacional.

En el capítulo 4 se muestran los desarrollos resumidos tendientes a la obtención de Hamiltonianos de Fock efectivos en la aproximación de Recubrimiento Diferencial Nulo, usando el modelo de solvatoses. Nos hemos basado en algunos resultados clásicos obtenidos en este trabajo (sección 29), aplicando la

aproximación de cargas efectivas que describe al soluto como un conjunto de cargas fraccionales sobre los núcleos interactuando con los solvatores que inducen en el solvente /56/.

En la sección 30 se incorpora el modelo multicapa esférico al Hamiltoniano efectivo (Ec. 4.15) compatible con la EBGm de la Ec. 4.17. Este modelo se denomina CRPLAC. Considerando los casos sin y con una región dieléctrica local ($p=0$ y 1), este esquema se reduce a los modelos CRAC y CRLAC /11,51-54/.

En orden a considerar la desolvatación que se produce en la formación del enlace químico, se ha introducido un factor empírico que considera el recubrimiento interatómico. Producto de este tratamiento es el esquema CRPLAC/R cuyo Hamiltoniano efectivo y EBGm se presentan, respectivamente, en las Ecs. 4.24 y 4.25 (sección 31). Considerando ausencia de recubrimiento, lo que se logra anulando los factores de desolvatación F_{AB} (Ec. 2.116), estas expresiones se reducen al esquema CRPLAC. Además, considerando $p=0$ y 1 , se recuperan las Ecs. 2.118 y 2.134 correspondientes, respectivamente, a las aproximaciones CRAC/R /32,52,56-60/ y CRLAC/R /31,55/.

Con la finalidad de dar cuenta de la distorsión de las densidades electrónicas atómicas producto de la formación de enlaces, hemos desarrollado Hamiltonianos efectivos y EBGm's que

consideran átomos con simetrías esferoidales prolatas y/u oblatas. El primero, denominado CRACE (sección 32), es el análogo esferoidal del esquema CRAC. El Hamiltoniano efectivo y la EBGm respectiva se presentan en las Ecs. 4.43 y 4.44. Es posible apreciar que aparecen términos β_{AB}^0 que hemos denominado "factores de no-esfericidad" y que se calculan usando "factores de no-esfericidad atómicos" con la Ec. 4.42. Estos últimos están dados por las Ecs. 4.57, 4.2 y 4.4 en términos de excentricidades atómicas. Cuando todos los factores beta se anulan, se recuperan las expresiones CRAC.

Un refinamiento posterior ha considerado la introducción de la inhibición a la solvatación específica de cada centro atómico debida a la presencia de átomos muy cercanos, obteniendo el esquema CRACE/R que se reduce apropiadamente al CRACE y al CRAC/R (sección 33) /75,76/. Para considerar de manera adicional a la no esfericidad los FDNL, en la sección 34 hemos generalizado nuestros resultados a un número arbitrario de esferas de solvatación considerando el recubrimiento, esquema denominado CRPLACE/R /75,76/. Este esquema permite recuperar todos los Hamiltonianos efectivos y las EBGm's de los métodos antes considerados.

En el desarrollo de los esquemas esferoidales, se ha

supuesto que las excentricidades atómicas son pequeñas en adición a las suposiciones implícitas en los modelos esféricos.

En la Ec.4.55 del esquema CRPLACE/R, el segundo término de la derecha es el operador cuántico de campo de reacción total y cada término j representa la contribución al potencial de reacción actuando sobre el átomo A del soluto, debida a las cargas virtuales de polarización inducidas en la superficie $\lambda=\lambda_j$ por todas las cargas atómicas del soluto. También, cada término de la sumatoria en B es la contribución al potencial de reacción total sobre el átomo A del soluto, debida a todos los solvatores inducidos en el solvente por el átomo B. Como se mencionó, los β_{AB}^j dan cuenta de las desviaciones de la esfericidad. Dado que en cavidades no esféricas $K_A > 1$, se sigue que $\beta_{AB} > 1$. Entonces su rol consiste en incrementar la magnitud de la energía molecular y de todos los parámetros termodinámicos. Este efecto es compensado por los FDNL, motivo por el cual es importante seleccionar buenos valores para las constantes dieléctricas locales.

Es interesante notar que en el contexto original del CRAC, los coeficientes α de las cargas de polarización (Ecs. 4.28), sólo mostraban una dependencia de las propiedades dieléctricas del solvente /73/. El desarrollo del esquema CRAC/R demostró que los α también eran dependientes de los factores de recubrimiento

/11/ y, en el esquema CRLAC/R, de la partición del solvente /31/. Aquí hemos demostrado que los α también son dependientes de la geometría de la cavidad mediante los factores K_{AB} 's (Ecs. 4.2, 4.4 y 4.57). Este resultado es lógico ya que todos estos parámetros influyen el campo de reacción sobre el soluto.

Con respecto a las diferentes particiones de las cargas de polarización (Ecs. 4.45 a 4.48), no intentaremos atribuirles un significado físico, ya que como puntualizó Constanciel, sólo se trata de un artefacto matemático tendiente a mantener la coherencia interna del modelo /61/.

En la sección 35 se tratan los parámetros requeridos por estos esquemas. Hemos observado que el factor de desolvatación atómico, f_A , calculado empíricamente por la Ec. 2.106, no siempre cumple las restricciones de las Ecs. 2.117, 4.59 y 4.60, motivo por el cual sugerimos usar la Ec. 4.61.

En el presente, es difícil dar una buena metodología para calcular excentricidades atómicas (y entonces K_B^j y β_{AB}^j). Sin embargo, parece razonable optimizar estos valores con la metodología CRACE/R y luego usarlos en los modelos multicapa ya que conociendo sus grosores, es posible calcular las excentricidades de las capas. En una primera aproximación, es posible usar la misma excentricidad para todos los átomos de modo

de delinear el rango de valores físicamente razonables que puedan ser usados como datos iniciales en la parametrización.

En lo referente a las integrales de interacción soluto-solvente, hemos generalizado la parametrización de Miertus y Kysel Modificada por Contreras y Aizman /31/, de modo de poder evaluar integrales que consideren solvatos asociados a cualquier esfera de solvatación (Ecs. 4.63 a 4.68) /75,76/. Nos hemos referido a esta parametrización como MKMG.

En la sección 36 se presentan ecuaciones que permiten la evaluación de contribuciones electrostáticas a las funciones de estado de solvatación normales. Estas consideran el esquema CRPLACE/R ya que se trata del esquema mas general, desde el cual pueden derivarse fácilmente todos los demás /75,76/.

El procedimiento del campo de reacción autoconsistente optimiza la energía libre de solvatación. Las otras propiedades termodinámicas se calculan después de la convergencia, usando la matriz densidad, datos de constantes dieléctricas y la parametrización MKMG. Las consideraciones termodinámicas generales dadas para las ecuaciones clásicas también son aplicables aquí.

Debemos notar que la Ec. 4.70 restringida al caso esférico con una región local y sin considerar recubrimiento, ha sido

aplicada al estudio de la protonación de alquilaminas en agua mostrando una sobreestimación de la entropía de solvatación /62/. Creemos que, además de la no consideración del recubrimiento, el principal factor responsable de esta sobreestimación se debe a que la región de salto abrupto no se encuentra bien modelada. La inclusión de un número mayor de capas, traería como consecuencia una reducción drástica del aporte de la superficie que define el inicio del solvente no perturbado debido a su mayor alejamiento, y la aparición de contribuciones de menor magnitud provenientes de la región intermedia. Aparentemente, este factor de error no fue considerado debido a los significados físicos atribuidos a los términos de la Ec.11 de la Ref. 62. De acuerdo a esa interpretación, el primer término correspondería a la primera esfera de solvatación y el segundo al solvente no perturbado. Según nuestra interpretación, este modelo no considera la región interna, mientras que la región local intenta modelar la región de salto abrupto (este sería el motivo por el cual en la Ref. 31 se logra una mejor aproximación para moléculas usando $\epsilon_1 = \epsilon_{IR}$ en lugar de ϵ_{op}). Efectivamente, la primera contribución corresponde a una entalpía debida a la polarización electrónica del solvente, y la segunda, a una contribución entrópica producto de la polarización orientacional. Sin embargo, estos términos muestran

separadamente los factores en competencia de la región intermedia.

Las principales contribuciones a la energía de solvatación son la electrostática, las interacciones específicas soluto-solvente y la energía de cavitación (Apéndice II) /9,10,40/. Por otro lado, la TCR se encuentra restringida sólo a la evaluación de las contribuciones electrostáticas. Si cobran importancia las interacciones específicas soluto-solvente, ellas pueden considerarse fácilmente usando modelos mixtos de continuo mas supermolécula. En el caso de considerar moléculas muy voluminosas, puede ser importante considerar la energía de cavitación. Esta contribución puede evaluarse usando simulaciones Monte Carlo /119/, teoría de partículas escaladas /13/, partiendo de datos de tensiones superficiales /120,121/, o de solubilización de gases nobles /105,106/. Expresiones analíticas que relacionan esta contribución a la superficie del soluto accesible al solvente, pueden encontrarse en las referencias 28,99,103 y 109.

A la luz de nuestra discusión clásica, hemos demostrado que la saturación dieléctrica es tal que no genera aportes netos a la termodinámica de solvatación electrostática y que estos provienen de la región de salto abrupto donde los efectos

orientacionales compiten con la agitación térmica. Creemos que este sorprendente resultado ha encubierto la real magnitud de los FDNL desorientando a los investigadores en esta área como puede ejemplificarse con los intentos de justificar un incremento desmesurado del radio iónico. Proponemos orientar esfuerzos hacia la elucidación cuantitativa de los fenómenos generados en las regiones interna y principalmente, la intermedia. Consideramos que cualquier teoría refinada del efecto solvente debe estar sustentada en una buena descripción de esta zona y que una comprensión razonablemente buena permitirá que los modelos multicapa clásicos y cuánticos cobren la importancia que merecen como herramientas predictivas. Por el momento, una buena aplicación de estos modelos consiste en estudiar esta región intermedia fraccionándola en muchas capas delgadas y probando distintos comportamientos de ϵ .

Por otra parte, aún cuando ϵ es una magnitud macroscópica, no se conoce un límite inferior para su aplicabilidad a nivel microscópico. Al respecto, según algunos autores, el concepto de continuo electrostático es aplicable aún a una escala como la considerada acá /67/. Creemos que nuestros resultados apoyan esta sugerencia y que el uso de estos modelos simples nos permitirá profundizar aún mas en esta área del conocimiento.

APENDICE I

CONSIDERACIONES ELECTROSTATICAS /7/.

El campo eléctrico \vec{E} , en el vacío, se define como:

$$\vec{E} = \lim_{e \rightarrow 0} \vec{F}/e \quad (\text{I.1})$$

En esta ecuación, \vec{F} representa un campo de fuerzas Coulombiano y e una carga de prueba infinitesimal que permite medir el campo eléctrico de la distribución generatriz, ρ , sin alterarlo.

En la medición de campos eléctricos en la materia no es posible usar directamente esta definición, excepto que se especifique el material particular empleado. Para subsanar este problema, es conveniente redefinir en las ecuaciones de Maxwell, el campo eléctrico, \vec{E} , y el desplazamiento dieléctrico, \vec{D} , como campos vectoriales que satisfacen:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{0} \quad (\text{I.2})$$

y el teorema de Gauss para \vec{D} :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (\text{I.3})$$

Consideremos la Ec. I.2. Usando el teorema de Stokes, ella puede ser expresada como:

$$\oiint_S \vec{\nabla} \times \vec{E} \cdot d\hat{s} = \oint_C \vec{E} \cdot d\hat{c} \quad (\text{I.4})$$

En la Ec. I.4, la primera integración corre sobre una superficie arbitraria que encierra la distribución de cargas con ds , un vector unitario normal a ella, y la segunda por una curva cerrada (recorrida por un vector unitario tangente a ella, $d\hat{c}$) cualquiera sobre dicha superficie. Si el campo de fuerzas es conservativo, la integral de línea no dependerá de la trayectoria seguida y, como esta es cerrada, se cumplirá:

$$\oint_C \vec{E} \cdot d\hat{c} = 0 \quad (\text{I.5})$$

En estas condiciones, \vec{E} es una función de estado y, para una trayectoria abierta entre los estados 1 y 2, debe existir una función escalar, ϕ , que cumpla:

$$\int_1^2 \vec{E} \cdot d\hat{c} = \int_1^2 \vec{\nabla}\phi \cdot d\hat{c} = \phi(2) - \phi(1) \quad (\text{I.6})$$

Este campo escalar se denomina potencial electrostático. Combinando las Ecs. I.5 y I.6, se obtiene la relación:

$$\vec{E} = - \vec{\nabla}\phi \quad (\text{I.7})$$

De manera análoga, aplicando el teorema de Green (también

llamado de la divergencia) a la Ec. I.3, se deduce que el vector \vec{D} debe ser continuo en la dirección normal a la superficie. De aquí surge una de las condiciones de borde que hemos usado en la resolución de nuestros sistemas.

Partiendo de las Ecs. I.2 y I.3, se puede demostrar que:

$$\vec{D} - \vec{E} = 4\pi\vec{P} \quad (\text{I.8})$$

donde el vector polarización, \vec{P} , depende de la naturaleza del material y se encuentra definido por la siguiente expansión:

$$\vec{P} = \vec{P} - \vec{\nabla} \cdot \vec{\Theta} + \dots + (-1)^n \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{Y}^{(n+1)} + \dots \quad (\text{I.9})$$

siendo \vec{P} el vector polarización dipolar definido como una densidad dipolar del medio. El segundo término de la derecha en esta ecuación es el producto contraído del gradiente y el tensor densidad cuadrupolar. El término en n representa el producto interno n veces contraído entre el producto tensorial del gradiente n veces repetido y el tensor densidad multipolar de orden n+1, $\vec{Y}^{(n+1)}$. En este trabajo solo consideraremos la polarización dipolar del medio y, excepto que se especifique otra cosa, se usará como sinónimo de polarización. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que para solventes apolares, el segundo término de la derecha es el principal aporte a la polarización. A este

respecto, consideraremos un solvente realmente apolar, como aquel que posee una constante dieléctrica inferior a 10.

En términos termodinámico-estadísticos, la polarizabilidad dipolar puede definirse como el valor promedio del coseno del ángulo entre el momento dipolar permanente del solvente y el campo eléctrico \vec{E} , en el fluido:

$$P = \langle \cos\theta \rangle_E = L(\theta) = L(\mu E/3kT) \quad (\text{I.10})$$

donde $L(\theta)$ es la función de Langevin dada por:

$$L(\theta) = \coth(\theta) - \theta^{-1} \quad (\text{I.11})$$

o bien, desarrollada en serie de Taylor:

$$L(\theta) = \theta/3 - \theta^3/45 + 2\theta^5/945 - \dots \quad (\text{I.12})$$

Cuando se considera la presencia de campos eléctricos de baja intensidad, se desprecian los términos iguales o superiores a θ^3 .

La aplicación de un campo eléctrico de intensidad moderada a un solvente aumenta su densidad dipolar por:

1) Efectos de Traslación: Polarización por Deformación o Polarización Inducida que puede provenir de:

1a) la Polarización Electrónica debida al corrimiento espacial de

los orbitales moleculares o distorsión electrónica, generando un dipolo inducido.

1b) la Polarización Atómica debida a la distorsión de la configuración nuclear de equilibrio, contribuyendo a la formación de un dipolo inducido.

La magnitud de estos efectos depende de los tensores polarizabilidad e hiperpolarizabilidad dipolar, permanentes e inducidos. En aplicaciones al efecto solvente se considera prácticamente despreciable la polarización atómica.

2) Efectos de rotación: Polarización orientacional como consecuencia de la tendencia a la reorientación antiparalela de los dipolos permanentes. En otros términos, es la parte del vector polarización dipolar debida a la diferencia de orientación con respecto al promedio temporal de la distribución de dipolos en el solvente puro en igualdad de condiciones de temperatura y presión. En los sistemas que nos interesan, esta última contribución a la polarización es la más importante.

Aún considerando campos eléctricos de intensidad moderada, se observa una proporcionalidad directa con la polarización:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (\text{I.13})$$

La constante de proporcionalidad se denomina

susceptibilidad dieléctrica y depende de la naturaleza del medio. Cuando la respuesta del dieléctrico es anisotrópica, esta magnitud se transforma en un tensor.

De las Ecs. I.8 y I.13, y considerando solamente la polarización dipolar, se deduce:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = (1 + 4\pi X)\vec{E} = \epsilon\vec{E} = -\epsilon\vec{\nabla}\Phi \quad (\text{I.14})$$

es decir, en estas condiciones, existe una relación lineal entre \vec{D} y \vec{E} . La constante ϵ se denomina "permitividad dieléctrica relativa" o "constante dieléctrica" y depende de los parámetros termodinámicos temperatura, presión y composición al igual que X.

En el caso de campos eléctricos de alta intensidad, se pierde la respuesta lineal dada en la Ec. I.13, debiendo añadirse términos correctivos:

$$\vec{P} = X\vec{E} + \xi E^2\vec{E} \quad (\text{I.15})$$

Cuando se hace necesario considerar esta corrección, se habla de la existencia de Fenómenos Dieléctricos No Lineales, FDNL. En nuestros modelos clásicos, solo consideraremos respuestas lineales del medio de acuerdo a la Ec. I.13.

Aún cuando la aparición de FDNL puede provenir de diversos factores y manifestarse de diferentes maneras, en general nos

interesan sólo dos tipos: la saturación dieléctrica y la electrostricción /7,16/.

En rigor, la saturación dieléctrica puede ser definida como el efecto de los términos segundo y superiores en la expansión de la función de Langevin para $\langle \cos\theta \rangle_E$.

Si un dieléctrico se encuentra polarizado por un campo eléctrico, la aplicación de un segundo campo de distinto sentido encontrará una cierta resistencia a la reorientación de los dipolos con respecto al mismo dieléctrico no perturbado. En este caso se habla de la existencia de saturación dieléctrica o saturación dieléctrica de la polarizabilidad orientacional. La saturación dieléctrica es total cuando los dipolos se encuentran completa y fuertemente orientados, de modo que no ofrecen respuesta a la aplicación de otro campo de menor intensidad. Este efecto se manifiesta como una disminución de la constante dieléctrica. Aún cuando algunos autores separan las contribuciones de los dipolos totales e inducidos /7/, nosotros adoptaremos una convención diferente. Nos referiremos a la saturación dieléctrica como debida fundamentalmente al efecto recién descrito, más aportes dipolares debidos a la existencia de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades isotrópicas y anisotrópicas.

Es posible demostrar que un campo eléctrico inhomogéneo de

intensidad E ejerce sobre una molécula dipolar una fuerza traslacional, \vec{F} , dada por:

$$\vec{F} = \vec{\mu} \cdot \vec{\nabla} E + \alpha \vec{E} \cdot \vec{\nabla} E = (\vec{\mu} + \vec{\mu}_{\text{ind}}) \cdot \vec{\nabla} E \quad (\text{I.16})$$

donde $\vec{\mu}$ y $\vec{\mu}_{\text{ind}}$ son sus momentos dipolares permanente e inducido y α su polarizabilidad supuesta isotrópica. Así, si su momento dipolar total apunta en la dirección del campo, la molécula será desplazada hacia zonas de mayor intensidad generandose un gradiente de concentración. Si se trata de una sustancia pura sometida a presión constante, este efecto se traducirá en un aumento en su densidad en las regiones de mayor gradiente. Este fenómeno se denomina electrostricción y se manifiesta como un incremento en la constante dieléctrica. Generalmente se considera que, en los casos que nos interesan aquí, su contribución es pequeña en relación a la saturación dieléctrica.

Combinando las Ecs. I.3, I.7 y I.14, y reconociendo que la divergencia de un gradiente es el operador de Laplace, se logra:

$$\nabla^2 \Phi = -4\pi \rho / \epsilon \quad (\text{I.17})$$

Esta es la ecuación de Poisson para el caso de un dieléctrico que presenta respuestas de polarización lineales (Ecs. I.13 y I.14). En aquellas regiones donde no existan cargas generatrices de campo, esta ecuación se reduce a la ecuación de

Laplace:

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (\text{I.18})$$

En coordenadas polares esféricas y esferoidales prolatas y oblatas, la Ecuación de Laplace para dieléctricos lineales presenta separabilidad y posee soluciones generales conocidas.

Considerando sólo regiones exentas de cargas manantiales, y aceptando dieléctricos no lineales descritos por la Ec. I.15, la ecuación de Laplace se transforma en la siguiente ecuación lineal inhomogénea:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{4\pi \xi}{1+4\pi X+4\pi \xi E^2} \vec{E} \cdot \vec{\nabla} E^2 \quad (\text{I.19})$$

APENDICE II

CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS

Al estudiar la energética de solvatación es posible proponer diferentes particiones para la energía de solvatación /10,11,33,38,40,99,103,104/. Recurriremos a la descripción que se explica a continuación y que se esquematiza en la Fig.20.

Consideremos un sistema compuesto por una molécula de soluto (Σ) aislada y por un colectivo de moléculas de solvente (S) que interaccionan entre sí y que se encuentran en equilibrio térmico a la temperatura T. Mediante un proceso isotérmico, el soluto se transfiere al solvente lográndose finalmente, una nueva posición de equilibrio. Denominamos energía de solvatación, ΔA_{sol} , al cambio de energía entre estos estados para el sistema soluto-solvente completo /11/.

Como se demostró en la sección 3, la energía de solvatación es una diferencia de energía libre del sistema Σ -S completo. En el estado inicial, la energía libre, A_i , de este sistema puede ser escrita como:

$$A_i = E^\Sigma + A^S \quad (II.1)$$

donde E^Σ representa la energía del soluto aislado y A^S la energía libre del solvente puro a la temperatura T. En el estado final, la energía libre, A_f , del sistema Σ -S puede ser

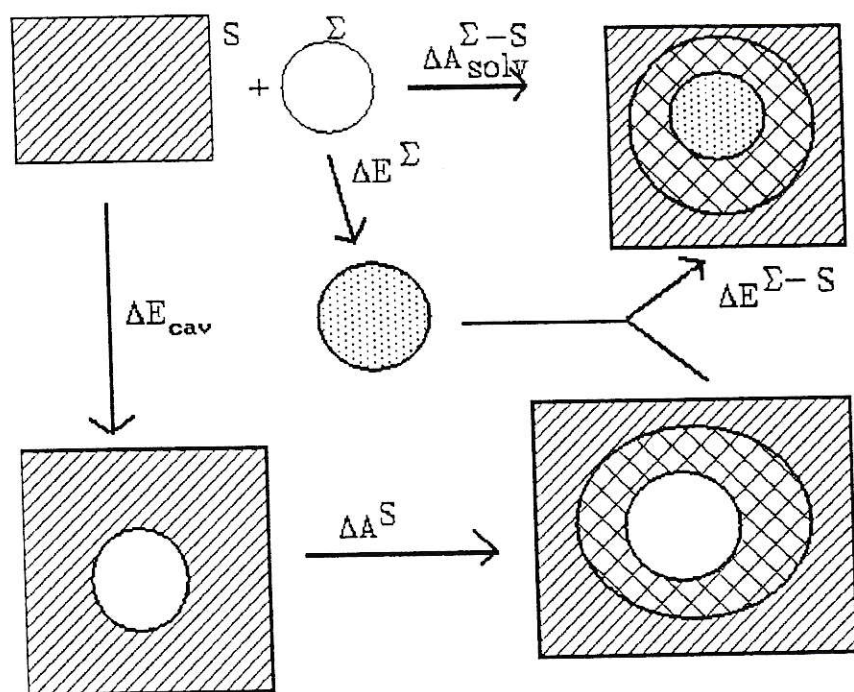


Figura 20. Esquema que muestra un ciclo termodinámico, con la partición de la energía libre de solvatación empleada en este trabajo (ver Ec. II.4). El dibujo no está a escala.

descompuesta de acuerdo a:

$$A_f = E^\Sigma + \Delta E^\Sigma + A^S + \Delta A^S + \Delta E^{\Sigma-S} + \Delta E_{\text{cav}} \quad (\text{II.2})$$

siendo ΔE^Σ y ΔA^S las energías de polarización del soluto y del solvente, respectivamente, $\Delta E^{\Sigma-S}$ la energía de interacción soluto-solvente y ΔE_{cav} la energía de cavitación.

ΔE_{cav} es el aporte energético restringido al reordenamiento en la microestructura del solvente requerido para formar una cavidad vacía con la geometría del soluto. Debe notarse que esta definición contrasta con otra muy usada en la literatura donde el término de cavitación se refiere a la introducción en el solvente de un soluto apolar como es el caso de los gases nobles /105,106/. Dicha contribución energética se esquematiza en la figura 20.

La energía de polarización del soluto, ΔE^Σ , representa el aporte energético requerido para llevar la molécula de soluto aislada desde una situación de equilibrio hasta un estado final igual al que presenta en disolución, es decir, considerando la distorsión sufrida por su densidad electrónica y su configuración nuclear (polarización electrónica y atómica, ver Apéndice I). Análogamente, ΔA^S , se refiere al cambio sufrido por el solvente (polarización electrónica, atómica y orientacional; ver Apéndice I), pero excluyendo la energía de cavitación. En otros términos,

el estado inicial es el solvente puro cavitado y el final, el solvente puro en la misma situación que presenta cuando existe una única molécula de soluto disuelta, ambos estados en equilibrio térmico a la temperatura y presión total de la disolución (ver figura 20).

Como su nombre lo indica, la energía de interacción Σ -S, $\Delta E^{\Sigma-S}$, agrupa todas las contribuciones energéticas provenientes de la interacción del soluto polarizado interactuando con el solvente también polarizado, ambos en la situación de equilibrio termodinámico que se presenta en la disolución. A su vez, este término de interacción puede ser descompuesto de acuerdo a:

$$\Delta E^{\Sigma-S} = \Delta E_{el}^{\Sigma-S} + \Delta E_{esp}^{\Sigma-S} \quad (\text{II.3})$$

donde $\Delta E_{el}^{\Sigma-S}$ y $\Delta E_{esp}^{\Sigma-S}$ representan, respectivamente, la energía de interacción electrostática o inespecífica y la energía de interacciones específicas. En el texto, ambos términos han sido denotados simplemente por ΔE_{el} y ΔE_{esp} , respectivamente.

En rigor, ΔE_{el} representa el aporte energético debido a la interacción de naturaleza puramente Coulombica entre todos los multipolos totales del soluto con el solvente polarizable. Es decir, el soluto se describe mediante la expansión completa de multipolos permanentes, los cuales poseen la posibilidad de ser

incrementados mediante la introducción de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades multipolares. A su vez, el solvente se describe por medio del vector polarización expandido en términos de sus multipolos permanentes e inducidos (ver Ecs. I.9 y I.15). En la práctica, el soluto se describe por una carga cuando es iónico, por un dipolo cuando es dipolar o por un cuadrupolo cuando es apolar, multipolos que pueden o no ser incrementados por polarizabilidades, casi siempre dipolares. El solvente se describe por su polarización dipolar, que en algunos casos puede incrementarse mediante una polarizabilidad dipolar y, para solventes apolares, considerando la polarizabilidad cuadrupolar. La polarizabilidad dipolar puede considerarse como debida a contribuciones orientacionales, electrónicas o atómicas (ver Anexo I). La primera es la más importante y la última, habitualmente se supone despreciable.

ΔE_{esp} da cuenta de las interacciones soluto-solvente de naturaleza cuántica tales como la formación de puentes de hidrógeno y/o transferencia de carga.

De acuerdo a las Ecs. II.1 y II.2, la energía libre de solvatación para el sistema soluto solvente, $\Delta A^{\Sigma-S}_{\text{solv}}$, queda:

$$\Delta A^{\Sigma-S}_{\text{solv}} = \Delta E^{\Sigma} + \Delta A^S + \Delta E^{\Sigma-S} + \Delta E_{\text{cav}} \quad (\text{II.4})$$

Si ahora consideramos la Ec. II.3, la Ec. II.4 queda:

$$\Delta A^{\Sigma-S}_{\text{solv}} = \Delta E^{\Sigma} + \Delta A^S + \Delta E^{\Sigma-S}_{\text{el}} + \Delta E^{\Sigma-S}_{\text{esp}} + \Delta E_{\text{cav}} \quad (\text{II.5})$$

Como una primera aproximación al problema que nos interesa, podemos asumir despreciables las interacciones de naturaleza cuántica, podemos restringirnos a solutos pequeños y despreciar la energía de cavitación y podemos tratar solo con solutos impolarizables (quedando claro que existen formas para evaluar estas contribuciones en caso necesario). Bajo estas condiciones, la energía de solvatación se reduce a:

$$\Delta A^{\Sigma-S}_{\text{solv}} = \Delta A^S + \Delta E^{\Sigma-S}_{\text{el}} \quad (\text{II.6})$$

De acuerdo a la sección 3, es posible reconocer la suma de la derecha en la Ec. II.6 como la energía de inserción, $\Delta E^{\Sigma-S}_{\text{ins}}$, que lógicamente, también depende de la naturaleza del solvente.

En términos matemáticos:

$$\Delta A^{\Sigma-S}_{\text{solv}} \approx \Delta E^{\Sigma-S}_{\text{ins}} = \Delta A^S + \Delta E^{\Sigma-S}_{\text{el}} \quad (\text{II.7})$$

Con esta definición, la energía de solvatación para cualquier sistema puede ser descompuesta como:

$$\Delta A^{\Sigma-S}_{\text{solv}} = \Delta E^{\Sigma-S}_{\text{ins}} + \Delta E^{\Sigma} + \Delta E^{\Sigma-S}_{\text{esp}} + \Delta E_{\text{cav}} \quad (\text{II.8})$$

Usando la Ec. 2.4 de la sección 3 y la Ec. II.8, finalmente se logra la expresión general general:

$$\Delta A^{\Sigma-S}_{\text{solv}} = 1/2 \Delta E^{\Sigma-S}_{\text{el}} + \Delta E^{\Sigma} + \Delta E^{\Sigma-S}_{\text{esp}} + \Delta E_{\text{cav}} \quad (\text{II.9})$$

Si nuevamente consideramos despreciables las contribuciones específicas, la energía de cavitación y nos restringimos a solutos impolarizables, la Ec. II.9 nos permite evaluar la energía libre de solvatación solamente a partir de la energía de interacción electrostática soluto-solvente. Esta magnitud se encuentra resolviendo la ecuación de Laplace para dieléctricos lineales. En lo que sigue, omitiremos los superíndices Σ , S y Σ -S de las distintas contribuciones energéticas.

Nuestro tratamiento clásico solo considera la parte electrostática para solutos impolarizables (es decir, la energía de inserción, ΔE_{ins}). Sin embargo, existe la posibilidad de considerar la polarización sustituyendo los multipolos permanentes de la distribución de cargas por los multipolos totales, de igual manera que en el tratamiento de Onsager para solutos dipolares polarizables /5/.

Si bien las relaciones termodinámicas que siguen son generales /65/, nos restringiremos a las contribuciones electrostáticas de solvatación para solutos impolarizables con distintos grados de aproximación para el solvente.

En la sección de antecedentes teóricos se demostró que el trabajo reversible de inserción isotérmico e isocórico, evaluado por medio de la electrostática clásica, puede ser identificado con un cambio en la energía libre de Helmholtz ΔA , de acuerdo a:

$$W_{el} = \Delta E_{ins} = \Delta A_{T,V} \quad (II.10)$$

El proceso de inserción involucra la transferencia del soluto desde el vacío hasta el seno del solvente cavitado. Con respecto al estado final, es necesario recalcar que se considera al soluto interaccionando únicamente con el solvente. Desde el punto de vista termodinámico, la ausencia de interacciones en el estado inicial corresponde al estado ficticio de un gas con coeficiente de fugacidad unitaria (es decir, un gas ideal). Por su parte, el estado final al omitir las interacciones soluto-soluto, puede ser identificado con un coeficiente de actividad unidad en el límite de dilución infinita, es decir, una disolución diluida ideal /65/. De aquí que, si además consideramos este cambio energético realizado a la presión constante de una atmósfera, constituya un cambio normal. Adicionalmente, el tratamiento electrostático de inserción hace referencia a una situación del soluto descargado, por lo cual nos estamos refiriendo a diferencias entre magnitudes termodinámicas absolutas.

Por otra parte, la evaluación experimental de funciones de estado termodinámicas de solvatación (también denominadas de exceso /67/), se realiza en condiciones isotérmicas e isobáricas y son tabuladas para cambios entre estados normales a la

temperatura de 298.15 K y a 1 atm de presión. Con la finalidad de poder contrastar las predicciones teóricas con datos empíricos, es necesario hallar una relación cuantitativa entre nuestra magnitud central ($\Delta A_{T,V}$) y los datos tabulados ($\Delta A_{T,P}$). Para ello, consideremos la definición de la energía libre de Helmholtz /65/:

$$dA = dU - d(TS) \quad (\text{II.11})$$

Acotando a condiciones isotérmicas e isobáricas:

$$dA_{T,P} = dU_{T,P} - TdS_{T,P} \quad (\text{II.12})$$

Ahora conectemos los estados inicial y final con un camino reversible y supongamos que nuestro sistema, además de trabajo eléctrico, es capaz de realizar trabajo del tipo presión-volumen, W_{p-v} . Entonces, la variación de energía interna experimentada por el sistema al evolucionar entre dos estados infinitesimalmente próximos sobre este camino será dada por:

$$dU_{T,P} = TdS_{T,P} + \overline{d}w_{p-v} + \overline{d}w_{el} \quad (\text{II.13})$$

donde las barras sobre los derivadas de trabajo denotan una diferenciación inexacta. Introduciendo la Ec. II.13 en la II.12 e integrando, se obtiene:

$$\Delta A_{T,P} = W_{el} + W_{P-V} = W_{el} + P \Delta V \quad (\text{II.14})$$

donde se ha considerado que $\delta W_{P-V} = -PdV$. Comparando esta expresión y la Ec. II.10, encontramos:

$$\Delta A_{T,P} = \Delta A_{T,V} + P(\bar{V}_{sol} - \bar{V}_{gas}) \quad (\text{II.15})$$

En la Ec. II.15, \bar{V}_{sol} corresponde al volumen molar parcial del soluto en la fase líquida, y \bar{V}_{gas} al volumen molar en el estado gaseoso. En condiciones normales, el volumen molar de gases es alrededor de mil veces mayor que el de fases condensadas, motivo por el cual no se incurre en un error apreciable si \bar{V}_{sol} se supone despreciable. Adicionalmente, como nuestro modelo considera gases perfectos, podemos reescribir la siguiente relación aproximada:

$$\Delta A_{T,P} \approx \Delta A_{T,V} - RT \quad (\text{II.16})$$

donde R es la constante universal de los gases y el término RT no depende del soluto. La Ec. II.16 permite la predicción teórica de $\Delta A_{T,P}$ y su posterior contrastación con la experimentación. Con $\Delta A_{T,P}$ conocido, es posible hallar formas explícitas para cualquier otra magnitud de estado termodinámica.

La energía libre de Gibbs molar parcial en condiciones isotérmicas e isobáricas es:

$$d\bar{G}_{T,P} = d\bar{H}_{T,P} - d(T\bar{S})_{T,P} \quad (\text{II.17})$$

con \bar{H} , la entalpía molar parcial definida por:

$$d\bar{H}_{T,P} = d\bar{U}_{T,P} + d(P\bar{V})_{T,P} \quad (\text{II.18})$$

La introducción de las Ecs. II.18 y II.13 en la Ec. II.17, conducen a:

$$d\bar{G}_{T,P} = d\bar{w}_{el} \quad (\text{II.19})$$

Las Ecs. II.10 y II.19 demuestran que:

$$\Delta\bar{G}_{T,P} = \Delta\bar{A}_{T,V} \quad (\text{II.20})$$

Esta expresión explica por qué en la literatura el trabajo de inserción es denominado simplemente energía libre sin especificar de qué tipo ni en qué condiciones.

Dado que el potencial químico, μ , se define como la derivada parcial de la energía libre de Gibbs con respecto al número de moles del soluto en condiciones isotérmicas, isobáricas y a composición constante exceptuando la del soluto en cuestión, reconocemos:

$$\Delta\mu_{T,P} = \Delta\bar{G}_{T,P} \quad (\text{II.21})$$

La entropía de exceso se obtiene usando:

$$\Delta \bar{S}_{T,P} = - \left[\frac{\delta \Delta \mu_{T,P}}{\delta T} \right]_P \quad (\text{II.22})$$

La entalpía (Ec. II.17) y la Ec. II.22, proporcionan:

$$\Delta \bar{H}_{T,P} = \Delta \bar{G}_{T,P} + T \left[\frac{\delta \Delta \mu_{T,P}}{\delta T} \right]_P \quad (\text{II.23})$$

El volumen molar parcial de exceso es:

$$\Delta \bar{V}_{T,P} = \left[\frac{\delta \Delta \mu_{T,P}}{\delta P} \right]_T \quad (\text{II.24})$$

Esta ecuación, junto a las Ecs. II.18, II.23 y II.24, conducen a:

$$\Delta \bar{U}_{T,P} = \Delta \mu_{T,P} - \left[\frac{\delta \Delta \mu_{T,P}}{\delta T} \right]_P - \left[\frac{\delta \Delta \mu_{T,P}}{\delta P} \right]_T \quad (\text{II.25})$$

o bien, de acuerdo a la relación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta \bar{U}_{T,V} = \Delta \bar{G}_{T,V} - T \left[\frac{\delta \Delta \bar{G}_{T,V}}{\delta T} \right]_P \quad (\text{II.26})$$

El cambio en las capacidades caloríficas molares parciales a presión constante, $\Delta \bar{C}_P$, es (omitiendo los subíndices T y P):

$$\Delta \bar{C}_P = T \left[\frac{\delta \Delta \bar{S}_{T,P}}{\delta T} \right]_P \quad (\text{II.27})$$

El cambio en los coeficientes de dilatación cúbicos molares parciales, $\Delta \bar{\alpha}$, es:

$$\Delta \bar{\alpha} = \left[\frac{\delta \Delta \ln \bar{V}}{\delta P} \right]_T \quad (\text{II.28})$$

La variación en los coeficientes de compresibilidad isotérmica molares parciales, $\Delta \bar{K}$, es:

$$\Delta \bar{K} = - \left[\frac{\delta \Delta \ln \bar{V}}{\delta P} \right]_T \quad (\text{II.29})$$

Todas estas identidades termodinámicas también pueden ser referidas a magnitudes molales parciales, dependiendo de la escala de actividades seleccionada para la tabulación de resultados experimentales. Al respecto, es posible recordar que dentro de las escalas referidas a disoluciones diluidas ideales (ya que hay una referida a disoluciones ideales) existe la escala racional (con fracciones molares) y las escalas prácticas que trabajan con molaridades, molalidades y normalidades /65/. Cada una de estas escalas poseen sus propios coeficientes de actividad y estados normales definidos de manera diferente. Por ejemplo, en

la escala de molalidades, una de las más usadas, el estado normal del solvente es el solvente puro a la temperatura y presión total de la disolución en equilibrio con la fase gaseosa. El estado normal del soluto (con coeficiente de actividad y actividad unitaria) se refiere al estado ficticio de molalidad unidad en la que se mantienen las propiedades que presentaría en el límite de dilución infinita en las mismas condiciones de temperatura y presión anteriores. A pesar de estas complicaciones, es posible la interconversión de datos entre las distintas escalas /65/. Algunos ejemplos tendientes a relacionar resultados de procedimientos electrostáticos con datos experimentales se muestran en trabajos de Muirhead-Gould y Laidler /96,107/. La situación se complica para el caso de disoluciones de electrólitos donde, además del uso de escalas con distintas unidades de concentración, deben introducirse convenciones para la solvatación de iones aislados (habitualmente del protón), por lo que estos valores pueden variar de un autor a otro (por ejemplo, comparar referencias 70, 15 y 108). Al respecto, es interesante notar que Noyes ha proporcionado un gran número de contribuciones electrostáticas extraídas de datos experimentales que pueden ser confrontados directamente con los teóricos /15,108/.

Si se requieren datos de energías libres de solvatación

iónica en solventes no acuosos, es posible combinar los datos de Noyes con energías de transferencia /40/.

En la aplicación de las relaciones termodinámicas anteriores hemos supuesto que la dependencia con T y P de cualquier función de estado, X, se encuentra implícita en la o las constantes dieléctricas, de modo que se cumplen:

$$\left[\frac{\delta \Delta X}{\delta T} \right]_P = \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta \epsilon} \right]_P \left[\frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right]_P \quad (\text{II.30})$$

$$\left[\frac{\delta \Delta X}{\delta P} \right]_T = \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta \epsilon} \right]_T \left[\frac{\delta \epsilon}{\delta P} \right]_T \quad (\text{II.31})$$

Estas ecuaciones (II.30 y II.31) suponen que el volumen molecular (o bien, en términos de la teoría de Onsager, el volumen disponible de una molécula de soluto) no sufre variaciones al cambiar las condiciones de temperatura y/o presión. En caso de considerar estas dependencias, es posible deducir las siguientes expresiones:

$$\left[\frac{\delta \Delta X}{\delta T} \right]_{P, \epsilon} = \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta V} \right]_{P, \epsilon} \left[\frac{\delta V}{\delta T} \right]_{P, \epsilon} = \alpha V \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta V} \right]_{P, \epsilon} \quad (\text{II.32})$$

donde α representa al coeficiente de dilatación cúbica del soluto

en la disolución. A su vez, esta última derivada puede expresarse como:

$$\left[\frac{\delta \Delta X}{\delta V} \right]_{P, \epsilon} = \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta r_0} \right]_{P, \epsilon} \left[\frac{\delta r_0}{\delta V} \right]_{P, \epsilon} = \frac{1}{4\pi r_0^2} \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta r_0} \right]_{P, \epsilon} \quad (\text{II.33})$$

donde se ha considerado un soluto esférico de radio r_0 .

Introduciendo la Ec. II.33 en la Ec. II.32, se obtiene:

$$\left[\frac{\delta \Delta X}{\delta T} \right]_{P, \epsilon} = \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta V} \right]_{P, \epsilon} \left[\frac{\delta V}{\delta T} \right]_{P, \epsilon} = \frac{\alpha r_0}{3} \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta r_0} \right]_{P, \epsilon} \quad (\text{II.34})$$

Entonces, la Ec. II.30 generalizada para considerar variaciones en el volumen de la cavidad del soluto por cambios de temperatura, es:

$$\left[\frac{\delta \Delta X}{\delta T} \right]_P = \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta \epsilon} \right]_{P, V} \left[\frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right]_{P, V} + \frac{\alpha r_0}{3} \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta r_0} \right]_{P, \epsilon} \quad (\text{II.35})$$

y, para variaciones de presión:

$$\left[\frac{\delta \Delta X}{\delta P} \right]_T = \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta \epsilon} \right]_{T, V} \left[\frac{\delta \epsilon}{\delta P} \right]_{T, V} - \frac{K r_0}{3} \left[\frac{\delta \Delta X}{\delta r_0} \right]_{T, \epsilon} \quad (\text{II.36})$$

donde K es el coeficiente de compresibilidad isobárica.

Estas últimas expresiones también pueden ser reescritas en

términos de variaciones en la superficie de la cavidad. El interés de esta dependencia radica en que la superficie accesible al solvente posee directa relación con la energía de cavitación existiendo expresiones analíticas de naturaleza semiempírica entre ellos /28,99,103,109/.

Cuando se aplican campos eléctricos externos de intensidad E, es conveniente considerar la siguiente dependencia de la permitividad dieléctrica:

$$\epsilon = \epsilon(T, \bar{V}, E) \quad (\text{II.37})$$

Entonces, pueden contribuir a un cambio en la constante dieléctrica:

$$\Delta\epsilon = \left[\frac{\delta\epsilon}{\delta\bar{V}} \right]_{T,E} \Delta\bar{V} + \left[\frac{\delta\epsilon}{\delta T} \right]_{\bar{V},E} \Delta T + \left[\frac{\delta\epsilon}{\delta E} \right]_{T,\bar{V}} \Delta E \quad (\text{II.38})$$

Así, una variación en el campo eléctrico da lugar a un cambio en el volumen molar por electrostricción y a un cambio en la temperatura debido al efecto electrocalórico adiabático /110/. Entonces, un cambio medido en la constante dieléctrica por la aplicación de un campo eléctrico, puede ser expresado como:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_e + \Delta\epsilon_a + \Delta\epsilon_{sd} \quad (\text{II.39})$$

donde se ha definido:

$$\Delta\epsilon_e = \left[\begin{array}{c} \delta\epsilon \\ \delta\bar{V} \end{array} \right]_{\bar{V}, E} \Delta\bar{V} \quad (\text{II.40})$$

$$\Delta\epsilon_a = \left[\begin{array}{c} \delta\epsilon \\ \delta T \end{array} \right]_{T, E} \Delta T \quad (\text{II.41})$$

$$\Delta\epsilon_{sd} = \left[\begin{array}{c} \delta\epsilon \\ \delta E \end{array} \right]_{T, \bar{V}} \Delta E \quad (\text{II.42})$$

donde $\Delta\epsilon_e$, $\Delta\epsilon_a$ y $\Delta\epsilon_{sd}$ son contribuciones debidas al efecto electrostrictivo, electrocalórico adiabático y de saturación dieléctrica, respectivamente.

Estas derivadas, además de poder ser identificadas de manera precisa con efectos que nos interesan, poseen la particularidad de ser susceptibles de evaluación experimental. Adicionalmente, existen expresiones teóricas que permiten modelarlos. Para una expresión del efecto electrocalórico adiabático y de la saturación dieléctrica, vease la referencia 111. Para fenómenos electrostrictivos, las referencias 111 a 113.

APENDICE III

SISTEMAS DE COORDENADAS

A) COORDENADAS POLARES ESFERICAS:

El vector posición $\vec{r}=(r,\theta,\phi)$ y sus componentes se relacionan con las coordenadas cartesianas a través de las siguientes expresiones:

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \quad 0 \leq r < \infty \quad (\text{III.1})$$

$$\theta = \arccos(z/r) \quad 0 \leq \theta \leq \pi \quad (\text{III.2})$$

$$\phi = \arctan(y/x) \quad 0 \leq \phi < 2\pi \quad (\text{III.3})$$

De acuerdo a la Fig. 21, un valor r constante define superficies esféricas centradas en el origen. θ constante define conos circulares rectos centrados en el eje z y con los vértices en el origen. ϕ constante define semiplanos en el eje z .

En este sistema coordenado, la ecuación de Laplace dada por la Ec. I.18, toma la forma:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Phi(r) = & \left[\frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left[r^2 \frac{\delta}{\delta r} \right] + \frac{1}{r^2 \text{sen} \theta} \frac{\delta}{\delta \theta} \left[\text{sen} \theta \frac{\delta}{\delta \theta} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2 \theta} \frac{\delta^2}{\delta \phi^2} \right] \Phi(r, \theta, \phi) = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

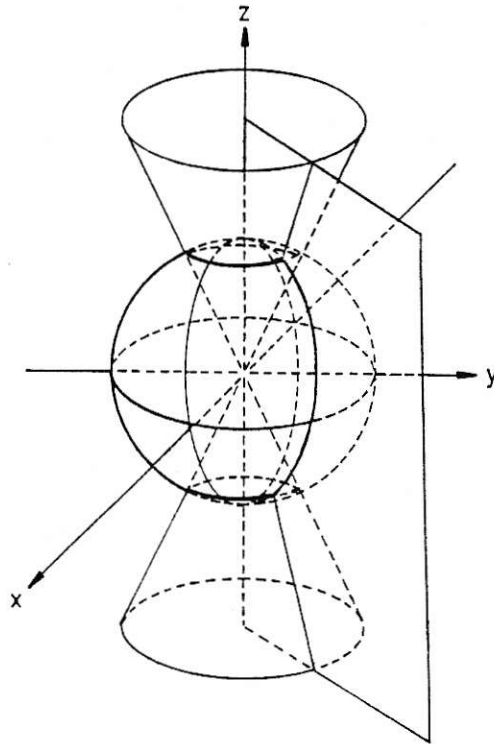


Figura 21. Superficies descritas por el sistema coordenado polar esférico.

B) COORDENADAS PROLATO ESFEROIDALES:

Un ovoide prolato esferoidal se define como el sólido de revolución construido por la rotación de una elipse sobre su eje mayor.

Sea un elipsoide prolato esferoidal con sus focos A y B localizados sobre el eje z y separados por una distancia 2d. Es posible describir el punto r definiendo las coordenadas λ, μ y ϕ de acuerdo a:

$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{2d} \qquad 1 \leq \lambda < \infty \qquad \text{(III.5)}$$

donde r_A y r_B son las distancias que separan los focos respectivos del punto $\vec{r} = (\lambda, \mu, \phi)$. Debe especificarse que, para nuestros propósitos prácticos, siempre se cumple que $1 < \lambda_0$. La variable μ se define como:

$$\mu = \frac{r_A - r_B}{2d} \qquad -1 \leq \mu \leq +1 \qquad \text{(III.6)}$$

y ϕ es el ángulo azimutal sobre el eje de rotación con variación en el rango $0 \leq \phi < 2\pi$.

De acuerdo a la Fig. 22, λ constante define superficies prolato esferoidales, μ constante hiperboloides de dos hojas y ϕ constante semiplanos que incluyen el eje z.

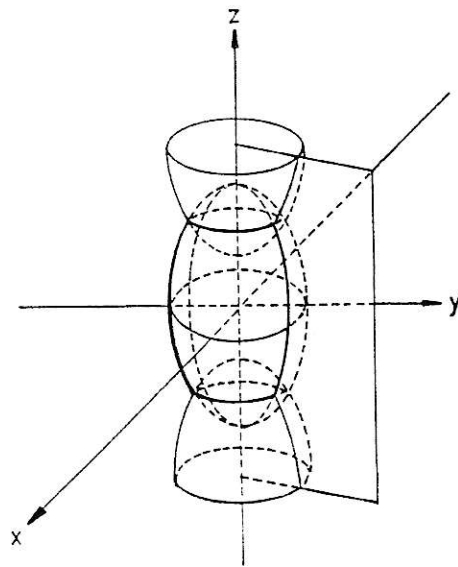


Figura 22. Superficies descritas por el sistema coordenado prolato esferoidal.

El caso límite cuando λ tiende a la unidad, produce una aguja infinitamente delgada localizada entre los focos.

La excentricidad, e , de un elipsoide prolato en términos de sus semiejes es:

$$e = (1 - (b/a)^2)^{1/2} \quad b = c > a \quad (\text{III.7})$$

La ecuación de Laplace (Ec.I.18) en este sistema coordenado, toma la forma:

$$2\Phi(r) = \left[\frac{\delta}{\delta\lambda} \left[(\lambda^2-1) \frac{\delta}{\delta\lambda} \right] + \frac{\delta}{\delta\mu} \left[(1-\mu^2) \frac{\delta}{\delta\mu} \right] + \frac{\lambda^2-\mu^2}{(\lambda^2-1)(1-\mu^2)} \frac{\delta^2}{\delta\phi^2} \right] \Phi(\lambda, \mu, \phi) = 0 \quad (\text{III.8})$$

C) COORDENADAS OBLATO ESFEROIDALES:

Un ovoide oblato esferoidal se define como el sólido de revolución construido por la rotación de una elipse sobre su eje menor.

Sea un elipsoide oblato esferoidal construido por rotación en el eje z de una elipse centrada en el plano xz con focos A y B sobre el eje x separados por una distancia $2d$. Entonces, es posible describir el punto $\vec{r}=(\mu, \lambda, \phi)$ definiendo las coordenadas μ , λ y ϕ de acuerdo a:

$$(\lambda^2 + 1)^{1/2} = \frac{r_A + r_B}{2d} \quad 0 \leq \lambda < \infty \quad (\text{III.9})$$

donde r_A y r_B son las distancias que separan los focos respectivos del punto \vec{r} . Debe notarse que, para nuestros propósitos prácticos, siempre se cumple que $\lambda > 0$. La variable μ se define por la ecuación:

$$(1 - \mu^2)^{1/2} = \frac{r_A - r_B}{2d} \quad 0 \leq \mu \leq 1 \quad (\text{III.10})$$

y ϕ , es el ángulo azimutal sobre el eje de rotación con variación en el rango $0 \leq \phi < 2\pi$.

La constancia de λ define superficies oblatas esferoidales, de μ paraboloides de una hoja (es decir, un sólido de revolución obtenido por rotación sobre un eje perpendicular al eje en el cual se centra la parábola y con este eje de rotación externo a ella) y de ϕ semiplanos que incluyen al eje z . El caso límite cuando λ tiende a cero, genera un disco infinitamente delgado de diámetro $2d$ centrado en el plano xy .

La excentricidad, e , de un elipsoide prolato esferoidal en términos de sus semiejes es:

$$e = ((a/c)^2 - 1)^{1/2} \quad a = b < c \quad (\text{III.11})$$

La ecuación de Laplace en este sistema coordenado toma la forma:

$$\nabla^2 \Phi(r) = \left[\frac{\delta}{\delta \lambda} \left[(1 + \lambda^2) \frac{\delta}{\delta \lambda} \right] + \frac{\delta}{\delta \mu} \left[(1 - \mu^2) \frac{\delta}{\delta \mu} \right] + \right.$$

$$+ \frac{\lambda^2 + \mu^2}{(1-\lambda^2)(1+\mu^2)} \frac{\delta^2}{\delta\phi^2} \mathbb{I} \Phi(\mu, \lambda, \phi) = 0 \quad (\text{III.12})$$

APENDICE IV

POLINOMIOS DE LEGENDRE

Los Polinomios de Legendre de Primera Clase, para cualquier argumento z en el plano complejo, se definen mediante la fórmula de Rodrigues /97/:

$$P_n(z) = \frac{1}{n!2^n} \frac{d^n}{dz^n} \left[(z^2 - 1)^n \right] \quad (\text{IV.1})$$

mientras que los de segunda clase pueden ser definidos usando la forma de Morse-Feshbach /98/:

$$Q_n(z) = \frac{1}{n!2^n} \frac{d^n}{dz^n} \left[(z^2-1)^n \ln \left[\frac{z+1}{z-1} \right] - \frac{1}{2} P_n(z) \ln \left[\frac{z+1}{z-1} \right] \right] \quad (\text{IV.2})$$

expresión aplicable a nuestro trabajo ya que sólo tratamos con argumentos complejos que no incluyen el eje real en el intervalo abierto $(-1,+1)$.

Para argumentos complejos z , exceptuando los puntos x sobre el eje real $-1 < x < +1$, usamos la siguiente definición para las Funciones Asociadas de Legendre:

$$K_n^m(z) = (z^2 - 1)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} K_n(z) \quad (\text{IV.3})$$

donde K representa tanto a P , como a Q .

Para los puntos reales x , comprendidos en el intervalo cerrado $[-1,+1]$, es válida la siguiente relación:

$$P_n^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_n(x) \quad (\text{IV.4})$$

En las fórmulas usadas para el inverso de la distancia en los casos esferoidales, se ha hecho uso de las siguientes definiciones para las funciones asociadas de Legendre con índice m negativo:

$$K_n^{-m} = \frac{(n-m)!}{(n+m)!} K_n^m \quad (\text{IV.5})$$

ecuación válida para todo argumento en el plano complejo. A este respecto debe notarse que la expansión de Hobson en coordenadas oblato esferoidales debe ser multiplicada por el número complejo $i=\sqrt{-1}$ con la finalidad de obtener valores reales /68/.

Por otra parte, es posible demostrar que los polinomios asociados de Legendre de primera y segunda clase, constituyen un conjunto completo con dimensión infinita de funciones linealmente independientes.

Para argumentos $\lambda_0 > 1$, o para argumentos imaginarios, se usan para las derivadas de los polinomios asociados de Legendre

evaluadas en λ_0 las expresiones:

$$\dot{K}_n^m(\lambda_0) = (1-\lambda_0^2)^{-1} \left[(n+1)\lambda_0 K_n^m(\lambda_0) - (n-m+1)K_{n+1}^m(\lambda_0) \right] \quad (\text{IV.6})$$

$$\dot{K}_n^m(\lambda_0) = (1-\lambda_0^2)^{-1} \left[(n+m)K_{n-1}^m(\lambda_0) - n\lambda_0 K_n^m(\lambda_0) \right] \quad (\text{IV.7})$$

En particular, en este trabajo nos interesarán las siguientes relaciones válidas para x real:

$$P_0(x) = P_0^0(x) = 1 \quad (\text{IV.8})$$

$$Q_0(x) = Q_0^0(x) = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{x+1}{x-1} \right] \quad (\text{IV.9})$$

$$\dot{Q}_0^0(x) = \left[(x-1)^2 \ln \left[\frac{x+1}{x-1} \right] \right]^{-1} \quad (\text{IV.10})$$

$$\tau_{00}(\epsilon, x) = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} Q_0^0(x) = \frac{1}{2} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \ln \left[\frac{x+1}{x-1} \right] \quad (\text{IV.11})$$

donde las funciones $\tau_{nm}(\epsilon, x)$ han sido definidas en este trabajo mediante la Ec. 3.44 /97-99/.

Para y reales, entre $0 < y < \infty$ se cumple:

$$Q_0^0(iy) = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{iy+1}{iy-1} \right] \quad (\text{IV.12})$$

$$Q_0^0(iy) = i \sum_{u=0}^{\infty} \frac{(-1)^{u+1}}{(2u+1)y^{2u+1}} \quad (\text{IV.13})$$

$$Q_0^0(iy) = -i \cdot \operatorname{arccotg} y \quad (\text{IV.14})$$

$$\dot{Q}_0^0(iy) = \left[(iy-1)^2 \ln \left[\frac{iy+1}{iy-1} \right] \right]^{-1} \quad (\text{IV.15})$$

$$\tau_{00}(iy) = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot Q_0^0(iy) = -i \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot \operatorname{arccotg} y \quad (\text{IV.16})$$

APENDICE V

RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA SITUADA EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE DOS CAPAS DIELECTRICAS CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /75-77/.

Un corte esquemático del sistema en consideración, junto a los parámetros que lo describen, se muestra en la Fig. 10. Estos últimos se definen en la sección 16.

La solución general de la ecuación de Laplace en coordenadas polares esféricas (Apéndice III), para el potencial electrostático $\Phi(\vec{r})$, en el punto $r=(r,\theta,\phi)$, es:

$$\Phi(r,\theta,\phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm}r^n + F_{nm}r^n + H_{nm}r^{n+1} + \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (V.1)$$

donde $i=\sqrt{-1}$ y los $P_n^m(\cos\theta)$ son los polinomios asociados de Legendre de primera clase con argumento $\cos\theta$ (Apéndice IV). Los coeficientes B_{nm} , F_{nm} , H_{nm} y E_{nm} son factores constantes que serán determinados aplicando las condiciones de borde del caso. Las sumatorias sobre B_{nm} y F_{nm} se originan, respectivamente, en la polarización de las capas dieléctricas locales interna ($a < r < b$) y externa ($b < r < c$). Los términos H_{nm} provienen de la polarización del continuo exterior ($c < r < \infty$). Finalmente, los asociados a r^{-n-1} pueden ser identificados con la expansión multipolar de la

distribución de cargas central $\{q_k\}_{k=1,M}$, situada en $0 \leq r < a$, de acuerdo a la Ec. 2.11.

En esta ecuación, el coeficiente E_{nm} viene determinado por las características particulares de la distribución según la expresión dada en la Ec. 2.12.

De la ecuación V.1 se desprende que el potencial electrostático dentro de la cavidad, Φ_0 , es:

$$\Phi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm} r^n + F_{nm} r^n + H_{nm} r^n + \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (V.2)$$

El potencial de reacción en el interior de la cavidad, Φ_R , se reduce a:

$$\Phi_R(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm} r^n + F_{nm} r^n + H_{nm} r^n \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (V.3)$$

El potencial en la región local interna, Φ_1 , es:

$$\Phi_1(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[F_{nm} r^n + H_{nm} r^n + \frac{G_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (V.4)$$

El potencial en la región local externa, Φ_2 , es:

$$\Phi_2(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[H_{nm} r^n + \frac{K_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (V.5)$$

El potencial electrostático en la región externa, Φ_3 :

$$\Phi_3(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_3} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{M_{nm}}{r^{n+1}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{V.6})$$

En esta expresión se halla implícita la condición de borde que exige una apropiada convergencia a cero para el potencial en el infinito.

En general, para un dieléctrico determinado fuera de la cavidad, las contribuciones a su potencial provienen de la polarización inducida en las regiones externas a él, más el aporte de la distribución de cargas central apantallado por la polarización de todos los dieléctricos que los separan, incluyendo al de la región en cuestión.

Las condiciones de borde para asegurar la continuidad del potencial electrostático son:

$$\Phi_0(r, \theta, \phi) |_{r=a} = \Phi_1(r, \theta, \phi) |_{r=a} \quad (\text{V.7})$$

$$\Phi_1(r, \theta, \phi) |_{r=b} = \Phi_2(r, \theta, \phi) |_{r=b} \quad (\text{V.8})$$

$$\Phi_2(r, \theta, \phi) |_{r=c} = \Phi_3(r, \theta, \phi) |_{r=c} \quad (\text{V.9})$$

Las condiciones de borde tendientes a asegurar la continuidad de la componente normal del vector desplazamiento

dieléctrico:

son:

$$\epsilon_0 \left[\frac{\delta\Phi_0(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=a} = \epsilon_1 \left[\frac{\delta\Phi_1(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=a} \quad (\text{V.10})$$

$$\epsilon_1 \left[\frac{\delta\Phi_1(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=b} = \epsilon_2 \left[\frac{\delta\Phi_2(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=b} \quad (\text{V.11})$$

$$\epsilon_2 \left[\frac{\delta\Phi_2(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=c} = \epsilon_3 \left[\frac{\delta\Phi_3(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=c} \quad (\text{V.12})$$

Dado que los polinomios de Legendre conforman un conjunto de funciones linealmente independientes, las condiciones de borde dadas por las Ecs. V.7 a la V.10, pueden ser aplicadas término a término, proporcionando:

$$\epsilon_a \left[B_{nm} a^n + F_{nm} a^n + H_{nm} a^n + \frac{E_{nm}}{a^{n+1}} \right] = F_{nm} a^n + H_{nm} a^n + \frac{G_{nm}}{a^{n+1}} \quad (\text{V.13})$$

$$\epsilon_b \left[F_{nm} b^n + H_{nm} b^n + \frac{G_{nm}}{b^{n+1}} \right] = H_{nm} b^n + \frac{K_{nm}}{b^{n+1}} \quad (\text{V.14})$$

$$\epsilon_c \left[H_{nm} c^n + \frac{K_{nm}}{c^{n+1}} \right] = \frac{M_{nm}}{c^{n+1}} \quad (\text{V.15})$$

$$nB_{nm}a^{n-1} - (n+1) \frac{E_{nm}}{a^{n+2}} = -(n+1) \frac{G_{nm}}{a^{n+2}} \quad (V.16)$$

$$nF_{nm}b^{n-1} - (n+1) \frac{G_{nm}}{b^{n+2}} = -(n+1) \frac{K_{nm}}{b^{n+2}} \quad (V.17)$$

$$nH_{nm}c^{n-1} - (n+1) \frac{K_{nm}}{c^{n+2}} = -(n+1) \frac{M_{nm}}{c^{n+2}} \quad (V.18)$$

En estas igualdades se han definido:

$$\epsilon_a = \epsilon_1/\epsilon_0, \quad \epsilon_b = \epsilon_2/\epsilon_1 \text{ y } \epsilon_c = \epsilon_3/\epsilon_2 \quad (V.19)$$

La resolución de este sistema de ecuaciones lineales (Ecs. V.13 a V.18) permite hallar los coeficientes del potencial y, por lo tanto, el potencial de reacción. Se cuenta con seis ecuaciones y siete coeficientes, de los cuales es conocido E_{nm} (Ec. 2.12). Entonces el trabajo se reduce a encontrar expresiones para los coeficientes en términos de E_{nm} . Dada la magnitud del problema algebraico y a que este se complica enormemente para los casos superiores, aquí sólo se mostrará el camino tendiente a la derivación de los coeficientes del potencial de reacción.

Despejando M_{nm} de la Ec. V.15, introduciendo el resultado en la Ec. V.18 y despejando H_{nm} , se obtiene:

$$H_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_c)}{(n+1)\epsilon_c + n} \cdot \frac{K_{nm}}{c^{2n+1}} \quad (V.20)$$

Esta expresión inserta en la Ec. V.14 permite llegar a:

$$K_{nm} = \epsilon_b' (F_{nm} b^{2n+1} + G_{nm}) \quad (V.21)$$

con la definición:

$$\epsilon_b' = \epsilon_b \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)}{(n+1)\epsilon_c + n} \left[\frac{b}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (V.22)$$

Despejando K_{nm} de la Ec. V.17, igualando a la Ec. V.21 y luego despejando F_{nm} , se encuentra:

$$F_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b' + n} \cdot \frac{G_{nm}}{b^{2n+1}} \quad (V.23)$$

La Ec. V.23 inserta en la Ec. V.21 proporciona:

$$K_{nm} = \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b' + n} \right] G_{nm} \quad (V.24)$$

Esta expresión introducida en la Ec. V.20, conduce a:

$$H_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_c)}{(n+1)\epsilon_c + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b' + n} \right] \frac{G_{nm}}{c^{2n+1}} \quad (V.25)$$

Incorporando la Ec. V.23 en la Ec. V.13 se halla:

$$G_{nm} = \epsilon_a' B_{nm} a^{2n+1} + \frac{\epsilon_a'}{\epsilon_a} (\epsilon_a - 1) H_{nm} a^{2n+1} + \epsilon_a' E_{nm} \quad (V.26)$$

con la siguiente definición para ϵ_a' :

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b' + n} \left[\frac{a}{b} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (V.27)$$

Insertando la Ec. V.25 en la Ec. V.26 y reordenando se logra:

$$G_{nm} = \epsilon_a'' B_{nm} a^{2n+1} + \epsilon_a'' E_{nm} \quad (V.28)$$

donde ϵ_a'' se define de acuerdo a:

$$\epsilon_a'' = \epsilon_a' \left[1 + \frac{\epsilon_a'}{\epsilon_a} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c)}{(n+1)\epsilon_c + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b' + n} \right] \left[\frac{a}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (V.29)$$

De la Ec. V.16 se despeja G_{nm} , expresión que se iguala a la Ec. V.28, lograndose para B_{nm} :

$$B_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_a'')}{(n+1)\epsilon_a'' + n} \cdot \frac{E_{nm}}{a^{2n+1}} \quad (V.30)$$

Este resultado y la Ec. V.28 conducen a:

$$G_{nm} = \left[1 - \frac{n(1 - \epsilon_a'')}{(n+1)\epsilon_a'' + n} \right] E_{nm} \quad (V.31)$$

La combinación de la Ec. V.31 con la Ec. V.25, permite encontrar:

$$H_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_c)}{(n+1)\epsilon_c + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a'')}{(n+1)\epsilon_a'' + n} \right] \frac{E_{nm}}{c^{2n+1}} \quad (V.32)$$

Procediendo análogamente, las Ecs. V.31 y V.23 permiten encontrar el coeficiente F_{nm} cuya forma es:

$$F_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b' + n} \left[1 - \frac{n(1 - \epsilon_a'')}{(n+1)\epsilon_a'' + n} \right] \frac{E_{nm}}{b^{2n+1}} \quad (V.33)$$

Las Ecs. V.30, V.32 y V.33 conforman el conjunto de soluciones buscadas para los coeficientes de Φ_R (Ec. V.3). Estas soluciones, expresadas en términos de las características propias de la distribución de cargas (ver Ec. 2.12), nos proporcionan la siguiente forma explícita para el potencial de reacción en el interior de la cavidad:

$$\Phi_R(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a'')}{(n+1)\epsilon_a'' + n} \cdot \frac{1}{a^{2n+1}} + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b' + n} \left[1 - \frac{n(1 - \epsilon_a'')}{(n+1)\epsilon_a'' + n} \right] \frac{1}{b^{2n+1}} \right] +$$

$$\frac{(n+1)(1-\epsilon_c)}{(n+1)\epsilon_c + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b'+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a'')}{(n+1)\epsilon_a''+n} \right] \frac{1}{c^{2n+1}} \Bigg] *$$

$$\sum_{m=-n}^{+n} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} * \sum_{k=1}^M q_k r_k^n P_n^m(\cos\theta_k) e^{-im\phi_k} r^n P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (V.34)$$

La energía libre de Helmholtz asociada al proceso de inserción, ΔA , puede ser evaluada partiendo del potencial de reacción en la cavidad utilizando la Ec. 2.8 con lo que se obtiene:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a'')}{(n+1)\epsilon_a'' + n} \cdot \frac{Q_n^2}{a^{2n+1}} + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a'')}{(n+1)\epsilon_a'' + n} \right] \frac{Q_n^2}{b^{2n+1}} \right. \\ \left. \frac{(n+1)(1-\epsilon_c)}{(n+1)\epsilon_c + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b')}{(n+1)\epsilon_b'+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a'')}{(n+1)\epsilon_a''+n} \right] \frac{Q_n^2}{c^{2n+1}} \right] \quad (V.35)$$

donde Q_n^2 se ha identificado como el cuadrado de los momentos multipolares de orden n , definidos mediante la Ec. 2.24 o bien, usando el teorema de adición de los polinomios de Legendre, por medio de la Ec. 2.25.

VERIFICACION DE RESULTADOS:

La verificación de estos resultados puede ser llevada a cabo tomando los casos límites en los cuales dos dieléctricos adyacentes se fusionan, es decir, cuando se igualan sus propiedades dieléctricas. En este caso, este procedimiento conduce a la recuperación de las expresiones publicadas por Beveridge y Schnuelle para el mismo sistema, pero considerando una única capa dieléctrica local /37/. Con la finalidad de evitar confusiones en las notaciones, denotaremos por ξ_a , ξ_b , r_a , r_b , etc., las definiciones de permitividades dieléctricas relativas y radios usadas por esos autores.

A modo de ejemplo, consideremos la situación en la cual la región local interna se funde con la cavidad. En este caso $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_0 = \xi_i$, $b \rightarrow a = r_a$, $c \rightarrow r_b$, $\epsilon_2 \rightarrow \xi_{loc}$ y $\epsilon_3 \rightarrow \xi_0$. A partir de la Ec. V.19, se obtienen:

$$\epsilon_a \rightarrow 1, \quad \epsilon_b \rightarrow \frac{\xi_{loc}}{\xi_i} = \xi_a \quad \text{y} \quad \epsilon_c \rightarrow \frac{\xi_0}{\xi_{loc}} = \xi_b \quad (\text{V.36})$$

Estos resultados juntos con la Ec. V.22 permiten recuperar la Ec.35 de la referencia 37:

$$\epsilon_b' \rightarrow \xi_a \left[1 + \frac{(n+1)(1-\xi_a)(1-\xi_b)}{(n+1)\xi_b + n} \left[\frac{r_a}{r_b} \right]^{2n+1} \right]^{-1} = \xi_a' \quad (\text{V.37})$$

Introduciendo las Ecs. V.36 y V.37 en la Ec. V.35, nuestro resultado se reduce al caso estudiado en la referencia 37.

Es fácil comprobar que las otras dos fusiones posibles conducen al mismo resultado.

Adicionalmente se verá más adelante que los distintos sistemas aquí estudiados permiten recuperar variadas expresiones de la literatura y que nuestros resultados, además de ser internamente coherentes, son físicamente razonables.

APENDICE VI

RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA SITUADA EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE TRES CAPAS DIELECTRICAS CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INSERTAS EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /7-77/.

Los parámetros que describen el sistema en consideración, se muestran en el corte esquemático de la Figura 12 y se definen en la sección 17.

La solución general de la ecuación de Laplace en coordenadas polares esféricas (Apéndice III) para el potencial electrostático Φ , en el punto $\vec{r}=(r,\theta,\phi)$, es:

$$\Phi(r,\theta,\phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm}r^n + F_{nm}r^n + H_{nm}r^n + J_{nm}r^n + \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VI.1})$$

donde $i=\sqrt{-1}$ y P_n^m son los polinomios asociados de Legendre de primera clase (Apéndice IV). B_{nm} , F_{nm} , H_{nm} , J_{nm} y E_{nm} son factores constantes que serán determinados aplicando las condiciones de borde del caso. Sus significados físicos pueden inducirse estudiando el caso anterior (Apéndice V). Los términos en r^{-n-1} pueden ser identificados con la expansión multipolar de la distribución de cargas central, $\{q_k\}_{k=1,M}$, dada por la Ec. 2.11, con el coeficiente E_{nm} determinado por las características propias de la distribución de acuerdo a la Ec. 2.12.

Definiremos:

- 1) Φ_0 : Potencial en el interior de la cavidad ($0 \leq r < a$).
- 2) Φ_R : Potencial de reacción en el interior de la cavidad.
- 3) Φ_1 : Potencial en la capa interna ($a < r < b$).
- 4) Φ_2 : Potencial en la capa intermedia ($b < r < c$).
- 5) Φ_3 : Potencial en la capa externa ($c < r < d$).
- 6) Φ_4 : Potencial en la región externa ($d < r < \infty$).

Las condiciones de borde exigidas son:

- 1) Convergencia asintótica a cero en el infinito:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_4(r) = 0 \quad (\text{VI.2})$$

- 2) Continuidad para el potencial en las superficies que limitan los diferentes dieléctricos:

$$\Phi_0(\vec{r})|_{r=a} = \Phi_1(\vec{r})|_{r=a} \quad (\text{VI.3})$$

$$\Phi_1(\vec{r})|_{r=b} = \Phi_2(\vec{r})|_{r=b} \quad (\text{VI.4})$$

$$\Phi_2(\vec{r})|_{r=c} = \Phi_3(\vec{r})|_{r=c} \quad (\text{VI.5})$$

$$\Phi_3(\vec{r})|_{r=d} = \Phi_4(\vec{r})|_{r=d} \quad (\text{VI.6})$$

- 3) Continuidad para la componente normal del vector desplazamiento dieléctrico en las superficies divisorias:

$$\epsilon_0 \left[\frac{\delta \Phi_0(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=a} = \epsilon_1 \left[\frac{\delta \Phi_1(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=a} \quad (\text{VI.7})$$

$$\epsilon_1 \left[\frac{\delta\Phi_1(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=b} = \epsilon_2 \left[\frac{\delta\Phi_2(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=b} \quad (\text{VI.8})$$

$$\epsilon_2 \left[\frac{\delta\Phi_2(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=c} = \epsilon_3 \left[\frac{\delta\Phi_3(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=c} \quad (\text{VI.9})$$

$$\epsilon_3 \left[\frac{\delta\Phi_3(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=d} = \epsilon_4 \left[\frac{\delta\Phi_4(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=d} \quad (\text{VI.10})$$

Las expresiones para el potencial en las distintas regiones están dadas por:

$$\Phi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm} r^n + F_{nm} r^n + H_{nm} r^n + J_{nm} r^n + \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VI.11})$$

$$\Phi_R(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm} r^n + F_{nm} r^n + H_{nm} r^n + J_{nm} r^n \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VI.12})$$

$$\Phi_1(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[F_{nm} r^n + H_{nm} r^n + J_{nm} r^n + \frac{G_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VI.13})$$

$$\Phi_2(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[H_{nm} r^n + J_{nm} r^n + \frac{K_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VI.14})$$

$$\Phi_3(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_3} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n=-m}^{+n} \left[J_{nm} r^n + \frac{L_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VI.15})$$

$$\Phi_4(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_4} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n=-m}^{+n} \frac{M_{nm}}{r^{n+1}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VI.16})$$

En la Ec. VI.16 ya se ha aplicado la condición de borde dada por la Ec. VI.2. Las condiciones de borde dadas por las Ecs. VI.3 a VI.10, después de ser aplicadas término a término al potencial aprovechando la independencia lineal de los polinomios de Legendre, conducen respectivamente al siguiente sistema de ecuaciones lineales para los coeficientes:

$$\epsilon_a \left[B_{nm} a^n + F_{nm} a^n + H_{nm} a^n + J_{nm} a^n + \frac{E_{nm}}{a^{n+1}} \right] = F_{nm} a^n + H_{nm} a^n + J_{nm} a^n + \frac{G_{nm}}{a^{n+1}} \quad (\text{VI.17})$$

$$\epsilon_b \left[F_{nm} b^n + H_{nm} b^n + J_{nm} b^n + \frac{G_{nm}}{b^{n+1}} \right] = H_{nm} b^n + J_{nm} b^n + \frac{K_{nm}}{b^{n+1}} \quad (\text{VI.18})$$

$$\epsilon_c \left[H_{nm} c^n + J_{nm} c^n + \frac{K_{nm}}{c^{n+1}} \right] = J_{nm} + \frac{L_{nm}}{c^{n+1}} \quad (\text{VI.19})$$

$$\epsilon_d \left[J_{nm} d^n + \frac{L_{nm}}{d^{n+1}} \right] = \frac{M_{nm}}{d^{n+1}} \quad (\text{VI.20})$$

$$nB_{nm}a^{n-1} - (n+1) \frac{E_{nm}}{a^{n+2}} = -(n+1) \frac{G_{nm}}{a^{n+2}} \quad (\text{VI.21})$$

$$nF_{nm}b^{n-1} - (n+1) \frac{G_{nm}}{b^{n+2}} = -(n+1) \frac{K_{nm}}{b^{n+2}} \quad (\text{VI.22})$$

$$nH_{nm}c^{n-1} - (n+1) \frac{K_{nm}}{c^{n+2}} = -(n+1) \frac{L_{nm}}{c^{n+2}} \quad (\text{VI.23})$$

$$nJ_{nm}d^{n-1} - (n+1) \frac{L_{nm}}{d^{n+2}} = -(n+1) \frac{M_{nm}}{d^{n+2}} \quad (\text{E.24})$$

con las siguientes definiciones:

$$\epsilon_a = \epsilon_1 / \epsilon_0, \quad \epsilon_b = \epsilon_2 / \epsilon_1, \quad \epsilon_c = \epsilon_3 / \epsilon_2 \text{ Y } \epsilon_d = \epsilon_4 / \epsilon_3 \quad (\text{VI.25})$$

A continuación se mostrarán las etapas más relevantes de la resolución del sistema de ecuaciones lineales dado por las Ecs. VI.17 a VI.24. Por motivos de espacio, sólo se mostrará el procedimiento seguido para la obtención de los coeficientes del potencial de reacción en función de E_{nm} .

Despejando R_{nm} de la Ec. VI.20 se obtiene:

$$M_{nm} = \epsilon_d (J_{nm} d^{2n+1} + L_{nm}) \quad (\text{VI.26})$$

Introduciendo la Ec. VI.26 en la Ec. VI.24 y despejando J_{nm} , se logra:

$$J_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \cdot \frac{L_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{VI.27})$$

Despejando L_{nm} de la Ec. VI.19, introduciendo la Ec. VI.27 y reordenando se llega a:

$$L_{nm} = \epsilon_C' (H_{nm} c^{2n+1} + K_{nm}) \quad (\text{VI.28})$$

donde el coeficiente ϵ_C' se ha definido como:

$$\epsilon_C' = \epsilon_C \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_C)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \left[\frac{-c}{d} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VI.29})$$

Despejando L_{nm} desde la Ec. VI.23 e igualando a la Ec. VI.29, se obtiene reordenando:

$$H_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_C')}{(n+1)\epsilon_C' + n} \cdot \frac{K_{nm}}{c^{2n+1}} \quad (\text{VI.30})$$

expresión que, introducida en la Ec. VI.28, da:

$$L_{nm} = \epsilon_C' \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_C')}{(n+1)\epsilon_C' + n} \right] K_{nm} \quad (\text{VI.31})$$

o, equivalentemente:

$$L_{nm} = \left[1 - \frac{n(1 - \epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] K_{nm} \quad (\text{VI.32})$$

Insertando la Ec. VI.32 en la Ec. VI.27 conduce a:

$$J_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \left[1 - \frac{n(1 - \epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] \frac{K_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{VI.33})$$

Si desde la Ec. VI.18 se despeja H_{nm} y se introduce en la Ec. VI.30, es posible hallar:

$$K_{nm} = \epsilon_b' F_{nm} b^{2n+1} + \frac{\epsilon_b'}{\epsilon_b} (\epsilon_b - 1) J_{nm} b^{2n+1} + \epsilon_b' G_{nm} \quad (\text{VI.34})$$

con la definición:

$$\epsilon_b' = \epsilon_b \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \left[\frac{b}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VI.35})$$

Introduciendo la Ec. VI.33 en la Ec. VI.34 genera:

$$K_{nm} = \epsilon_b'' (F_{nm} b^{2n+1} + G_{nm}) \quad (\text{VI.36})$$

donde ϵ_b'' tiene la forma:

$$\epsilon_b'' = \epsilon_b' \left[1 + \frac{\epsilon_b'}{\epsilon_b} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] \left[\frac{b}{d} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VI.37})$$

Si desde la Ec. VI.22 despejamos K_{nm} , igualamos a la Ec. VI.36 y reordenando, se obtiene:

$$F_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \cdot \frac{G_{nm}}{b^{2n+1}} \quad (\text{VI.38})$$

Insertando la Ec. VI.38 en la Ec. VI.36 proporciona:

$$K_{nm} = \epsilon_b'' \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] G_{nm} = \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] G_{nm} \quad (\text{VI.39})$$

Introduciendo la Ec. VI.39 en la Ec. VI.33 conduce a:

$$J_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \frac{G_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{VI.40})$$

Sustituyendo la Ec. VI.39 en la Ec. VI.32 permite llegar a:

$$L_{nm} = \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] G_{nm} \quad (\text{VI.41})$$

La Ec. VI.39 reemplazada en la Ec. VI.30 proporciona:

$$H_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \frac{G_{nm}}{c^{2n+1}} \quad (\text{VI.42})$$

Si desde la Ec. VI.17 despejamos G_{nm} e introducimos la Ec.

VI.38, se puede encontrar:

$$G_{nm} = \epsilon_a' \left[B_{nm} a^{2n+1} + \frac{(\epsilon_a - 1)}{\epsilon_a} H_{nm} a^{2n+1} + \frac{(\epsilon_a - 1)}{\epsilon_a} J_{nm} a^{2n+1} + E_{nm} \right] \quad (\text{VI.43})$$

con la definición:

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \left[\frac{a}{b} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VI.44})$$

Insertando la Ec. VI.42 en la Ec. VI.43 y reordenando da:

$$G_{nm} = \epsilon_a'' B_{nm} a^{2n+1} + \frac{\epsilon_a''}{\epsilon_a} (\epsilon_a - 1) J_{nm} a^{2n+1} + \epsilon_a'' E_{nm} \quad (\text{VI.45})$$

donde ϵ_a'' se define como:

$$\epsilon_a'' = \epsilon_a \left[1 + \frac{\epsilon_a' (n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c')}{\epsilon_a (n+1)\epsilon_c' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \left[\frac{a}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \right] \quad (\text{VI.46})$$

La introducción de la Ec. VI.40 en la Ec. VI.45 genera:

$$G_{nm} = \epsilon_a''' B_{nm} a^{2n+1} + \epsilon_a''' E_{nm} \quad (\text{VI.47})$$

con la definición:

$$\epsilon_a''' = \epsilon_a'' \left[1 + \frac{\epsilon_a''}{\epsilon_a} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \right] *$$

Si desde la Ec. VI.22 despejamos K_{nm} , igualamos a la Ec. VI.36 y reordenando, se obtiene:

$$F_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \cdot \frac{G_{nm}}{b^{2n+1}} \quad (\text{VI.38})$$

Insertando la Ec. VI.38 en la Ec. VI.36 proporciona:

$$K_{nm} = \epsilon_b'' \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] G_{nm} = \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] G_{nm} \quad (\text{VI.39})$$

Introduciendo la Ec. VI.39 en la Ec. VI.33 conduce a:

$$J_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \frac{G_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{VI.40})$$

Sustituyendo la Ec. VI.39 en la Ec. VI.32 permite llegar a:

$$L_{nm} = \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] G_{nm} \quad (\text{VI.41})$$

La Ec. VI.39 reemplazada en la Ec. VI.30 proporciona:

$$H_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \frac{G_{nm}}{c^{2n+1}} \quad (\text{VI.42})$$

Si desde la Ec. VI.17 despejamos G_{nm} e introducimos la Ec.

VI.38, se puede encontrar:

$$G_{nm} = \epsilon_a' \left[B_{nm} a^{2n+1} + \frac{(\epsilon_a - 1)}{\epsilon_a} H_{nm} a^{2n+1} + \frac{(\epsilon_a - 1)}{\epsilon_a} J_{nm} a^{2n+1} + E_{nm} \right] \quad (\text{VI.43})$$

con la definición:

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \left[\frac{a}{b} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VI.44})$$

Insertando la Ec. VI.42 en la Ec. VI.43 y reordenando da:

$$G_{nm} = \epsilon_a'' B_{nm} a^{2n+1} + \frac{\epsilon_a''}{\epsilon_a} (\epsilon_a - 1) J_{nm} a^{2n+1} + \epsilon_a'' E_{nm} \quad (\text{VI.45})$$

donde ϵ_a'' se define como:

$$\epsilon_a'' = \epsilon_a \left[1 + \frac{\epsilon_a' (n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c')}{\epsilon_a (n+1)\epsilon_c' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \left[\frac{a}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VI.46})$$

La introducción de la Ec. VI.40 en la Ec. VI.45 genera:

$$G_{nm} = \epsilon_a''' B_{nm} a^{2n+1} + \epsilon_a''' E_{nm} \quad (\text{VI.47})$$

con la definición:

$$\epsilon_a''' = \epsilon_a'' \left[1 + \frac{\epsilon_a''}{\epsilon_a} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \right] *$$

$$\left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c'+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b''+n} \right] \left[\frac{a}{d} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VI.48})$$

Si desde la Ec. VI.21 se despeja G_{nm} , se iguala con la Ec. VI.47 y se reordena, hallamos la siguiente expresión para B_{nm} :

$$B_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \cdot \frac{E_{nm}}{a^{2n+1}} \quad (\text{VI.49})$$

Reemplazando esta igualdad en la Ec. VI.47 conduce a:

$$G_{nm} = \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] E_{nm} \quad (\text{VI.50})$$

Insertando la Ec. VI.50 en la Ec. VI.38 se obtiene:

$$F_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{E_{nm}}{b^{2n+1}} \quad (\text{VI.51})$$

Introduciendo la Ec. VI.50 en la Ec. VI.42 permite hallar:

$$H_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b''+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{E_{nm}}{c^{2n+1}} \quad (\text{VI.52})$$

La Ec. VI.50 inserta en la Ec. VI.40 proporciona:

$$J_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{E_{nm}}{d^{2n+1}}$$

(VI.53)

Con los coeficientes así determinados, e introduciendo explícitamente los E_{nm} (Ec. 2.12), se obtiene para el potencial de reacción en el interior de la cavidad la expresión:

$$\begin{aligned} \Phi_R(\vec{r}) = & \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \cdot \frac{1}{a^{2n+1}} + \right. \\ & \frac{(n+1)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{1}{b^{2n+1}} + \\ & \frac{(n+1)(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{1}{c^{2n+1}} + \\ & \left. \frac{(n+1)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{1}{d^{2n+1}} \right] * \\ & \sum_{m=-n}^{+n} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} * \sum_{k=1}^M q_k r_k^n P_n^m(\cos\theta_k) e^{-im\phi_k} * r^n P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \end{aligned}$$

(VI.54)

La energía libre de Helmholtz en términos de Φ_R (Ec. 2.8), y la definición de los cuadrados de los momentos multipolares de orden n , Q_n^2 , conducen a:

$$\begin{aligned}
\Delta A = & \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \cdot \frac{Q_n^2}{a^{2n+1}} + \right. \\
& \frac{(n+1)(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{Q_n^2}{b^{2n+1}} + \\
& \frac{(n+1)(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{Q_n^2}{c^{2n+1}} + \\
& \left. \frac{(n+1)(1-\epsilon_d)}{(n+1)\epsilon_d + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c')}{(n+1)\epsilon_c' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b'')}{(n+1)\epsilon_b'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a''')}{(n+1)\epsilon_a''' + n} \right] \frac{Q_n^2}{d^{2n+1}} \right]
\end{aligned}$$

(VI.55)

Es relativamente fácil verificar que la fusión de dos dieléctricos adyacentes permite recuperar el caso inferior (un ejemplo se presenta en el Apéndice V).

APENDICE VII

RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA SITUADA EN UNA CAVIDAD ESFERICA RODEADA DE CUATRO CAPAS DIELECTRICAS CONCENTRICAS DE IGUAL SIMETRIA E INSERTAS EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /75-77/.

Los parámetros que describen el sistema en consideración, se muestran en el corte esquemático de la Figura 13 y se definen en la sección 18.

La solución general de la ecuación de Laplace en coordenadas polares esféricas (Apéndice III) para el potencial electrostático Φ , en el punto $\vec{r}=(r,\theta,\phi)$, es:

$$\Phi(r,\theta,\phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm}r^n + F_{nm}r^n + H_{nm}r^n + J_{nm}r^n + N_{nm}r^n + \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VII.1})$$

donde $i=\sqrt{-1}$ y P_n^m son los polinomios asociados de Legendre de primera clase (Apéndice IV). B_{nm} , F_{nm} , H_{nm} , J_{nm} , N_{nm} y E_{nm} son factores constantes que serán determinados aplicando las condiciones de borde del caso. Sus significados físicos pueden inducirse fácilmente estudiando los casos anteriores (Apéndices V y VI). Los términos en r^{-n-1} pueden ser identificados con la expansión multipolar de la distribución de cargas central, $\{q_k\}_{k=1,M}$, dada por la Ec. 2.11, con el coeficiente E_{nm}

determinado por las características propias de la distribución de acuerdo a la Ec. 2.12.

Definiremos:

- 1) Φ_0 : Potencial en el interior de la cavidad ($0 \leq r < a$).
- 2) Φ_R : Potencial de reacción en el interior de la cavidad.
- 3) Φ_1 : Potencial en la primera región local ($a < r < b$).
- 4) Φ_2 : Potencial en la segunda región local ($b < r < c$).
- 5) Φ_3 : Potencial en la tercera región local ($c < r < d$).
- 6) Φ_4 : Potencial en la región local externa ($d < r < e$).
- 7) Φ_5 : Potencial en la región externa ($e < r < \infty$).

Las condiciones de borde exigidas al sistema son:

- 1) Convergencia asintótica a cero en el infinito:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_5(\vec{r}) = 0 \quad (\text{VII.2})$$

- 2) Continuidad para el potencial en las superficies que limitan los diferentes dieléctricos:

$$\Phi_0(\vec{r})|_{r=a} = \Phi_1(\vec{r})|_{r=a} \quad (\text{VII.3})$$

$$\Phi_1(\vec{r})|_{r=b} = \Phi_2(\vec{r})|_{r=b} \quad (\text{VII.4})$$

$$\Phi_2(\vec{r})|_{r=c} = \Phi_3(\vec{r})|_{r=c} \quad (\text{VII.5})$$

$$\Phi_3(\vec{r})|_{r=d} = \Phi_4(\vec{r})|_{r=d} \quad (\text{VII.6})$$

$$\Phi_4(\vec{r})|_{r=e} = \Phi_5(\vec{r})|_{r=e} \quad (\text{VII.7})$$

3) Continuidad para la componente normal del vector desplazamiento dieléctrico en las superficies divisorias:

$$\epsilon_0 \left[\frac{\delta\Phi_0(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=a} = \epsilon_1 \left[\frac{\delta\Phi_1(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=a} \quad (\text{VII.8})$$

$$\epsilon_1 \left[\frac{\delta\Phi_1(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=b} = \epsilon_2 \left[\frac{\delta\Phi_2(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=b} \quad (\text{VII.9})$$

$$\epsilon_2 \left[\frac{\delta\Phi_2(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=c} = \epsilon_3 \left[\frac{\delta\Phi_3(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=c} \quad (\text{VII.10})$$

$$\epsilon_3 \left[\frac{\delta\Phi_3(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=d} = \epsilon_4 \left[\frac{\delta\Phi_4(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=d} \quad (\text{VII.11})$$

$$\epsilon_4 \left[\frac{\delta\Phi_4(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=e} = \epsilon_5 \left[\frac{\delta\Phi_5(r, \theta, \phi)}{\delta r} \right]_{r=e} \quad (\text{VII.12})$$

Las expresiones para el potencial en las distintas regiones están dadas por:

$$\Phi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm} r^n + F_{nm} r^n + H_{nm} r^n + J_{nm} r^n + N_{nm} r^n + \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VII.13})$$

$$\Phi_R(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[B_{nm} r^n + F_{nm} r^n + H_{nm} r^n + J_{nm} r^n + N_{nm} r^n \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VII.14})$$

$$\Phi_1(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[F_{nm} r^n + H_{nm} r^n + J_{nm} r^n + N_{nm} r^n + \frac{G_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VII.15})$$

$$\Phi_2(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[H_{nm} r^n + J_{nm} r^n + N_{nm} r^n + \frac{K_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VII.16})$$

$$\Phi_3(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_3} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[J_{nm} r^n + N_{nm} r^n + \frac{L_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VII.17})$$

$$\Phi_4(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_4} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[N_{nm} r^n + \frac{M_{nm}}{r^{n+1}} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VII.18})$$

$$\Phi_5(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_5} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{R_{nm}}{r^{n+1}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VII.19})$$

En la Ec. VII.19 ya se ha aplicado la condición de borde que exige convergencia a cero para el potencial en el infinito. Las condiciones de borde dadas por las Ecs. VII.3 a VII.12

aplicadas término a término al potencial aprovechando la independencia lineal de los polinomios de Legendre, conducen respectivamente al siguiente sistema de ecuaciones lineales para los coeficientes:

$$\epsilon_a \left[B_{nm} a^n + F_{nm} a^n + H_{nm} a^n + J_{nm} a^n + N_{nm} a^n + \frac{E_{nm}}{a^{n+1}} \right] =$$

$$F_{nm} a^n + H_{nm} a^n + J_{nm} a^n + N_{nm} a^n + \frac{G_{nm}}{a^{n+1}} \quad (\text{VII.20})$$

$$\epsilon_b \left[F_{nm} b^n + H_{nm} b^n + J_{nm} b^n + N_{nm} b^n + \frac{G_{nm}}{b^{n+1}} \right] =$$

$$H_{nm} b^n + J_{nm} b^n + N_{nm} b^n + \frac{K_{nm}}{b^{n+1}} \quad (\text{VII.21})$$

$$\epsilon_c \left[H_{nm} c^n + J_{nm} c^n + N_{nm} c^n + \frac{K_{nm}}{c^{n+1}} \right] = J_{nm} c^n + N_{nm} c^n + \frac{L_{nm}}{c^{n+1}} \quad (\text{VII.22})$$

$$\epsilon_d \left[J_{nm} d^n + N_{nm} d^n + \frac{L_{nm}}{d^{n+1}} \right] = N_{nm} d^n + \frac{M_{nm}}{d^{n+1}} \quad (\text{VII.23})$$

$$\epsilon_e \left[N_{nm} e^n + \frac{M_{nm}}{e^{n+1}} \right] = \frac{R_{nm}}{e^{n+1}} \quad (\text{VII.24})$$

$$nB_{nm}a^{n-1} - (n+1) \frac{E_{nm}}{a^{n+2}} = -(n+1) \frac{G_{nm}}{a^{n+2}} \quad (\text{VII.25})$$

$$nF_{nm}b^{n-1} - (n+1) \frac{G_{nm}}{b^{n+2}} = -(n+1) \frac{K_{nm}}{b^{n+2}} \quad (\text{VII.26})$$

$$nH_{nm}c^{n-1} - (n+1) \frac{K_{nm}}{c^{n+2}} = -(n+1) \frac{L_{nm}}{c^{n+2}} \quad (\text{VII.27})$$

$$nJ_{nm}d^{n-1} - (n+1) \frac{L_{nm}}{d^{n+2}} = -(n+1) \frac{M_{nm}}{d^{n+2}} \quad (\text{VII.28})$$

$$nN_{nm}e^{n-1} - (n+1) \frac{M_{nm}}{e^{n+2}} = -(n+1) \frac{R_{nm}}{e^{n+2}} \quad (\text{VII.29})$$

con las siguientes definiciones:

$$\epsilon_a = \epsilon_1/\epsilon_0, \quad \epsilon_b = \epsilon_2/\epsilon_1, \quad \epsilon_c = \epsilon_3/\epsilon_2, \quad \epsilon_d = \epsilon_4/\epsilon_3 \quad \text{Y} \quad \epsilon_e = \epsilon_5/\epsilon_4 \quad (\text{VII.30})$$

Para resolver el sistema de ecuaciones lineales (Ecs. VII.17 a VII.24) para los coeficientes del potencial de reacción, procederemos como sigue:

Despejando R_{nm} de la Ec. VII.30 se obtiene:

$$R_{nm} = \epsilon_e (N_{nm}e^{2n+1} + M_{nm}) \quad (\text{VII.31})$$

Introduciendo la Ec. VII.31 en la Ec. VII.29 y despejando N_{nm} , se logra:

$$N_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \cdot \frac{M_{nm}}{e^{2n+1}} \quad (\text{VII.32})$$

Insertando la Ec. VII.32 en la Ec. VII.23 y despejando M_{nm} , encontramos:

$$M_{nm} = \epsilon_d' (J_{nm} d^{2n+1} + L_{nm}) \quad (\text{VII.33})$$

En la Ec. VII.33, el coeficiente ϵ_d' se ha definido como:

$$\epsilon_d' = \epsilon_d \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_d)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[\frac{-d}{e} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VII.34})$$

Despejando M_{nm} desde la Ec. VII.28 e igualando a la Ec. VII.33, permite encontrar:

$$J_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \cdot \frac{L_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{VII.35})$$

expresión que, introducida en la Ec. VII.33, da:

$$M_{nm} = \epsilon_d' \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] L_{nm} \quad (\text{VII.36})$$

Insertando la Ec. VII.36 en la VII.32 proporciona:

$$N_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] \frac{L_{nm}}{e^{2n+1}} \quad (\text{VII.37})$$

Introduciendo la Ec. VII.35 en la Ec. VII.22 conduce a la siguiente expresión para L_{nm} :

$$L_{nm} = \epsilon_c' H_{nm} c^{2n+1} + \frac{\epsilon_c'}{\epsilon_c} (\epsilon_c - 1) N_{nm} c^{2n+1} + \epsilon_c' K_{nm} \quad (\text{VII.38})$$

donde ϵ_c' definido de acuerdo a:

$$\epsilon_c' = \epsilon_c \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_c)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \left[\frac{c}{d} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VII.39})$$

Introduciendo la Ec. VII.37 en la Ec. VII.38 y reordenando hallamos:

$$L_{nm} = \epsilon_c'' (H_{nm} c^{2n+1} + K_{nm}) \quad (\text{VII.40})$$

donde ϵ_c'' se define como sigue:

$$\epsilon_c'' = \epsilon_c' \left[1 + \frac{\epsilon_c'}{\epsilon_c} \frac{(n+1)(1-\epsilon_c)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] \left[\frac{c}{e} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VII.41})$$

Si desde la Ec. VII.27 despejamos L_{nm} e igualamos a la Ec. VII.40, se obtiene:

$$H_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \cdot \frac{K_{nm}}{c^{2n+1}} \quad (\text{VII.42})$$

Introduciendo esta expresión en la Ec. VII.40, conduce a:

$$L_{nm} = \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] K_{nm} \quad (\text{VII.43})$$

Introduciendo la Ec. VII.43 en la Ec. VII.37 genera:

$$N_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \frac{K_{nm}}{e^{2n+1}} \quad (\text{VII.44})$$

Insertando la Ec. VII.43 en la Ec. VII.36 obtenemos:

$$M_{nm} = \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] K_{nm} \quad (\text{VII.45})$$

Introduciendo la Ec. VII.43 en la Ec. VII.35 produce:

$$J_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \frac{K_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{VII.46})$$

Trabajando las Ecs. VII.42 y VII.21 es posible obtener:

$$K_{nm} = \epsilon_b' \left[F_{nm} b^{2n+1} + \frac{(\epsilon_b-1)}{\epsilon_b} J_{nm} b^{2n+1} + \frac{(\epsilon_b-1)}{\epsilon_b} N_{nm} b^{2n+1} + G_{nm} \right] \quad (\text{VII.47})$$

donde se ha definido:

$$\epsilon_b' = \epsilon_b \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \left[\frac{b}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VII.48})$$

Insertando la Ec. VII.46 en la Ec. VII.47 proporciona:

$$K_{nm} = \epsilon_b'' F_{nm} b^{2n+1} + \frac{\epsilon_b''}{\epsilon_b} (\epsilon_b - 1) N_{nm} b^{2n+1} + \epsilon_b'' G_{nm} \quad (\text{VII.49})$$

donde se ha definido:

$$\epsilon_b'' = \epsilon_b' \left[\frac{\epsilon_b'}{\epsilon_b} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \left[\frac{b}{d} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VII.50})$$

Introduciendo la Ec. VII.44 en la Ec. VII.49 conduce a:

$$K_{nm} = \epsilon_b''' (F_{nm} b^{2n+1} + G_{nm}) \quad (\text{VII.51})$$

donde se ha definido:

$$\epsilon_b''' = \epsilon_b'' \left[1 + \frac{\epsilon_b''}{\epsilon_b} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} * \right. \\ \left. \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \left[\frac{b}{e} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VII.52})$$

Despejando K_{nm} de la Ec. VII.26, igualando a la Ec. VII.52 y reordenando resulta:

$$F_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \cdot \frac{G_{nm}}{b^{2n+1}} \quad (\text{VII.53})$$

Sustituyendo la Ec. VII.53 en la Ec. VII.51 permite hallar:

$$K_{nm} = \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] G_{nm} \quad (\text{VII.54})$$

La Ec. VII.54 reemplazada en la Ec. VII.46 proporciona:

$$J_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c''+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \frac{G_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{VII.55})$$

La introducción de la Ec. VII.54 en la Ec. VII.45 genera:

$$M_{nm} = \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d'+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c''+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] G_{nm} \quad (\text{VII.56})$$

La inserción de la Ec. VII.54 en la Ec. VII.44 conduce a:

$$N_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d'+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c''+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \frac{G_{nm}}{e^{2n+1}} \quad (\text{VII.57})$$

Insertando la Ec. VII.54 en la Ec. VII.42 y reordenando da:

$$H_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \frac{G_{nm}}{c^{2n+1}} \quad (\text{VII.58})$$

Reemplazando la Ec. VII.53 en la Ec. VII.20 y despejando G_{nm} , permite encontrar la expresión:

$$G_{nm} = \epsilon_a' \left[B_{nm} a^{2n+1} + \frac{(\epsilon_a - 1)}{\epsilon_a} \left[H_{nm} a^{2n+1} + J_{nm} a^{2n+1} + N_{nm} a^{2n+1} \right] + E_{nm} \right] \quad (\text{VII.59})$$

donde ϵ_a' se define como:

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \left[\frac{a}{b} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VII.60})$$

La introducción de H_{nm} (Ec. VII.58) en la Ec. VII.59 produce:

$$G_{nm} = \epsilon_a'' \left[B_{nm} a^{2n+1} + \frac{(\epsilon_a - 1)}{\epsilon_a} J_{nm} a^{2n+1} + \frac{(\epsilon_a - 1)}{\epsilon_a} N_{nm} a^{2n+1} + E_{nm} \right] \quad (\text{VII.61})$$

En esta expresión, ϵ_a'' se ha definido de acuerdo a:

$$\epsilon_a'' = \epsilon_a' \left[1 + \frac{\epsilon_a' (n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c'')}{\epsilon_a (n+1)\epsilon_c'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[\frac{a}{c} \right]^{2n+1} \right]^{-1} \quad (\text{VII.62})$$

Si se sustituye J_{nm} (Ec. VII.55) en la Ec. VII.61 y se reordena, hallamos la siguiente expresión para G_{nm} :

$$G_{nm} = \epsilon_a''' B_{nm} a^{2n+1} + \frac{\epsilon_a'''}{\epsilon_a} (\epsilon_a - 1) N_{nm} a^{2n+1} + \epsilon_a''' E_{nm} \quad (\text{VII.63})$$

donde ϵ_a''' adopta la forma:

$$\epsilon_a''' = \epsilon_a'' \left[1 + \frac{\epsilon_a'''}{\epsilon_a} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] * \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c''+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[\frac{a}{d} \right]^{2n+1} \Big]^{-1} \quad (\text{VII.64})$$

Si en la Ec. VII.63 insertamos el coeficiente H_{nm} dado por la Ec. VII.57 y despejamos G_{nm} , el resultado puede expresarse como:

$$G_{nm} = \epsilon_a^{iv} B_{nm} a^{2n+1} + \epsilon_a^{iv} E_{nm} \quad (\text{VII.65})$$

ecuación que ha sido contraída usando la siguiente definición:

$$\epsilon_a^{iv} = \epsilon_a''' \left[1 + \frac{\epsilon_a'''}{\epsilon_a} \cdot \frac{(n+1)(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d'+n} \right] \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c''+n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[\frac{a}{e} \right]^{2n+1} \Big]^{-1} \quad (\text{VII.66})$$

Desde la Ec. VII.25 se despeja G_{nm} y se iguala a la Ec. VII.65 para encontrar B_{nm} , obteniendose:

$$B_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \cdot \frac{E_{nm}}{a^{2n+1}} \quad (\text{VII.67})$$

Esta ecuación junto a la Ec. VII.65, nos proporcionan la

expresión buscada para G_{nm} en términos de E_{nm} . Esta es:

$$G_{nm} = \left[1 - \frac{n(1 - \epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] E_{nm} \quad (\text{VII.68})$$

Introduciendo la Ec. VII.68 en la Ec. VII.58 conduce a:

$$H_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{E_{nm}}{c^{2n+1}} \quad (\text{VII.69})$$

Insertando la Ec.VII.68 en la Ec.VII.57 se obtiene:

$$N_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{n(1 - \epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] \cdot \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{E_{nm}}{e^{2n+1}} \quad (\text{VII.70})$$

Reemplazando G_{nm} (Ec. VII.68) en la Ec. VII.55 logramos:

$$J_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \cdot \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{E_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{VII.71})$$

Las Ecs. VII.68 y VII.53, nos proporcionan la siguiente

expresión para el último coeficiente buscado:

$$F_{nm} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{E_{nm}}{b^{2n+1}} \quad (\text{VII.72})$$

Introduciendo en el potencial de reacción (Ec. VII.14) los coeficientes determinados por las Ecs. VII.67, VII.69, VII.70, VII.71 y VII.72 y considerando explícitamente E_{nm} (Ec. 2.12), se logra finalmente:

$$\begin{aligned} \Phi_R(r, \theta, \phi) = & \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \cdot \frac{1}{a^{2n+1}} + \right. \\ & \frac{(n+1)(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{1}{b^{2n+1}} + \\ & \frac{(n+1)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{1}{c^{2n+1}} + \\ & \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{1}{d^{2n+1}} \\ & \left. + \frac{(n+1)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \right]. \end{aligned}$$

$$\left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{1}{e^{2n+1}} \Bigg] .$$

$$\sum_{m=-n}^{+n} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} * \sum_{k=1}^M q_k r_k^n P_n^m(\cos\theta_k) e^{-im\phi_k} r^n P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{VII.73})$$

La energía libre de Helmholtz en términos de Φ_R (Ec. 2.8), y la definición de los cuadrados de los momentos multipolares de orden n Q_n^2 , conducen a:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \cdot \frac{Q_n^2}{a^{2n+1}} + \right.$$

$$\left. \frac{(n+1)(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{Q_n^2}{b^{2n+1}} + \right.$$

$$\left. \frac{(n+1)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{Q_n^2}{c^{2n+1}} + \right.$$

$$\left. \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{n(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{Q_n^2}{d^{2n+1}} \right.$$

$$\left. + \frac{(n+1)(1-\epsilon_e)}{(n+1)\epsilon_e + n} \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_d')}{(n+1)\epsilon_d' + n} \right] \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_c'')}{(n+1)\epsilon_c'' + n} \right] \right] .$$

$$\left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_b''')}{(n+1)\epsilon_b''' + n} \right] \left[1 - \frac{(n+1)(1-\epsilon_a^{iv})}{(n+1)\epsilon_a^{iv} + n} \right] \frac{Q_n^2}{e^{2n+1}} \Bigg]$$

(VII.74)

La verificación de este resultado se ha llevado a cabo fundiendo dieléctricos vecinos, lo que permite recuperar los casos inferiores. Un ejemplo se da en el Apéndice V.

APENDICE VIII

RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA SITUADA EN UNA CAVIDAD ESFEROIDAL RODEADA DE UNA CAPA DIELECTRICA CONFOCAL DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /78,79/.

Un corte esquemático de los sistemas en consideración se muestra en la Figura 15. La definición de los parámetros usados se da en la sección 20.

A) CASO PROLATO ESFEROIDAL:

La solución general de la ecuación de Laplace en coordenadas prolato esferoidales (Apéndice III) para el potencial electrostático Φ , en el punto $r=(\lambda, \mu, \phi)$, es:

$$\Phi(\lambda, \mu, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{VIII.1})$$

donde $i=\nu-1$ y los P_n^m y Q_n^m son, respectivamente, los polinomios de Legendre de primera y segunda clase (Apéndice IV). Los coeficientes \tilde{B}_{nm} , \tilde{F}_{nm} y \tilde{E}_{nm} son factores constantes que serán determinados aplicando las condiciones de borde del caso, y cuyos significados físicos son análogos a los del caso esférico correspondiente. En la Ec. VIII.1, las potencias de d se han seleccionado de modo de igualar las dimensiones de las constantes a las del caso esférico. Los términos asociados a \tilde{E}_{nm} pueden ser identificados como las contribuciones debidas a los momentos

multipolares elipsoidales de la distribución de cargas central, $\{q_k\}_{k=1,M}$, de acuerdo a la Ec. 2.48 en la que se ha hecho uso de la expansión de Hobson para el inverso de la distancia /68/, y donde \tilde{E}_{nm} viene determinado por las características particulares de la distribución según la Ec. 2.49.

Definiremos variables que definen las superficies divisorias como:

$$\lambda_a = a/d \quad \text{y} \quad \lambda_b = b/d \quad (\text{VIII.2})$$

y los potenciales electrostáticos en las distintas regiones:

- 1) Φ_0 : Potencial en el interior de la cavidad ($1 \leq \lambda < \lambda_a$).
- 2) Φ_1 : Potencial en la región local ($\lambda_a < \lambda < \lambda_b$).
- 3) Φ_2 : Potencial en la región externa ($\lambda_a < \lambda < \infty$).

Las condiciones de borde del problema son:

- 1) Convergencia asintótica a cero para el potencial en el infinito:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \Phi_2(\lambda, \mu, \phi) = 0 \quad (\text{VIII.3})$$

- 2) Continuidad para el potencial en las superficies que limitan los dieléctricos:

$$\Phi_0(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda = \lambda_a} = \Phi_1(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda = \lambda_a} \quad (\text{VIII.4})$$

$$\Phi_1(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda = \lambda_b} = \Phi_2(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda = \lambda_b} \quad (\text{VIII.5})$$

3) Continuidad para el potencial en las superficies que limitan los dieléctricos:

$$\epsilon_0 \left[\frac{\delta \Phi_0(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_a} = \epsilon_1 \left[\frac{\delta \Phi_1(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_a} \quad (\text{VIII.6})$$

$$\epsilon_1 \left[\frac{\delta \Phi_1(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_b} = \epsilon_2 \left[\frac{\delta \Phi_2(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_b} \quad (\text{VIII.7})$$

Desde la Ec. VIII.1 pueden inferirse las siguientes expresiones para el potencial electrostático en las diversas regiones:

$$\Phi_0(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\bar{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \bar{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \frac{\bar{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{VIII.8})$$

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[\bar{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \bar{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{VIII.9})$$

$$\Phi_1(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\bar{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \frac{\bar{G}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{VIII.10})$$

$$\Phi_2(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{\bar{C}_{nm}}{d^{n+1}} P_n^m(\lambda) Q_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{VIII.11})$$

Es necesario notar que en la derivación de la Ec. VIII.11 se ha hecho uso de la condición de borde dada por la Ec. VIII.3, que se reduce a exigir la exclusión de los armónicos elipsoidales internos.

Con la finalidad de que las expresiones derivadas para este sistema se reduzcan apropiadamente a las del caso esférico, en el límite cuando la excentricidad de los elipsoides tienda a cero, es conveniente redefinir:

$$\tilde{X}_{nm} = \frac{2^n n! (n-m)!}{(2n)!} X_{nm} \quad (\text{VIII.12})$$

$$\tilde{Y}_{nm} = (-1)^m \frac{(2n+1)!}{2^n n! (n+m)!} Y_{nm} \quad (\text{VIII.13})$$

donde los coeficientes \tilde{X}_{nm} representan a los \tilde{B}_{nm} y \tilde{F}_{nm} y los \tilde{Y}_{nm} a los \tilde{C}_{nm} , \tilde{G}_{nm} y \tilde{E}_{nm} . Análogamente para los coeficientes X_{nm} ($=B_{nm}$ y F_{nm}) y los Y_{nm} ($=C_{nm}$, G_{nm} y E_{nm}) que corresponden a los del caso esférico, también es necesario redefinir los E_{nm} de acuerdo a la Ec. 2.58.

Nótese que las Ecs. VIII.13 y 2.58 permiten recuperar la Ec. 2.49 y que en el límite, cuando d tiende a cero, la Ec. 2.48 se reduce a la expansión de multipolos esféricos usual.

La aplicación de las condiciones de borde dadas por las

Ecs. VIII.4 a VIII.7, puede ser llevada a cabo término a término aprovechando la independencia lineal de los polinomios de Legendre, procedimiento que conduce respectivamente a:

$$\epsilon_a \left[\tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_a) + \tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_a) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_a) \right] =$$

$$\tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_a) + \frac{\tilde{G}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_a) \quad (\text{VIII.14})$$

$$\epsilon_b \left[\tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_b) + \frac{\tilde{G}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_b) \right] = \frac{\tilde{C}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_b) \quad (\text{VIII.15})$$

$$\tilde{B}_{nm} d^n \dot{P}_n^m(\lambda_a) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} \dot{Q}_n^m(\lambda_a) = \frac{\tilde{G}_{nm}}{d^{n+1}} \dot{Q}_n^m(\lambda_a) \quad (\text{VIII.16})$$

$$\tilde{F}_{nm} d^n \dot{P}_n^m(\lambda_b) + \frac{\tilde{G}_{nm}}{d^{n+1}} \dot{Q}_n^m(\lambda_b) = \frac{\tilde{C}_{nm}}{d^{n+1}} \dot{Q}_n^m(\lambda_b) \quad (\text{VIII.17})$$

donde se han definido:

$$\epsilon_a = \epsilon_1/\epsilon_0 \quad \text{Y} \quad \epsilon_b = \epsilon_2/\epsilon_1 \quad (\text{VIII.18})$$

y donde los puntos sobre los polinomios asociados de Legendre denotan las primeras derivadas parciales con respecto a la variable λ , evaluadas en la superficie descrita por el argumento correspondiente.

En lo que sigue, se resolverá el sistema de ecuaciones para los coeficientes del potencial de reacción en función de los coeficientes \tilde{E}_{nm} conocidos.

Partiendo de las Ecs. VIII.15 y VIII.17, se obtiene:

$$\tilde{F}_{nm} = \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) \frac{\tilde{G}_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{VIII.19})$$

con la definición:

$$\tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) = \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \left[\frac{P_n^m(\lambda_b)}{Q_n^m(\lambda_b)} - \frac{1}{\epsilon_b} \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_b)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_b)} \right]^{-1} \quad (\text{VIII.20})$$

Introduciendo la Ec. VIII.19 en la Ec. VIII.14 y despejando G_{nm} , se logra:

$$\tilde{G}_{nm} = \epsilon_a' \left[\tilde{B}_{nm} d^{2n+1} \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} + \tilde{E}_{nm} \right] \quad (\text{VIII.21})$$

con ϵ_a' definido según:

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + (1-\epsilon_a) \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \right]^{-1} \quad (\text{VIII.22})$$

Despejando \tilde{G}_{nm} de la Ec. VIII.16, igualando a la Ec. VIII.21 y definiendo:

$$\tau_{nm}(\epsilon'_a, \lambda_a) = \frac{1-\epsilon'_a}{\epsilon'_a} \left[\frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} - \frac{1}{\epsilon'_a} \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right]^{-1} \quad (\text{VIII.23})$$

se obtiene con algo de álgebra:

$$\tilde{B}_{nm} = \tau_{nm}(\epsilon'_a, \lambda_a) \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{VIII.24})$$

Insertando las Ecs. VIII.24 y VIII.21 en la Ec. VIII.19, se logra para el coeficiente F_{nm} :

$$\tilde{F}_{nm} = \epsilon'_a \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon'_a, \lambda_a) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \right] \frac{\tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b)}{d^{2n+1}} \tilde{E}_{nm} \quad (\text{VIII.25})$$

Reconociendo que:

$$\epsilon'_a \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon'_a, \lambda_a) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \right] = 1 + \tau_{nm}(\epsilon'_a, \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \quad (\text{VIII.26})$$

la Ec. VIII.25 se reduce a:

$$\tilde{F}_{nm} = \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon'_a, \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \frac{\tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b)}{d^{2n+1}} \tilde{E}_{nm} \quad (\text{VIII.27})$$

Usando estas ecuaciones finales para los coeficientes \tilde{B}_{nm} y \tilde{F}_{nm} , se encuentra para el potencial de reacción:

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tau_{nm}(\epsilon'_a, \lambda_a) + \right.$$

$$\left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) \left] \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} P_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \right. \quad (\text{VIII.28})$$

o bien, sustituyendo explícitamente los coeficientes E_{nm} (Ec. 2.49):

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)}{d} \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^m \left[\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^2 \left[\tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) + \right. \\ \left. \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) \right] \cdot \\ \sum_{k=1}^M q_k P_n^m(\lambda_k) P_n^m(\mu_k) e^{-im\phi_k} \cdot P_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{VIII.29})$$

La energía libre de Helmholtz de polarización en términos de Φ_R (Ec. 2.8) y la Ec. VIII.29 permiten obtener:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) + \right. \\ \left. \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) \right] Q_{nm}^2 \quad (\text{VIII.30})$$

donde se ha definido el cuadrado de las componentes de los momentos multipolares prolato esferoidales de orden n del soluto, Q_{nm}^2 , de acuerdo a la Ec. 2.69.

VERIFICACION:

La verificación de estos resultados puede ser lograda de dos maneras diferentes. La primera consiste en fundir dieléctricos vecinos, en orden a recuperar la expresión para la energía libre de polarización, previamente publicada para el caso de una distribución de cargas discreta en una cavidad prolato esferoidal inmersa en un único dieléctrico continuo infinito (Ec. 26 de la Ref.25). La segunda toma el caso límite cuando d tiende a cero es decir, cuando la excentricidad de los esferoides tiende a cero transformandose en esferas. Este procedimiento permite recuperar la expresión para la energía libre de Helmholtz para una distribución de cargas discreta en una cavidad esférica rodeada de rodeada de un dieléctrico local de igual simetría inmerso en un dieléctrico continuo infinito (Ec. 30, Ref.37).

FUSION DE DIELECTRICOS VECINOS:

Consideremos el caso límite en el cual ϵ_1 tiende a ϵ_2 , es decir, cuando las propiedades dieléctricas de la región local se igualan a las del medio externo. En este caso, ϵ_b en la Ec. VIII.18 tiende a la unidad y $\tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b)$ de la Ec. VIII.20 tiende a cero. Este resultado, introducido en la Ec. VIII.22, permite apreciar que ϵ_a' tiende a ϵ_a y, desde la Ec. VIII.18, que ϵ_a tiende a ϵ_2/ϵ_0 . Introduciendo este límite en $\tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a)$ (Ec.

VIII.23), logramos la Ec.23 de la referencia 37. Usando esta tendencia, junto al resultado cuando $\tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b)$ tiende a cero, la Ec. VIII.30 tiende a la Ec.26 del artículo de Beveridge y Schnuelle /37/.

El caso límite, cuando ϵ_1 tiende a ϵ_0 , conduce a idéntico resultado.

LIMITE CUANDO LOS ESFEROIDES TIENDEN A ESFERAS:

Las excentricidades de los elipsoides que definen los límites de los dieléctricos vienen dadas por:

$$e_a = \lambda_a^{-1} = d/a \quad \text{y} \quad e_b = \lambda_b^{-1} = d/b \quad (\text{VIII.31})$$

Entonces, el paso al caso esférico puede ser tomado usando el límite cuando d tiende a cero. En este límite se cumple /25/:

$$\lim_{d \rightarrow 0} \lambda = \frac{r}{d} \quad r_a = r_b = r \quad (\text{VIII.32})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \mu = \cos\theta \quad (\text{VIII.33})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} P_n^m(\mu) = P_n^m(\cos\theta) \quad (\text{VIII.34})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} P_n^m(\lambda) = \frac{(2n)!}{2^n n! (n-m)!} \left[\frac{r}{d} \right]^n \quad (\text{VIII.35})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} Q_n^m(\lambda) = (-1)^m \frac{2^n n! (n+m)!}{(2n+1)!} \left[\frac{d}{r} \right]^{n+1} \quad (\text{VIII.36})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \dot{P}_n^m(\lambda) = \frac{(2n)!}{2^n (n-1)! (n-m)!} \left[\frac{r}{d} \right]^{n-1} \quad (\text{VIII.37})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \dot{Q}_n^m(\lambda) = (-1)^{m+1} \frac{2^n (n+1)! (n+m)!}{(2n+1)!} \left[\frac{d}{r} \right]^{n+2} \quad (\text{VIII.38})$$

Aplicando estas relaciones podemos obtener las siguientes situaciones límites de interés:

$$\lim_{d \rightarrow 0} \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} = \frac{(2n)! (2n+1)!}{(-1)^m 2^{2n} (n!)^2 (n-m)! (n+m)!} \left[\frac{a}{d} \right]^{2n+1} \quad (\text{VIII.39})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} = \frac{(2n)! (2n+1)!}{(-1)^{m+1} 2^{2n} (n-1)! (n+1)! (n-m)! (n+m)!} \left[\frac{a}{d} \right]^{2n+1} \quad (\text{VIII.40})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \frac{P_n^m(\lambda_b)}{Q_n^m(\lambda_b)} = \frac{(2n)! (2n+1)!}{(-1)^m 2^{2n} (n!)^2 (n-m)! (n+m)!} \left[\frac{b}{d} \right]^{2n+1} \quad (\text{VIII.41})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} = \frac{(2n)! (2n+1)!}{(-1)^{m+1} 2^{2n} (n-1)! (n+1)! (n-m)! (n+m)!} \left[\frac{b}{d} \right]^{2n+1} \quad (\text{VIII.42})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) = \frac{(-1)^m 2^{2n} n! (n+1)! (n-m)! (n+m)! (1-\epsilon_b)}{(2n)! (2n+1)! [\epsilon_b (n+1) + n]} \left[\frac{d}{b} \right]^{2n+1} \quad (\text{VIII.43})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} = \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)}{(n+1)\epsilon_b + n} \left[\frac{a}{b} \right]^{2n+1} \quad (\text{VIII.44})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + (1-\epsilon_a) \frac{(n+1)(1-\epsilon_b)}{(n+1)\epsilon_b + n} \left[\frac{a}{b} \right]^{2n+1} \right]^{-1} = \zeta_a' \quad (\text{VIII.45})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) = \frac{(-1)^m 2^{2n} n! (n+1)! (n-m)! (n+m)! (1-\zeta_a')}{(2n)! (2n+1)! [\zeta_a' (n+1) + n]} \left[\frac{d}{a} \right]^{2n+1} \quad (\text{VIII.46})$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} = \frac{(n+1)(1-\zeta_a')}{(n+1)\zeta_a' + n} \quad (\text{VIII.47})$$

donde la expresión VIII.45 corresponde a la definición de $\epsilon = \zeta_a'$ dada para el caso esférico (Ec.35, referencia 37).

Por otra parte, si se define:

$$\alpha = \tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) + \epsilon_a' \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) \quad (\text{VIII.48})$$

y reconociendo que α puede expresarse como:

$$\alpha = \tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) + \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a', \lambda_a) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_b, \lambda_b) \quad (\text{VIII.49})$$

se obtiene:

$$\lim_{d \rightarrow 0} \alpha = \frac{(-1)^m 2^{2n} n! (n+1)! (n-m)! (n+m)!}{(2n)! (2n+1)!} \left[\frac{1 - \xi_{a'}}{(n+1)\xi_{a'} + n} \left[\frac{d}{a} \right]^{2n+1} + \right. \\ \left. \xi_{a'} \left[1 + \frac{(n+1)(1 - \xi_{a'})}{(n+1)\xi_{a'} + n} \right] \left[\frac{1 - \xi_b}{(n+1)\xi_b + n} \left[\frac{d}{b} \right]^{2n+1} \right] \right] \quad (\text{VIII.50})$$

Adicionalmente, es posible lograr el siguiente límite:

$$\lim_{d \rightarrow 0} Q_{nm}^2 = (-1)^m \frac{(2n+1)}{d^{2n+1}} \left[\frac{(2n)!}{2^n n! (n+m)!} \right]^2.$$

$$\sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M q_k q_l r_k^n P_n^m(\cos \theta_k) P_n^m(\cos \theta_l) e^{-im(\phi_k - \phi_l)} \quad (\text{VIII.51})$$

Introduciendo las Ecs. VIII.50 y VIII.51 en la Ec. VIII.30, se logra:

$$\lim_{d \rightarrow 0} \Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(n+1)(1 - \xi_{a'})}{(n+1)\xi_{a'} + n} \cdot \frac{Q_n^2}{a^{2n+1}} + \right. \\ \left. \frac{(n+1)(1 - \xi_b)}{(n+1)\xi_b + n} \left[1 - \frac{n(1 - \xi_{a'})}{(n+1)\xi_{a'} + n} \right] \frac{Q_n^2}{b^{2n+1}} \right] \quad (\text{VIII.52})$$

siendo Q_n^2 el cuadrado de los momentos multipolares esféricos de orden n de la distribución de cargas central. La Ec. VIII.52, corresponde efectivamente al caso de dos esferas concéntricas, de acuerdo a la referencia 75.

B) CASO OBLATO ESFEROIDAL:

La solución general de la ecuación de Laplace en coordenadas oblato esferoidales (Apéndice III) para el sistema en consideración (ver Fig. 15), es:

$$\Phi(\mu, \lambda, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tilde{B}_{nm} \left[\frac{d}{i} \right]^n P_n^m(i\lambda) + \tilde{F}_{nm} \left[\frac{d}{i} \right]^n P_n^m(i\lambda) + \right. \\ \left. \tilde{E}_{nm} \left[\frac{i}{d} \right]^{n+1} Q_n^m(i\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{VIII.53})$$

La derivación y verificación completa del potencial de reacción y la energía libre de Helmholtz es totalmente análoga al caso prolato esferoidal, con la única diferencia que se requiere trabajar en el plano complejo reemplazando en todo momento λ por $i\lambda$ y d por d/i . También, el uso de la expansión de Hobson para el inverso de la distancia en este sistema coordenado, requiere multiplicar el resultado por el número imaginario i de modo de obtener soluciones reales /68/.

La expresión final para la energía libre de Helmholtz de polarización es:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tau_{nm}(\epsilon_a', i\lambda_a) + \right.$$

$$\left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a', i\lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(i\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(i\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_b, i\lambda_b) \left] Q_{nm}^2 \right. \quad (\text{VIII.54})$$

donde se ha definido el cuadrado de las componentes de los momentos multipolares oblato esferoidales, Q_{nm}^2 , de acuerdo a la Ec. 2.79, y donde las funciones $\tau_{nm}(\epsilon, i\lambda)$ y ϵ_a' , solo difieren de las del caso prolato en la definición de las coordenadas y en que los argumentos de los polinomios de Legendre son complejos (reemplazando λ por $i\lambda$).

APENDICE IX

RESOLUCION DE LA ECUACION DE LAPLACE PARA UNA DISTRIBUCION DE CARGAS DISCRETA SITUADA EN UNA CAVIDAD ESFEROIDAL RODEADA DE DOS CAPAS DIELECTRICAS CONFOCALES DE IGUAL SIMETRIA E INSERTA EN UN DIELECTRICO CONTINUO INFINITO /75,76/

Un corte esquemático de los sistemas en consideración se muestra en la Fig. 16. La definición de los parámetros puede hallarse en la sección 19.

A) CASO PROLATO ESFEROIDAL:

La solución general de la ecuación de Laplace en coordenadas prolato esferoidales (Apéndice III) para el potencial electrostático, Φ , en el punto $\vec{r}=(\lambda, \mu, \phi)$, es:

$$\Phi(\lambda, \mu, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \tilde{G}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{IX.1})$$

donde $i=\sqrt{-1}$ y los P_n^m y Q_n^m son los polinomios asociados de Legendre de primera y segunda clase, respectivamente (Apéndice IV). Los coeficientes \tilde{B}_{nm} , \tilde{F}_{nm} , \tilde{G}_{nm} y \tilde{E}_{nm} son factores constantes que serán determinados aplicando las condiciones de borde del caso, y cuyos significados físicos pueden ser inducidos de los casos anteriores. En la Ec. IX.1, las potencias de d se han seleccionado de modo de igualar las dimensiones de las constantes

a las del caso esférico. Los términos asociados a E_{nm} pueden ser identificados con las contribuciones debidas a los momentos multipolares elipsoidales de la distribución de cargas central, $\{q_k\}_{k=1,M}$, de acuerdo a la Ec. 2.48, expresión en la que se ha hecho uso de la expansión de Hobson para el inverso de la distancia /68/, y donde \tilde{E}_{nm} viene determinado por las características propias de la distribución, según la Ec. 2.49.

Definiremos las superficies divisorias como:

$$\lambda_a = a/d, \quad \lambda_b = b/d \quad \text{y} \quad \lambda_c = c/d \quad (\text{IX.2})$$

y los potenciales en las distintas regiones:

- 1) Φ_0 : Potencial en el interior de la cavidad ($1 \leq \lambda < \lambda_a$).
- 2) Φ_1 : Potencial en la región local interna ($\lambda_a < \lambda < \lambda_b$).
- 3) Φ_2 : Potencial en la región local externa ($\lambda_b < \lambda < \lambda_c$).
- 4) Φ_3 : Potencial en la región externa ($\lambda_c < \lambda < \infty$).
- 5) Φ_R : Potencial de reacción en el interior de la cavidad.

Las condiciones de borde exigidas al sistema son:

- 1) Convergencia asintótica a cero para el potencial electrostático en el infinito:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \Phi_3(\lambda, \mu, \phi) = 0 \quad (\text{IX.3})$$

- 2) Continuidad para el potencial en las superficies que limitan los dieléctricos:

$$\Phi_0(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda=\lambda_a} = \Phi_1(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda=\lambda_a} \quad (\text{IX.4})$$

$$\Phi_1(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda=\lambda_b} = \Phi_2(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda=\lambda_b} \quad (\text{IX.5})$$

$$\Phi_2(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda=\lambda_c} = \Phi_3(\lambda, \mu, \phi) |_{\lambda=\lambda_c} \quad (\text{IX.6})$$

3) Continuidad para la componente normal del vector desplazamiento dieléctrico en dichas superficies:

$$\epsilon_0 \left[\frac{\delta \Phi_0(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_a} = \epsilon_1 \left[\frac{\delta \Phi_1(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_a} \quad (\text{IX.7})$$

$$\epsilon_1 \left[\frac{\delta \Phi_1(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_b} = \epsilon_2 \left[\frac{\delta \Phi_2(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_b} \quad (\text{IX.8})$$

$$\epsilon_2 \left[\frac{\delta \Phi_2(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_c} = \epsilon_3 \left[\frac{\delta \Phi_3(\lambda, \mu, \phi)}{\delta \lambda} \right]_{\lambda=\lambda_c} \quad (\text{IX.9})$$

Desde la Ec. IX.1 pueden inferirse las siguientes expresiones para el potencial electrostático en las diferentes regiones:

$$\begin{aligned} \Phi_0(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) \right. \\ \left. \tilde{G}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{IX.10}) \end{aligned}$$

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[\tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \right.$$

$$\tilde{G}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) \Big] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{IX.11})$$

$$\Phi_1(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n=-m}^{+n} \left[\tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \tilde{G}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \frac{\tilde{K}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{IX.12})$$

$$\Phi_2(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n=-m}^{+n} \left[\tilde{G}_{nm} d^n P_n^m(\lambda) + \frac{\tilde{L}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{IX.13})$$

$$\Phi_3(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_3} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n=-m}^{+n} \frac{\tilde{M}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{IX.14})$$

Es necesario notar que, en la derivación de la Ec. IX.14, se ha hecho uso de la condición de borde dada por la Ec. IX.3 que prohíbe la inclusión de los armónicos elipsoidales internos.

Con la finalidad de que las expresiones derivadas para este sistema se reduzcan apropiadamente a las del caso esférico correspondiente en el límite, cuando la excentricidad del elipsoide tiende a cero, es conveniente redefinir:

$$\tilde{X}_{nm} = \frac{2^n n! (n-m)!}{(2n)!} X_{nm} \quad (\text{IX.15})$$

$$\tilde{Y}_{nm} = (-1)^m \frac{(2n+1)!}{2^n n! (n+m)!} Y_{nm} \quad (\text{IX.16})$$

donde \tilde{X}_{nm} representa a los coeficientes \tilde{B}_{nm} , \tilde{F}_{nm} y \tilde{G}_{nm} y los \tilde{Y}_{nm} a los \tilde{K}_{nm} , \tilde{L}_{nm} , \tilde{M}_{nm} y \tilde{E}_{nm} . Análogamente para los coeficientes X_{nm} ($= B_{nm}$, F_{nm} y G_{nm}) y los Y_{nm} ($= K_{nm}$, L_{nm} , M_{nm} y E_{nm}) que corresponden a los del caso esférico (Apéndice V). Adicionalmente, también es necesario redefinir los E_{nm} de acuerdo a la Ec. 2.58. La conveniencia de este procedimiento puede apreciarse combinando las Ecs. IX.16 y 2.58, lo que permite recuperar la Ec. 2.49. Además, considerando el caso límite, cuando d tiende a cero en la expansión de multipolos elipsoidales de Hobson dada por la Ec. 2.48, se observa la tendencia esperada a la expansión de multipolos esféricos usual.

La aplicación de las condiciones de borde término a término (dada la independencia lineal de los polinomios asociados de Legendre), permiten obtener respectivamente:

$$\epsilon_a \left[\tilde{B}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_a) + \tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_a) + \tilde{G}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_a) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_a) \right] =$$

$$\tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_a) + \tilde{G}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_a) + \frac{\tilde{K}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_a) \quad (\text{IX.17})$$

$$\epsilon_b \left[\tilde{F}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_b) + \tilde{G}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_b) + \frac{\tilde{K}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_b) \right] =$$

$$\tilde{G}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_b) + \frac{\tilde{L}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_b) \quad (\text{IX.18})$$

$$\epsilon_c \left[\tilde{G}_{nm} d^n P_n^m(\lambda_c) + \frac{\tilde{L}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_c) \right] = \frac{\tilde{M}_{nm}}{d^{n+1}} Q_n^m(\lambda_c) \quad (\text{IX.19})$$

$$\tilde{B}_{nm} d^n \dot{P}_n^m(\lambda_a) + \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{n+1}} \dot{Q}_n^m(\lambda_a) = \frac{\tilde{K}_{nm}}{d^{n+1}} \dot{Q}_n^m(\lambda_a) \quad (\text{IX.20})$$

$$\tilde{F}_{nm} d^n \dot{P}_n^m(\lambda_b) + \frac{\tilde{K}_{nm}}{d^{n+1}} \dot{Q}_n^m(\lambda_b) = \frac{\tilde{L}_{nm}}{d^{n+1}} \dot{Q}_n^m(\lambda_b) \quad (\text{IX.21})$$

$$\tilde{G}_{nm} d^n \dot{P}_n^m(\lambda_c) + \frac{\tilde{L}_{nm}}{d^{n+1}} \dot{Q}_n^m(\lambda_c) = \frac{\tilde{M}_{nm}}{d^{n+1}} \dot{Q}_n^m(\lambda_c) \quad (\text{IX.22})$$

donde se han definido:

$$\epsilon_a = \epsilon_1/\epsilon_0, \quad \epsilon_b = \epsilon_2/\epsilon_1 \quad \text{Y} \quad \epsilon_c = \epsilon_3/\epsilon_2 \quad (\text{IX.23})$$

y donde los puntos sobre los polinomios asociados de Legendre denotan las primeras derivadas con respecto a la variable λ , evaluadas en la superficie descrita por el argumento correspondiente.

A continuación, se resolverá este sistema de ecuaciones lineales para los coeficientes del potencial de reacción en

función de los \tilde{E}_{nm} conocidos. Para este propósito, es conveniente definir la función $\tau_{nm}(\epsilon, \lambda)$ obtenida en este trabajo:

$$\tau_{nm}(\epsilon, \lambda) = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \left[\frac{P_n^m(\lambda)}{Q_n^m(\lambda)} - \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\dot{P}_n^m(\lambda)}{\dot{Q}_n^m(\lambda)} \right]^{-1} \quad (\text{IX.24})$$

y que puede ser considerada como una generalización de la cantidad τ introducida por Abbot y Bolton /23/ y ampliada por Beveridge y col. /25/.

De las Ecs. IX.19 y IX.22 eliminamos \tilde{M}_{nm} y despejamos \tilde{G}_{nm} , con lo que se logra:

$$\tilde{G}_{nm} = \tau_{nm}(\epsilon_c, \lambda_c) \frac{\tilde{L}_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{IX.25})$$

Esta expresión, introducida en la Ec. IX.18, permite hallar:

$$\tilde{L}_{nm} = \epsilon_b' \left[\tilde{F}_{nm} d^{2n+1} \frac{P_n^m(\lambda_b)}{Q_n^m(\lambda_b)} + \tilde{K}_{nm} \right] \quad (\text{IX.26})$$

con ϵ_b' definido por:

$$\epsilon_b' = \epsilon_b \left[1 + (1-\epsilon_b) \tau_{nm}(\epsilon_c, \lambda_c) \frac{P_n^m(\lambda_b)}{Q_n^m(\lambda_b)} \right]^{-1} \quad (\text{IX.27})$$

Si desde la Ec. IX.21 despejamos \tilde{L}_{nm} , igualamos a la Ec.

IX.26, y reordenamos se obtiene:

$$\tilde{F}_{nm} = \tau_{nm}(\epsilon_b', \lambda_b) \frac{\tilde{K}_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{IX.28})$$

Insertando esta expresión en la Ec. IX.26 se logra:

$$L_{nm} = \epsilon_b' \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_b', \lambda_b) \frac{P_n^m(\lambda_b)}{Q_n^m(\lambda_b)} \right] \tilde{K}_{nm} \quad (\text{IX.29})$$

Reconociendo que:

$$\epsilon \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon, \lambda) \frac{P_n^m(\lambda)}{Q_n^m(\lambda)} \right] = 1 + \tau_{nm}(\epsilon, \lambda) \frac{\overset{\circ}{P}_n^m(\lambda)}{\overset{\circ}{Q}_n^m(\lambda)} \quad (\text{IX.30})$$

la Ec. IX.29 puede ser expresada como:

$$\tilde{L}_{nm} = \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_b', \lambda_b) \frac{\overset{\circ}{P}_n^m(\lambda_b)}{\overset{\circ}{Q}_n^m(\lambda_b)} \right] \tilde{K}_{nm} \quad (\text{IX.31})$$

Reemplazando la Ec. IX.31 en la Ec. IX.25 se obtiene:

$$\tilde{G}_{nm} = \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_b', \lambda_b) \frac{\overset{\circ}{P}_n^m(\lambda_b)}{\overset{\circ}{Q}_n^m(\lambda_b)} \right] \frac{\tau_{nm}(\epsilon_c, \lambda_c)}{d^{2n+1}} \tilde{K}_{nm} \quad (\text{IX.32})$$

Introduciendo la Ec. IX.28 en la Ec. IX.17 y despejando \tilde{K}_{nm} , llegamos a:

$$\tilde{K}_{nm} = \epsilon_a' \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} d^{2n+1} \tilde{B}_{nm} + \frac{\epsilon_a'}{\epsilon_a} (\epsilon_a' - 1) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} d^{2n+1} \tilde{G}_{nm} + \epsilon_a' \tilde{E}_{nm} \quad (\text{IX.33})$$

con la definición:

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + (1 - \epsilon_a) \tau_{nm}(\epsilon_b', \lambda_b) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \right]^{-1} \quad (\text{IX.34})$$

Insertamos la Ec. IX.32 en la Ec. IX.33 y reordenando, llegamos a:

$$\tilde{K}_{nm} = \epsilon_a'' \left[\tilde{B}_{nm} d^{2n+1} \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} + \tilde{E}_{nm} \right] \quad (\text{IX.35})$$

donde ϵ_a'' se define como:

$$\epsilon_a'' = \epsilon_a' \left[1 + \frac{\epsilon_a'}{\epsilon_a} (1 - \epsilon_a) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_b', \lambda_b) \frac{P_n^m(\lambda_b)}{Q_n^m(\lambda_b)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_c, \lambda_c) \right]^{-1} \quad (\text{IX.36})$$

Eliminando \tilde{K}_{nm} de las Ecs. IX.20 y IX.35 y despejando, logramos:

$$\tilde{B}_{nm} = \tau_{nm}(\epsilon_a'', \lambda_a) \frac{\tilde{E}_{nm}}{d^{2n+1}} \quad (\text{IX.37})$$

La Ec. IX.37 inserta en la Ec. IX.35 y usando la Ec. IX.30, permite deducir:

$$\tilde{K}_{nm} = \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a'', \lambda_a) \frac{P_n^m(\lambda_a)}{Q_n^m(\lambda_a)} \right] \tilde{E}_{nm} \quad (\text{IX.38})$$

Reemplazando la Ec. IX.38 en la Ec. IX.32 se logra:

$$\tilde{G}_{nm} = \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_b', \lambda_b) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_b)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_b)} \right] \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a'', \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \frac{\tau_{nm}(\epsilon_c, \lambda_c)}{d^{2n+1}} \tilde{E}_{nm} \quad (\text{IX.39})$$

Reemplazando la Ec. IX. 39 en la Ec. IX.31 se obtiene:

$$\tilde{L}_{nm} = \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_b', \lambda_b) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_b)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_b)} \right] \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a'', \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \tilde{E}_{nm} \quad (\text{IX.40})$$

Reemplazando la Ec. IX.38 en la Ec. IX.28 se llega a:

$$\tilde{F}_{nm} = \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a'', \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \frac{\tau_{nm}(\epsilon_b', \lambda_b)}{d^{2n+1}} \tilde{E}_{nm} \quad (\text{IX.41})$$

Las Ecs. IX.37, IX.39 y IX.41 conforman las soluciones buscadas para los coeficientes del potencial de reacción en el interior de la cavidad (Ec. IX.10). Estas soluciones, expresadas en términos de las características propias de la distribución de cargas (Ec. 2.49), nos proporciona la siguiente forma explícita para Φ_R :

$$\Phi_R(\lambda, \mu, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)}{d} \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^m \left[\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^2 \left[\tau_{nm}(\epsilon_a'', \lambda_a) + \right.$$

$$\left. \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a'', \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_b', \lambda_b) \right]$$

$$\left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_{b'}, \lambda_b) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_b)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_b)} \right] \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_{a''}, \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_c, \lambda_c) \Big] *$$

$$\sum_{k=1}^M q_k P_n^m(\lambda_k) P_n^m(\mu_k) e^{-im\phi_k} \cdot P_n^m(\lambda) P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{IX.42})$$

La energía libre de polarización de Helmholtz, ΔA , se obtiene desde la Ec. IX.42 y la Ec. 2.8 como:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tau_{nm}(\epsilon_{a''}, \lambda_a) + \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_{a''}, \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_{b'}, \lambda_b) \right]$$

$$\left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_{b'}, \lambda_b) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_b)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_b)} \right] \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_{a''}, \lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_c, \lambda_c) \Big] Q_{nm}^2 \quad (\text{IX.43})$$

donde se ha definido Q_{nm}^2 según la Ec. 2.69.

La verificación de estos resultados se logra de modo análogo al caso anterior, es decir, fundiendo dieléctricos aledaños y tomando el caso límite en el cual los esferoides tienden a esferas. Estos procedimientos permiten recuperar, respectivamente, las Ecs. VIII.30 y V.35.

B) CASO OBLATO ESFEROIDAL:

La solución general de la ecuación de Laplace en coordenadas oblato esferoidales (Apéndice III) para el potencial electrostático, Φ , en el punto $\vec{r}=(\mu, \lambda, \phi)$, es:

$$\Phi(\mu, \lambda, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tilde{B}_{nm} \left[\frac{d}{i} \right]^n P_n^m(i\lambda) + \tilde{F}_{nm} \left[\frac{d}{i} \right]^n P_n^m(i\lambda) + \tilde{G}_{nm} \left[\frac{d}{i} \right]^n P_n^m(i\lambda) + \tilde{E}_{nm} \left[\frac{i}{d} \right]^{n+1} Q_n^m(i\lambda) \right] P_n^m(\mu) e^{im\phi} \quad (\text{IX.44})$$

La derivación y verificación completa del potencial de reacción y la energía libre de Helmholtz es totalmente análoga al caso prolato esferoidal con la única diferencia que se requiere trabajar en el plano complejo reemplazando en todo momento λ por $i\lambda$ y d por d/i . Por otra parte, el uso de la expansión de Hobson para el inverso de la distancia en este sistema coordenado, requiere multiplicar el resultado por i de manera de obtener resultados reales /68/.

La expresión final para la energía libre de Helmholtz de polarización es:

$$\Delta A = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left[\tau_{nm}(\epsilon_a'', i\lambda_a) + \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a'', i\lambda_a) \frac{P_n^m(i\lambda_a)}{Q_n^m(i\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_b', i\lambda_b) \right]$$

$$\left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_b', i\lambda_b) \frac{\dot{P}_n^m(i\lambda_b)}{\dot{Q}_n^m(i\lambda_b)} \right] \left[1 + \tau_{nm}(\epsilon_a'', i\lambda_a) \frac{\dot{P}_n^m(i\lambda_a)}{\dot{Q}_n^m(i\lambda_a)} \right] \tau_{nm}(\epsilon_c, i\lambda_c) \quad \text{(IX.45)}$$

donde se ha definido el cuadrado de las componentes de los momentos multipolares oblato esferoidales de orden n , Q_{nm}^2 , de acuerdo a la Ec. 2.79 y donde las funciones ϵ_a'' , ϵ_b' y $\tau_{nm}(\epsilon, i\lambda)$, solo difieren de las del caso prolato en que los argumentos de los polinomios de Legendre son complejos.

La Ec. V.22, evaluada en $n=0$, conduce a:

$$\epsilon_b' |_{n=0} = \epsilon_b \left[1 + \frac{(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)}{\epsilon_c} \cdot \frac{b}{c} \right]^{-1} \quad (\text{X.3})$$

Introduciendo explícitamente ϵ_b y ϵ_c (Ec. V.19), para luego reordenar produce:

$$\epsilon_b' |_{n=0} = \frac{\epsilon_2 \epsilon_3 c}{\epsilon_1 \epsilon_3 c + (\epsilon_1 \epsilon_2 + \epsilon_2 \epsilon_3 - \epsilon_2^2 - \epsilon_1 \epsilon_3) b} \quad (\text{X.4})$$

desde donde se obtiene:

$$\frac{1-\epsilon_b'}{\epsilon_b'} \Big|_{n=0} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} - 1 + \frac{b}{c} \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} + 1 \right] \quad (\text{X.5})$$

La Ec. V.29, evaluada en $n=0$, permite hallar:

$$\epsilon_a |_{n=0} = \epsilon_a \left[1 + \frac{(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b' |_{n=0})}{\epsilon_b' |_{n=0}} \cdot \frac{a}{b} \right]^{-1} \quad (\text{X.6})$$

Introduciendo la Ec. X.4, la Ec. V.19 y reordenando se obtiene:

$$\epsilon_a |_{n=0} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 b c}{\epsilon_0 \epsilon_2 \epsilon_3 b c + a(\epsilon_0 - \epsilon_1) * [\epsilon_3(\epsilon_1 - \epsilon_2) c + (\epsilon_1 \epsilon_2 - \epsilon_1 \epsilon_3 - \epsilon_2^2 + \epsilon_2 \epsilon_3) b]} \quad (\text{X.7})$$

La Ec. V.29, evaluada en $n=0$, produce:

APENDICE X

RECUPERACION DE LOS TERMINOS DE INTERACCION UNIPOLAR PARA LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y EL POTENCIAL DE REACCION DE SISTEMAS CON SIMETRIA ESFERICA /75-77/.

De acuerdo a la Ec. 3.62, ΔA puede ser expandida en términos de contribuciones provenientes de la interacción del medio con los distintos multipolos permanentes del soluto. Evaluaremos los aportes unipolares, ΔA_0 , para los casos aquí desarrollados. Adicionalmente, se recuperarán las ecuaciones explícitas para las contribuciones unipolares al potencial de reacción en la cavidad, v^R . Con esta finalidad, se usarán ΔA_0 y la Ec. 3.42.

A) DOS CAPAS DIELECTRICAS LOCALES (P=2):

Usaremos la notación de la Fig. 10 para los parámetros que describen este sistema. El término $n=0$ de las Ec. V.35 permite obtener:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2\epsilon_0} \left[\left. \frac{1-\epsilon_a''}{\epsilon_a''} \right|_{n=0} \frac{1}{a} + \left. \frac{1-\epsilon_b'}{\epsilon_b'} \right|_{n=0} \frac{1}{b} + \frac{1-\epsilon_c}{\epsilon_c} \frac{1}{c} \right] \quad (X.1)$$

donde ϵ_c , ϵ_b' y ϵ_a'' vienen dados, respectivamente, por las Ecs. V.19, V.22 y V.29. La barra con el subíndice $n=0$ indica que estas funciones se encuentran evaluadas en $n=0$.

La Ec. V.19 permite hallar:

$$\frac{1-\epsilon_c}{\epsilon_c} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} - 1 \quad (X.2)$$

$$\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \Big|_{n=0} = \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - 1 \right] + \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + 1 \right] \frac{a}{b} +$$

$$\left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} + \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_0 \epsilon_2}{\epsilon_1 \epsilon_3} - 1 \right] \frac{a}{c} \quad (\text{X.8})$$

y con la Ec. V.19 se logra:

$$\epsilon_a'' \Big|_{n=0} = \epsilon_a' \Big|_{n=0} \left[1 + \frac{\epsilon_a' \Big|_{n=0}}{\epsilon_a} * \frac{(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c)}{\epsilon_c} \cdot \frac{a}{c} \right]^{-1} \quad (\text{X.9})$$

$$\epsilon_a'' \Big|_{n=0} = \frac{\epsilon_a' \Big|_{n=0} \epsilon_1 \epsilon_3 c}{\epsilon_1 \epsilon_3 c + \epsilon_a' \Big|_{n=0} (\epsilon_0 \epsilon_2 - \epsilon_0 \epsilon_3 - \epsilon_1 \epsilon_2 + \epsilon_1 \epsilon_3) a} \quad (\text{X.10})$$

$$\frac{1-\epsilon_a''}{\epsilon_a''} \Big|_{n=0} = \left[\frac{1-\epsilon_a'}{\epsilon_a'} \right] \Big|_{n=0} + \frac{a}{c} \left[\frac{\epsilon_0 \epsilon_2}{\epsilon_1 \epsilon_3} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} + 1 \right] \quad (\text{X.11})$$

Introduciendo la Ec. X.8 en esta última expresión y reordenando se obtiene:

$$\frac{1-\epsilon_a''}{\epsilon_a''} \Big|_{n=0} = \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - 1 \right] + \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + 1 \right] \frac{a}{b}$$

$$\left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right] \frac{a}{c} \quad (\text{X.12})$$

Finalmente, insertando las Ecs. X.2, X.5 y X.12 en la Ec.

X.1, se obtiene la siguiente forma explícita para la energía libre de polarización unipolar:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{1}{a} + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \frac{1}{b} + \left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \frac{1}{c} \right] \quad (X.13)$$

Con este resultado y la Ec. 3.42, se obtiene para la contribución unipolar al potencial de reacción la siguiente expresión:

$$v^R = \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{q}{a} + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \frac{q}{b} + \left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \frac{q}{c} \quad (X.14)$$

B) TRES CAPAS DIELECTRICAS LOCALES (P=3):

Aún cuando los casos inferiores ya permiten la inducción a un número arbitrario de capas, se desarrollará el presente sistema como una forma de verificación, y para ejemplificar la complejidad matemática que presentan aún las soluciones más triviales.

La evaluación del término unipolar de la Ec. VI.55, nos permite

obtener:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2\epsilon_0} \left[\frac{1-\epsilon_a'''}{\epsilon_a'''} \Big|_{n=0} \frac{1}{a} + \frac{1-\epsilon_b'''}{\epsilon_b'''} \Big|_{n=0} \frac{1}{b} + \frac{1-\epsilon_c'''}{\epsilon_c'''} \Big|_{n=0} \frac{1}{c} + \frac{1-\epsilon_d'''}{\epsilon_d'''} \frac{1}{d} \right] \quad (X.15)$$

donde ϵ_d , ϵ_c' , ϵ_b'' y ϵ_a''' se definen, respectivamente, por las

Ecs. VI.25, VI.29, VI.37 y VI.48.

De la Ec. VI.25 se obtiene:

$$\frac{1 - \epsilon_d}{\epsilon_d} = \frac{\epsilon_3}{\epsilon_4} - 1 \quad (\text{X.16})$$

Evaluando la Ec. VI.29 en $n=0$, introduciendo las Ecs. X.16 y VI.25 y con algo de álgebra, es posible obtener:

$$\frac{1 - \epsilon_c'}{\epsilon_c'} \Big|_{n=0} = \left[\frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} - 1 \right] + \left[\frac{\epsilon_2}{\epsilon_4} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_3}{\epsilon_4} + 1 \right] \frac{c}{d} \quad (\text{X.17})$$

Procediendo de manera análoga para $\epsilon_b' |_{n=0}$ dado por la Ec. VI.35, y usando la definición de ϵ_b (Ec. VI.25), junto al último resultado, se logra:

$$\frac{1 - \epsilon_b'}{\epsilon_b'} \Big|_{n=0} = \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} - 1 \right] + \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} + 1 \right] \frac{b}{c} +$$

$$\left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_4} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_4} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} + \frac{\epsilon_3}{\epsilon_4} - \frac{\epsilon_1 \epsilon_3}{\epsilon_2 \epsilon_4} - 1 \right] \frac{b}{d} \quad (\text{X.18})$$

Evaluando $\epsilon_b'' |_{n=0}$ desde la Ec. VI.37, usando la Ec. X.18 y las definiciones de ϵ_b y ϵ_d (Ec. VI.25), es posible obtener:

$$\frac{1 - \epsilon_b''}{\epsilon_b''} \Big|_{n=0} = \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} - 1 \right] + \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} + 1 \right] \frac{b}{c}$$

$$+ \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_4} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_4} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} \right] \frac{b}{d} \quad (X.19)$$

Desarrollando $\epsilon_a' |_{n=0}$ desde la Ec. VI.44, introduciendo en la expresión resultante la Ec. X.19 y usando la definición de ϵ_a (Ec. VI.25), es posible encontrar:

$$\begin{aligned} \frac{1-\epsilon_a'}{\epsilon_a'} \Big|_{n=0} &= \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - 1 \right] + \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + 1 \right] \frac{a}{b} + \\ &\left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} + \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_0 \epsilon_2}{\epsilon_1 \epsilon_3} - 1 \right] \frac{a}{c} + \\ &\left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_4} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_4} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_0} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_0 \epsilon_2}{\epsilon_1 \epsilon_4} - \frac{\epsilon_0 \epsilon_2}{\epsilon_1 \epsilon_3} \right] \frac{a}{d} \quad (X.20) \end{aligned}$$

Esta ecuación, incorporada a la expresión desarrollada de $\epsilon_a'' |_{n=0}$ (Ec. VI.46), conduce al resultado:

$$\begin{aligned} \frac{1-\epsilon_a''}{\epsilon_a''} \Big|_{n=0} &= \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - 1 \right] + \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + 1 \right] \frac{a}{b} + \\ &\left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right] \frac{a}{c} + \\ &\left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_4} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_4} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} + \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} + \frac{\epsilon_3}{\epsilon_4} - \frac{\epsilon_0 \epsilon_3}{\epsilon_1 \epsilon_4} - 1 \right] \frac{a}{d} \quad (X.21) \end{aligned}$$

Finalmente, un tratamiento similar para $\epsilon_a'''|_{n=0}$ (Ec. VI.48), conduce a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{1-\epsilon_a'''}{\epsilon_a'''} \Big|_{n=0} &= \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - 1 \right] + \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + 1 \right] \frac{a}{b} + \\ &+ \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right] \frac{a}{c} + \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_4} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_3} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_4} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} \right] \frac{a}{d} \quad (X.22) \end{aligned}$$

Introduciendo las Ecs. X.22, X.19, X.17 y X.16 en la Ec. X.15, ΔA_0 se reduce a:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{1}{a} + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \frac{1}{b} + \left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \frac{1}{c} + \left[\frac{1}{\epsilon_4} - \frac{1}{\epsilon_3} \right] \frac{1}{d} \right] \quad (X.23)$$

La Ec. 3.42 permite hallar para el potencial de reacción unipolar la expresión:

$$v^R = \left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \frac{q}{a} + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \frac{q}{b} + \left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \frac{q}{c} + \left[\frac{1}{\epsilon_4} - \frac{1}{\epsilon_3} \right] \frac{q}{d} \quad (X.24)$$

Debido a que el proceso de inducción es directo, este se presenta en la sección resultados.

APENDICE XI

RECUPERACION DE LOS TERMINOS DE INTERACCION UNIPOLAR PARA LA ENERGIA LIBRE DE POLARIZACION Y EL POTENCIAL DE REACCION DE SISTEMAS CON SIMETRIA ESFEROIDAL /72,75,76/.

Al igual que en el caso esférico, es posible descomponer ΔA como una suma de contribuciones ΔA_n , debidas a los multipolos elipsoidales permanentes de orden n (Ec. 3.62). Con el término de polarización unipolar ΔA_0 , y mediante la Ec. 2.8, es posible obtener el término de orden cero al potencial de reacción en la cavidad, o viceversa. Procederemos obteniendo primeramente el término v^R , y luego ΔA_0 .

1) IONES PROLATO ESFEROIDALES:

1A) UNA CAPA DIELECTRICA LOCAL (P=1):

Evaluando en $n=0$ la Ec. VIII.30, se obtiene:

$$v^R = \frac{1}{\epsilon_0 d} \left[\tau_{00}(\epsilon_a', \lambda_a) + \left[1 + \tau_{00}(\epsilon_a', \lambda_a) \frac{\dot{P}_0^0(\lambda_a)}{\dot{Q}_0^0(\lambda_a)} \right] \tau_{00}(\epsilon_b, \lambda_b) \right] \cdot$$

$$\sum_{k=1}^M q_k P_0^0(\lambda_k) P_0^0(\mu_k) P_0^0(\lambda) P_0^0(\mu) \quad (XI.1)$$

donde λ_a , λ_b , ϵ_a' y ϵ_b se definen, respectivamente, mediante las Ecs. VIII.2, VIII.22 y VIII.18. Usando las Ecs. IV.8 a IV.11 se obtiene:

$$v^R = \frac{q}{\epsilon_0 d} \left[\frac{1-\epsilon_a'}{\epsilon_a'} \Big|_{n=0} Q_0^0(\lambda_a) + \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} Q_0^0(\lambda_b) \right] \quad (XI.2)$$

donde q es la carga neta de la distribución. Evaluando en $n=0$ la Ec. VIII.22, se logra:

$$\epsilon_a' \Big|_{n=0} = \epsilon_a \left[1 + (1-\epsilon_a) \frac{\tau_{00}(\epsilon_b, \lambda_b)}{Q_0^0(\lambda_a)} \right]^{-1} \quad (XI.3)$$

y usando la Ec. IV.11 se llega a:

$$\frac{1-\epsilon_a'}{\epsilon_a'} \Big|_{n=0} = \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] \left[1 + \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \cdot \frac{Q_0^0(\lambda_b)}{Q_0^0(\lambda_a)} \right] \quad (XI.4)$$

Insertando la Ec. XI.4 en la Ec. XI.2 y reagrupando, da:

$$v^R = \frac{q}{\epsilon_0 d} \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} Q_0^0(\lambda_a) + \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_a \epsilon_b} Q_0^0(\lambda_b) \right] \quad (XI.5)$$

Introduciendo las formas explícitas de ϵ_a y ϵ_b junto a las de $Q_0^0(\lambda)$ produce:

$$v^R = \frac{q}{2d} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \ln \left[\frac{\lambda_a + 1}{\lambda_a - 1} \right] + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \ln \left[\frac{\lambda_b + 1}{\lambda_b - 1} \right] \right] \quad (XI.6)$$

expresión que junto a la Ec. 3.63, permiten hallar:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{4d} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \ln \left[\frac{\lambda_a + 1}{\lambda_a - 1} \right] + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \ln \left[\frac{\lambda_b + 1}{\lambda_b - 1} \right] \right] \quad (\text{XI.7})$$

1B) DOS CAPAS DIELECTRICAS LOCALES (P=2):

Evaluando v^R desde la Ec. IX.42, se llega a:

$$v^R = \frac{q}{\epsilon_0 d} \left[\tau_{00}(\epsilon_a'', \lambda_a) + \tau_{00}(\epsilon_b', \lambda_b) + \tau_{00}(\epsilon_c, \lambda_c) \right] \quad (\text{XI.8})$$

siendo q la carga neta de la distribución, y donde las funciones ϵ_a'' , ϵ_b' y ϵ_c se definen, respectivamente, por las Ecs. IX.36, IX.27 y IX.23. De acuerdo a la Ec. IV.11, la Ec. XI.8 se transforma en:

$$v^R = \frac{q}{\epsilon_0 d} \left[\frac{1-\epsilon_a''}{\epsilon_a''} \Big|_{n=0} Q_0^0(\lambda_a) + \frac{1-\epsilon_b'}{\epsilon_b'} \Big|_{n=0} Q_0^0(\lambda_b) + \frac{1-\epsilon_c}{\epsilon_c} Q_0^0(\lambda_c) \right] \quad (\text{XI.9})$$

La Ec. IX.36 evaluada en $n=0$, permite construir:

$$\frac{1-\epsilon_a''}{\epsilon_a''} \Big|_{n=0} = \left[\frac{1-\epsilon_a'}{\epsilon_a'} \right] \Big|_{n=0} + \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] \left[\frac{1-\epsilon_c}{\epsilon_c} \right] \frac{Q_0^0(\lambda_c)}{Q_0^0(\lambda_a)} \quad (\text{XI.10})$$

con ϵ_a' y ϵ_c dados por las Ecs. IX.34 y IX.23, respectivamente.

Evaluando la Ec. IX.34 en $n=0$, se logra:

$$\frac{1-\epsilon_a'}{\epsilon_a'} \Big|_{n=0} = \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] + \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] \left[\frac{1-\epsilon_b'}{\epsilon_b'} \right] \Big|_{n=0} \frac{Q_0^0(\lambda_b)}{Q_0^0(\lambda_a)} \quad (\text{XI.11})$$

Evaluando la Ec. IX.27 en $n=0$, obtenemos:

$$\left. \frac{1-\epsilon_b'}{\epsilon_b'} \right|_{n=0} = \left[\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right] + \left[\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right] \left[\frac{1-\epsilon_c}{\epsilon_c} \right] \frac{Q_0^0(\lambda_c)}{Q_0^0(\lambda_b)} \quad (\text{XI.12})$$

Introduciendo la Ec. XI.12 en la Ec. XI.11 se llega a:

$$\begin{aligned} \left. \frac{1-\epsilon_a'}{\epsilon_a'} \right|_{n=0} &= \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] + \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] \left[\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right] \frac{Q_0^0(\lambda_b)}{Q_0^0(\lambda_a)} + \\ &\quad \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] \left[\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right] \left[\frac{1-\epsilon_c}{\epsilon_c} \right] \frac{Q_0^0(\lambda_c)}{Q_0^0(\lambda_a)} \end{aligned} \quad (\text{XI.13})$$

La Ec. XI.13 inserta en la Ec. XI.10 produce:

$$\begin{aligned} \left. \frac{1-\epsilon_a''}{\epsilon_a''} \right|_{n=0} &= \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] + \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] \left[\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right] \frac{Q_0^0(\lambda_b)}{Q_0^0(\lambda_a)} + \\ &\quad \frac{1}{\epsilon_c} \left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] \left[\frac{1-\epsilon_c}{\epsilon_c} \right] \frac{Q_0^0(\lambda_c)}{Q_0^0(\lambda_a)} \end{aligned} \quad (\text{XI.14})$$

Las Ecs. XI.14 y XI.12 reemplazadas en la Ec. XI.9 y reordenando, producen:

$$v^R = \frac{q}{\epsilon_0^d} \left[\left[\frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \right] Q_0^0(\lambda_a) + \left[\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_a \epsilon_b} \right] Q_0^0(\lambda_b) + \left[\frac{1-\epsilon_c}{\epsilon_a \epsilon_b \epsilon_c} \right] Q_0^0(\lambda_c) \right] \quad (\text{J.15})$$

Introduciendo explícitamente las razones ϵ_a , ϵ_b y ϵ_c (Ec.

IX.23) y $Q_0^0(\lambda)$ (Ec. IV.9), se logra:

$$V^R = \frac{q}{2d} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \ln \left[\frac{\lambda_a + 1}{\lambda_a - 1} \right] + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \ln \left[\frac{\lambda_b + 1}{\lambda_b - 1} \right] + \left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \ln \left[\frac{\lambda_c + 1}{\lambda_c - 1} \right] \right] \quad (\text{XI.16})$$

ΔA_0 se obtiene de la Ec. XI.16 y la Ec. 3.62 como:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{4d} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \ln \left[\frac{\lambda_a + 1}{\lambda_a - 1} \right] + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \ln \left[\frac{\lambda_b + 1}{\lambda_b - 1} \right] + \left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \ln \left[\frac{\lambda_c + 1}{\lambda_c - 1} \right] \right] \quad (\text{XI.17})$$

2) IONES OBLATO ESFEROIDALES:

Antes de plantear estas soluciones se debe recordar que, sin considerar las definiciones de las variables en ambos sistemas coordenados, las únicas diferencias existentes entre ellos son el factor multiplicativo complejo i que permanece al final de los desarrollos matemáticos en sistemas con simetría oblata debido al uso de la expansión de Hobson /68/, y el factor i que acompaña a λ y que es el responsable de las diferentes formas matemáticas en las ecuaciones explícitas de los

Q_n^m (Ecs. IV.9 y IV.14). Con esta consideración, es posible concluir que los desarrollos expuestos en esta sección son generales para ambas simetrías, mientras no se incluyan los polinomios de Legendre de segunda clase. En ese punto, introduciremos la Ec. IV.14 y multiplicaremos por i para obtener las soluciones oblatas correspondientes a cada caso. Procediendo acorde a lo expuesto, se logran los siguientes resultados:

2A) UNA CAPA DIELECTRICA LOCAL:

$$V^R = \frac{q}{2d} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_a + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_b \right] \quad (\text{XI.18})$$

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{4d} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_a + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_b \right] \quad (\text{XI.19})$$

2B) DOS CAPAS DIELECTRICAS LOCALES:

$$V^R = \frac{q}{2d} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_a + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_b + \left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_c \right] \quad (\text{XI.20})$$

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{4d} \left[\left[\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_a + \left[\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_b + \left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_c \right]$$

$$\left[\frac{1}{\epsilon_3} - \frac{1}{\epsilon_2} \right] \operatorname{arccotg} \lambda_c$$

(XI.21)

APENDICE XII

DESARROLLO DE ECUACIONES DE BORN MODIFICADAS CON SIMETRIA ESFERICA PARA VARIACIONES CONTINUAS DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA.

En este Anexo se presenta el desarrollo de EBM con simetría esférica que consideren los FDNL por integración con la Ec. 3.75, de funciones $\epsilon(r)$ continuas.

A) RESPUESTA LINEAL DE ϵ CON r /80,81/.

Consideremos la respuesta lineal dada por las Ecs. 3.112a y 3.112b (Fig.18), donde r_0 corresponde al radio del ión, r_1 es un parámetro que define el límite de alcance de los FDNL y ϵ_B denota la constante dieléctrica macroscópica del solvente puro. El inverso de esta función es:

$$\epsilon^{-1}(r) = (ar + b)^{-1} \quad r_0 \leq r \leq r_1 \quad (\text{XII.1a})$$

$$\epsilon^{-1}(r) = \epsilon_B^{-1} \quad r_1 < r < \infty \quad (\text{XII.1b})$$

En esta función, la pendiente a y el intercepto b se han redefinido como:

$$a = \frac{\epsilon_B - 1}{r_1 - r_0} \quad b = 1 + \frac{r_1 - r_0 \epsilon_B}{r_1 - r_0} \quad (\text{XII.2})$$

Diferenciando XII.1a y XII.1b con respecto a r , se logra:

$$d\epsilon^{-1}(r) = -a(ar+b)^{-2}dr \quad r_0 \leq r \leq r_1 \quad (\text{XII.3})$$

En la región $r_1 < r < \infty$ no se generan aportes debido a que esta no presenta variaciones del inverso de ϵ con la distancia. Incorporando esta diferencial en la Ec. 3.75, se logra:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2 a}{2} \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r(ar+b)^2} \quad (\text{XII.4})$$

Usando la identidad integral /101/:

$$\int \frac{dx}{x(b+ax)^2} = \frac{1}{b} \left[\frac{1}{b+ax} - \frac{1}{b} \ln \left| \frac{b}{x} + a \right| \right] \quad (\text{XII.5})$$

y la Ec. XII.2, se llega a:

$$\begin{aligned} \Delta A_0 = & -\frac{q^2}{2} \left[\frac{\epsilon_B - 1}{r_1 - r_0 \epsilon_B} \right] \left[\frac{r_1 - r_0}{(\epsilon_B - 1)r - r_0 \epsilon_B} - \right. \\ & \left. - \frac{r_1 - r_0}{r_1 - r_0 \epsilon_B} * \ln \left| \frac{r_1 - r_0 \epsilon_B}{(r_1 - r_0)r} + \frac{\epsilon_B - 1}{r_1 - r_0} \right| \right]_{r_0}^{r_1} \quad (\text{XII.6}) \end{aligned}$$

Su evaluación posterior produce la siguiente EBM:

$$\Delta A_0 = -\frac{q^2}{2} \left[\frac{\epsilon_B - 1}{r_0 \epsilon_B - r_1} \right] \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} + \frac{r_0 - r_1}{r_0 \epsilon_B - r_1} \ln \left[\frac{r_0}{r_1} \epsilon_B \right] \right] \quad (\text{XII.7})$$

B) ECUACION DE SATURACION ION DIPOLO /84,85/.

La ecuación de saturación ión dipolo se presenta en la Ec. 3.118. Su inverso es:

$$\epsilon^{-1}(r) = \epsilon_B^{-1} [1 - \alpha(r_0/r)^4]^{-1} \quad (\text{XII.8})$$

con la siguiente definición:

$$\alpha = 1 - 1/\epsilon_B \quad (\text{XII.9})$$

Diferenciando la Ec. XII.8, obtenemos:

$$d\epsilon^{-1}(r) = - \frac{4\alpha}{r_0\epsilon_B} \frac{(r_0/r)^5}{[1 - \alpha(r_0/r)^4]^2} dr \quad (\text{XII.10})$$

Esta expresión incorporada a la Ec. 3.75, da:

$$\Delta A_0 = - \frac{2q^2\alpha}{r_0^2\epsilon_B} \int_{r_0}^{\infty} \frac{(r_0/r)^6}{[1 - \alpha(r_0/r)^4]^2} dr \quad (\text{XII.11})$$

Usando la sustitución:

$$u^4 = \alpha(r_0/r)^4 \quad (\text{XII.12})$$

es posible obtener:

$$\Delta A_0 = \frac{2q^2\alpha^{-1/4}}{r_0\epsilon_B} \int_{\alpha^{1/4}}^0 \frac{u^4}{[1 - u^4]^2} du \quad (\text{XII.13})$$

La identidad integral /101/:

$$\int \frac{x^m dx}{(ax^n+b)^p} = \frac{x^{m-n+1}}{a(m-np+1)(ax^n+b)^{p-1}} - \frac{b}{a} \left[\frac{m-n+1}{m-np+1} \right] \int \frac{x^{m-n} dx}{(ax^n+b)^p} \quad (\text{XII.14})$$

proporciona, con $m=n=4$, $p=2$ $a=-1$ y $b=1$:

$$\int \frac{u^4 du}{(1-u^4)^2} = \frac{1}{3} \frac{u}{(1-u^4)} - \frac{1}{3} \int \frac{du}{(1-u^4)^2} \quad (\text{XII.15})$$

La expresión integral /101/:

$$\int \frac{x^m dx}{(ax^n+b)^p} = \frac{x^{m+1}}{bn(p-1)(ax^n+b)^{p-1}} - \frac{m+n-np+1}{bn(p-1)} \int \frac{x^m dx}{(ax^n+b)^{p-1}} \quad (\text{XII.16})$$

con $m=0$, $n=4$, $p=2$, $a=-1$ y $b=1$, reduce la integral de la derecha de la Ec. XII.16 a:

$$\int \frac{du}{[1-u^4]^2} = \frac{1}{4} \frac{u}{(1-u^4)} + \frac{3}{4} \int \frac{du}{1-u^4} \quad (\text{XII.17})$$

La integral de la derecha en la Ec. XII.17 puede descomponerse como:

$$\int \frac{du}{1-u^4} = \frac{1}{2} \left[\int \frac{du}{1-u^2} + \int \frac{du}{1+u^2} \right] \quad (\text{XII.18})$$

Esta forma permite una integración directa, obteniéndose

las siguientes expresiones equivalentes /101/:

$$\int \frac{du}{1-u^4} = \frac{1}{2} \cdot \left[\operatorname{arctg}(u) + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1+u}{1-u} \right| \right] \quad (\text{XII.19})$$

$$\int \frac{du}{1-u^4} = \frac{1}{2} \cdot \left[\operatorname{arctg}(u) + \operatorname{arctgh}(u) \right] \quad (\text{XII.20})$$

Ahora recorreremos el camino inverso, es decir introduciremos sucesivamente las últimas integrales en las previas de manera de obtener una forma explícita de la expresión XII.13. Insertando la Ec. XII.20 en la XII.17 y el resultado en XII.15, que a su vez, incorporado en XII.13 nos proporciona la forma explícita buscada. Evaluando esta integral o sustituyendo la Ec. XII.9 en el resultado, se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta A_0 = & - \frac{q^2}{2r_0 \epsilon_B} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right]^{-1/4} \left[\left[\epsilon_B \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right]^{1/4} - \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right]^{1/4} \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} \operatorname{arctgh} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right]^{1/4} \right] \right] \quad (\text{XII.21}) \end{aligned}$$

Existe la posibilidad de hallar expresiones alternativas siguiendo caminos de integración diferentes. Por ejemplo, usando la siguiente serie de Taylor /101/:

$$(1-x)^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} x^k \quad |x| < 1 \quad (\text{XII.22})$$

la integral de la derecha en la Ec. XII.16 puede ser expandida de acuerdo a:

$$\int \frac{du}{1-u^4} = \frac{1}{2} \left[\sum_{k=0}^{\infty} \int u^{2k} du + \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \int u^{2k} du \right] \quad (\text{XII.23})$$

Compactando esta expresión:

$$\int \frac{du}{1-u^4} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{u^{2k+1}}{2k+1} \quad k = 0, 2, 4, \dots, \infty \quad (\text{XII.24})$$

Una posibilidad de simplificación, consiste en redefinir el subíndice k de la sumatoria como k=2j, lográndose:

$$\int \frac{du}{1-u^4} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{u^{4j+1}}{4j+1} \quad (\text{XII.25})$$

Introduciendo la Ec. XII.25 en la Ec. XII.17, la expresión resultante en XII.15, esta en XII.13 y evaluando entre los límites correspondientes, se logra sustituyendo la Ec. XII.9 y reordenando:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2r_0} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right] + \frac{q^2}{2r_0 \epsilon_B} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1-1/\epsilon_B)^k}{4k+1} \quad (\text{XII.26})$$

C) ECUACION DE MEDIO DIFUSO /42,44/:

Su forma matemática se proporciona en la Ec. 3.121. Después de tomar su inverso y diferenciar con respecto a r , la Ec. 3.75 se transforma en la siguiente expresión integral:

$$\Delta A_0 = - \frac{3q^2 \alpha}{2r_0^2 \epsilon_B} \int_{r_0}^{\infty} \frac{(r_0/r)^5}{[1 - \alpha(r_0/r)^3]^2} dr \quad (\text{XII.27})$$

donde α se ha definido igual que en la Ec. XII.9. Definiremos:

$$u = \alpha^{1/3} (r_0/r) \quad (\text{XII.28})$$

Integrando por sustitución con esta definición logramos:

$$\Delta A_0 = \frac{3q^2 \alpha^{-1/3}}{2r_0 \epsilon_B} \int_{\alpha^{1/3}}^0 \frac{u^3}{[1 - u^3]^2} du \quad (\text{XII.29})$$

Usando la identidad integral mostrada en la Ec. XII.14 con $m=n=3$, $p=2$, $a=-1$ y $b=1$, es factible reducir esta integral a:

$$\int \frac{u^3 du}{[1-u^3]^2} = \frac{1}{2} \left[\frac{u}{1-u^3} - \int \frac{du}{[1-u^3]^2} \right] \quad (\text{XII.30})$$

Procediendo de manera similar para la integral de la derecha en la Ec. XII.30, con la identidad XII.16 y usando $m=0$, $n=3$, $p=2$, $a=-1$ y $b=1$, hallamos:

$$\int \frac{du}{[1 - u^3]^2} = \frac{1}{3} \left[\frac{u}{1 - u^3} + 2 \int \frac{du}{1 - u^3} \right] \quad (\text{XII.31})$$

Esta forma puede ser integrada de manera exacta dando /101/:

$$\int \frac{du}{1 - u^3} = -\frac{1}{3} \left[\sqrt{3} \cdot \text{arctg} \left[\frac{2u + 1}{-\sqrt{3}} \right] + \ln \left| \frac{u - 1}{(u^2 + u + 1)^{1/2}} \right| \right] \quad (\text{XII.32})$$

Siguiendo el camino inverso (Introduciendo la Ec. XII.32 en la Ec. XII.31; incorporando este resultado a la Ec. XII.30; a su vez, la última expresión obtenida se reemplaza en la Ec. XII.29, evaluando la integral final y usando la Ec. XII.9 en el resultado), encontramos la nueva EBM:

$$\Delta A_0 = -\frac{q^2}{2r_0} \frac{(1 - 1/\epsilon_B)^{-1/3}}{\epsilon_B} \left[\epsilon_B (1 - 1/\epsilon_B)^{1/3} + \frac{\sqrt{3}}{3} \text{arctg} \left[\frac{2(1 - 1/\epsilon_B)^{1/3} + 1}{-\sqrt{3}} \right] + \frac{1}{3} \ln \left| \frac{(1 - 1/\epsilon_B)^{1/3} - 1}{((1 - 1/\epsilon_B)^{2/3} + (1 - 1/B)^{1/3} + 1)^{1/2}} \right| \right] \quad (\text{XII.33})$$

Una ruta alternativa de integración considera que, como $0 \leq u < 1$, es permisible usar la expansión en series de Taylor de la Ec. XII.22, con lo que la integral de la derecha en XII.31 se transforma en:

$$\int \frac{du}{1-u^3} = \sum_{k=0}^{\infty} \int u^{3k} du = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{u^{3k+1}}{3k+1} \quad (\text{XII.34})$$

Nuevamente, siguiendo el camino inverso (introduciendo la Ec. XII.34 en la Ec. XII.31, el resultado en la Ec. XII.30 y la última expresión en la Ec. XII.29), es posible evaluar ΔA_0 . Considerando la Ec. XII.9, esta solución puede expresarse como:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2r_0} \left[\left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right] - \frac{1}{\epsilon_B} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - 1/\epsilon_B)^k}{3k + 1} \right] \quad (\text{XII.35})$$

D) ECUACION DE MEDIO DENSO /42,44/:

Su forma matemática se presenta en la Ec. 3.124. Por simplicidad en el desarrollo definiremos α según:

$$\alpha = (\epsilon_B - 1)(\epsilon_B + 1)^{-1} \quad (\text{XII.36})$$

Tomando el inverso de la Ec. 3.124, diferenciando con respecto a r , y con algo de trabajo algebraico se logra la siguiente identidad diferencial:

$$d\epsilon^{-1}(r) = - \frac{9}{2r_0} \frac{\mu (r_0/r)^4}{1+2\alpha [1 - \mu(r_0/r)^3]^2} dr \quad (\text{XII.37})$$

En esta ecuación se ha usado la definición:

$$\mu = 2\alpha(1+2\alpha)^{-1} \quad (\text{XII.38})$$

La Ec. XII.37, inserta en la Ec. 3.75, da la siguiente forma:

$$\Delta A_0 = - \frac{9q^2}{4r_0} \frac{\mu}{1+2\alpha} \int_{r_0}^{\infty} \frac{(r_0/r)^5}{[1 - \mu(r_0/r)^3]^2} dr \quad (\text{XII.39})$$

Integrando por sustitución con la definición:

$$u = \mu^{1/3}(r_0/r) \quad (\text{XII.40})$$

la Ec. XII.39 se reduce a:

$$\Delta A_0 = \frac{9q^2}{4r_0} \frac{\mu^{-1/3}}{1+2\alpha} \int_{\mu^{1/3}}^0 \frac{u^3}{[1 - u^3]^2} du \quad (\text{XII.41})$$

Esta integral fue resuelta en el desarrollo anterior mediante dos caminos diferentes (Ecs. XII.30, XII.31, XII.32 y XII.34). Usando aquí esos resultados, evaluando la integral entre los límites correspondientes y considerando las formas explícitas de α (Ec. XII.36) y μ (Ec. XII.38), podemos presentar las siguientes formas equivalentes de esta nueva EBM:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{4r_0} \left[(2/3) \left[1 - \frac{1}{\epsilon_B} \right] \right]^{-1/3} \left[\frac{\epsilon_B}{\epsilon_B + 2} \right] \left[\frac{3\epsilon_B}{\epsilon_B + 2} \left\{ (2/3) (1 - 1/\epsilon_B) \right\}^{1/3} + \right.$$

$$\frac{\sqrt{3}}{3} \operatorname{arctg} \left[\frac{2\{(2/3)(1-1/\epsilon_B)\}^{1/3} + 1}{-\sqrt{3}} \right] + \frac{1}{3} \ln \left| \frac{\{(2/3)(1-1/\epsilon_B)\}^{1/3} - 1}{[\{(2/3)(1-1/\epsilon_B)\}^{2/3} + \{(2/3)(1-1/\epsilon_B)\}^{1/3+1}]^{1/2}} \right| \quad (\text{XII.42})$$

$$\Delta A_0 = - \frac{3q^2}{4r_0} \left[1 - \left[\frac{\epsilon_B + 2}{3\epsilon_B} \right]_{k=0}^{\infty} \frac{\{(2/3)(1-1/\epsilon_B)\}^k}{3k+1} \right] \quad (\text{XII.43})$$

E) ECUACION DE SATURACION EXPONENCIAL INVERSA /43/:

Su forma explícita se da en la Ec. 3.116. Diferenciando su inverso con respecto a r e introduciendo $d\epsilon^{-1}$ en función de dr en la Ec. 3.75, se obtiene la siguiente forma integral de esta EBM:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2 r_0}{2} \frac{\ln \epsilon_B}{\epsilon_B} \int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{(\ln \epsilon_B) r_0 / r}}{r^3} dr \quad (\text{XII.44})$$

Con la sustitución $w=r^{-1}$, toma la forma:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2} \frac{\ln \epsilon_B}{\epsilon_B} \int_{r_0^{-1}}^0 w e^{(\ln \epsilon_B) w} dw \quad (\text{XII.45})$$

Su integración es directa /101/. El resultado final es:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2r_0} \left[1 - \frac{1}{\ln \epsilon_B} + \frac{1}{\epsilon_B \ln \epsilon_B} \right] \quad (\text{XII.46})$$

Esta EBM es la ecuación de Abe /41,36/ quien la dedujo con un procedimiento bastante más complicado /82,83/, mostrando las ventajas comparativas de nuestra metodología.

NOTA:

En este Anexo se han presentado sólo aquellas rutas de integración más directas y que conducen a las expresiones más simples. Sin embargo, en general, existen alternativas diferentes que cambian las formas matemáticas del resultado como es el caso de la Ec. XII.18 donde, de acuerdo a las Ecs. XII.19 y XII.20, es posible reemplazar el término hiperbólico por uno logaritmico equivalente. La verificación de aquellos resultados que no involucran series de Taylor se ha realizado derivando la expresión previa a la evaluación, recuperándose la integral inicial.

La multiplicidad de resultados es particularmente cierta cuando se expande en series de Taylor. Sin embargo, redefiniendo apropiadamente los índices de las sumatorias, es posible demostrar su equivalencia sugiriendonos una correcta integración. Al respecto, sólo se ha presentado la serie más simple y que permita visualizar más rápidamente su relación con la EB (por ejemplo, ver los términos $k=0$ de las Ecs. XII.26 y XII.35). Adicionalmente, dado que se ha demostrado sin lugar a dudas que

las soluciones exactas (por ejemplo un logaritmo) son correctas, estas se han expandido usando series de Taylor adecuadas, recuperándose alguna de las series obtenidas por otro camino de integración.

APENDICE XIII

DESARROLLO DE ECUACIONES DE BORN MODIFICADAS CON SIMETRIA PROLATO ESFEROIDAL PARA VARIACIONES CONTINUAS DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA.

En este Anexo se presenta el desarrollo de EBM con simetría prolato esferoidal, EBMPE, usando la Ec. 3.94. Esta expresión constituye una nueva metodología para su obtención, y requiere el conocimiento de funciones explícitas de ϵ con el acercamiento al ión. De acuerdo a lo expuesto en la sección 25, consideraremos lícito el obtenerlas a partir de las $\epsilon(r)$ existentes cambiando r por λ . Aplicaremos este procedimiento a cuatro expresiones radiales bien comportadas (ver la sección 25) que intentan describir de modo aproximado los FDNL en las cercanías de los iones.

A) EBMPE DE SATURACION EXPONENCIAL INVERSA:

La función de Block y Walker /43/, modificada para incorporar anisotropía esferoidal (ver la sección 25), se muestra en la Ec. 3.127. En esta ecuación, ϵ_B representa la constante dieléctrica del solvente puro y λ_0 la superficie que describe los límites del ión de carga neta q . Diferenciando el inverso de $\epsilon(\lambda)$ con respecto a la variable λ , se obtiene la relación diferencial:

$$d\epsilon^{-1}(\lambda) = \frac{\ln\epsilon_B}{\epsilon_B} \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda^2} e^{(\ln\epsilon_B)\lambda_0/\lambda} \quad (\text{XIII.1})$$

La Ec. XIII.1, inserta en la Ec. 3.94, nos proporciona la siguiente forma integral de esta EBMPE:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2 \lambda_0 \ln \epsilon_B}{2d \epsilon_B} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{1}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \frac{e^{(\ln \epsilon_B) \lambda_0 / \lambda}}{\lambda^{2t+3}} d\lambda \quad (\text{XIII.2})$$

Iniciaremos la integración por sustitución definiendo:

$$w = (\ln \epsilon_B) \lambda_0 / \lambda \quad (\text{XIII.3})$$

con lo cual la Ec. XIII.2 se transforma en:

$$\Delta A_0 = \frac{q^2}{2d \epsilon_B} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(\lambda_0 \ln \epsilon_B)^{-2t-1}}{2t+1} \int_{\ln \epsilon_B}^0 w^{2t+1} e^w dw \quad (\text{XIII.4})$$

Definiremos esta integral como:

$$V = \int w^{2t+1} e^w dw \quad (\text{XIII.5})$$

Procederemos a la reducción de la Ec. XIII.5 integrando por partes según:

$$\int uv' = uv - \int u'v \quad (\text{XIII.6})$$

Definiendo:

$$u = w^{2t+1} \quad u' = (2t+1)w^{2t} \quad (\text{XIII.7})$$

$$v = e^w \quad v' = e^w \quad (\text{XIII.8})$$

encontramos:

$$v = w^{2t+1}e^w - (2t+1) \int w^{2t}e^w dw \quad (\text{XIII.9})$$

Identificando los v como en la Ec. XIII.8 y los u como:

$$u = w^{2t} \quad u' = 2tw^{2t-1} \quad (\text{XIII.10})$$

e integrando por partes obtenemos:

$$v = w^{2t+1}e^w - (2t+1)w^{2t}e^w + (2t+1)(2t) \int w^{2t-1}e^w dw \quad (\text{XIII.11})$$

Una nueva reducción de la potencia de w^{2t-1} integrando por partes, conduce a:

$$v = w^{2t+1}e^w - (2t+1)w^{2t}e^w + (2t+1)(2t)w^{2t-1}e^w -$$

$$(2t+1)(2t)(2t-1) \int w^{2t-2}e^w dw \quad (\text{XIII.12})$$

Usando factoriales, la Ec. XIII.12 puede comprimirse a:

$$v = \frac{(2t+1)!}{(2t+1)!} w^{2t+1}e^w - \frac{(2t+1)!}{(2t)!} w^{2t}e^w + \frac{(2t+1)!}{(2t-1)!} w^{2t-1}e^w -$$

$$\frac{(2t+1)!}{(2t-2)!} \int w^{2t-2} e^w dw \quad (\text{XIII.13})$$

Continuando la integración por partes hasta anular la potencia t de la integral, obtenemos:

$$V = \frac{(2t+1)!}{(2t+1)!} w^{2t+1} e^w - \frac{(2t+1)!}{(2t)!} w^{2t} e^w + \frac{(2t+1)!}{(2t-1)!} w^{2t-1} e^w - \dots + \frac{(2t+1)!}{1!} w^1 e^w - \frac{(2t+1)!}{0!} w^0 e^w \quad (\text{XIII.14})$$

Expresando V como una sumatoria, podemos reducirla a la siguiente forma compacta:

$$V = e^w \sum_{k=0}^{2t+1} (-1)^{k+1} \frac{(2t+1)!}{k!} w^k \quad (\text{XIII.15})$$

La introducción de este resultado en la Ec. XIII.5, expresión que a su vez, se incorpora en la Ec. XIII.4, permite evaluar la integral requerida. Retornando a las variables originales con la Ec. XIII.3, la EMBPE encontrada es /72,73/:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(2t)!}{(\lambda_0 \ln \epsilon_B)^{2t+1}} \left[\frac{1}{\epsilon_B} - \sum_{k=0}^{2t+1} \frac{(-1)^{k+1}}{k!} (\ln \epsilon_B)^k \right] \quad (\text{XIII.16})$$

B) EBMPE DE SATURACION ION DIPOLO:

La ecuación de saturación ión dipolo /81,82/ expresada con simetría esferoidal se presenta en la Ec. 3.130.

Usando la definición:

$$\alpha = 1 - 1/\epsilon_B \quad (\text{XIII.17})$$

y derivando el inverso con respecto a λ , resultado que se introduce en la Ec. 3.94, proporciona:

$$\Delta A_0 = - \frac{2q^2 \cdot \alpha}{\lambda_0 d \epsilon_B} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \int_0^{\infty} \frac{(\lambda_0/\lambda)^{2t+6}}{[1 - \alpha(\lambda_0/\lambda)^4]^2} d\lambda \quad (\text{XIII.18})$$

Es conveniente definir la nueva variable w como:

$$w = \alpha^{1/4} (\lambda_0/\lambda) \quad (\text{XIII.19})$$

La sustitución de XIII.19 en XIII.18 produce:

$$\Delta A_0 = \frac{2q^2}{d \epsilon_B} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-1} \alpha^{-(1/2)(2t+1)}}{2t+1} \int_{\alpha^{1/4}}^0 \frac{w^{2t+4}}{[1 - w^4]^2} dw \quad (\text{XIII.20})$$

Utilizando la identidad integral de la Ec. XII.14 con $m=2t+4$, $n=4$, $p=2$, $a=-1$ y $b=1$, la integral de la Ec. XIII.20 puede ser expresada como:

$$\int \frac{w^{2t+4}dw}{(1-w^4)^2} = \frac{-w^{2t+1}}{(2t-3)(1-w^4)} + \frac{2t+1}{2t-3} \int \frac{w^{2t}dw}{(1-w^4)^2} \quad (\text{XIII.21})$$

Ahora, usando la identidad XII.16 con $m=2t$, $n=4$, $p=2$, $a=-1$ y $b=1$ para la integral de la derecha en la Ec. XIII.21, se logra:

$$\int \frac{w^{2t}dw}{[1-w^4]^2} = \frac{1}{4} \frac{w^{2t+1}}{(1-w^4)} - \frac{2t-3}{4} \int \frac{w^{2t}dw}{1-w^4} \quad (\text{XIII.22})$$

Observando en la Ec. XIII.19 que $0 < w < 1$, se concluye que la expansión en serie de Taylor de la Ec. XII.22 es aplicable a la Ec. XIII.22. Este procedimiento conduce a:

$$\int \frac{w^{2t}dw}{1-w^4} = \sum_{k=0}^{\infty} \int w^{4k+2t}dw = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{w^{4k+2t+1}}{4k+2t+1} \quad (\text{XIII.23})$$

Siguiendo el camino de integración inverso (Ec. XIII.23 en la Ec. XIII.22; el resultado en la Ec. XIII.21 y a su vez, esta solución en la Ec. XIII.20) es posible integrar ΔA_0 . La introducción de la definición XIII.17, proporciona finalmente la siguiente nueva EBMPE:

$$\Delta A_0 = -\frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \left[1 - \frac{(2t+1)}{\epsilon_B} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(1-1/\epsilon_B)^k}{4k+2t+1} \right] \quad (\text{XIII.24})$$

C) EBMPE DE MEDIO DIFUSO:

La ecuación de medio difuso /42,44/ con simetría esferoidal se muestra en la Ec. 3.132. Con la finalidad de simplificar las expresiones que aparecen en el presente desarrollo, adoptaremos la definición de α dada en la Ec. XIII.17. Con esta definición, y la ecuación de medio difuso, se deriva la siguiente relación diferencial:

$$d\epsilon^{-1}(\lambda) = \frac{3\alpha}{\lambda_0 \epsilon_B} \cdot \frac{(\lambda_0/\lambda)^4}{[1 - \alpha(\lambda_0/\lambda)^3]^2} d\lambda \quad (\text{XIII.25})$$

Introduciendo la Ec. XIII.25 en la Ec. 3.94, el problema se traduce en la siguiente integración:

$$\Delta A_0 = - \frac{3q^2 \alpha}{2d\epsilon_B} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-2}}{2t+1} \int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \frac{(\lambda_0/\lambda)^{2t+5} d\lambda}{[1 - \alpha(\lambda_0/\lambda)^3]^2} \quad (\text{XIII.26})$$

Integraremos por sustitución definiendo:

$$w = \alpha^{1/3} (\lambda_0/\lambda) \quad (\text{XIII.27})$$

Dicha sustitución permite expresar XIII.26 de acuerdo a:

$$\Delta A_0 = \frac{3q^2}{2d\epsilon_B} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-1} \alpha^{-(1/3)(2t+1)}}{2t+1} \int_{\alpha^{1/3}}^0 \frac{w^{2t+3}}{[1 - w^3]^2} dw \quad (\text{XIII.28})$$

Las integrales de la derecha en la Ec. XIII.28 pueden ser

tratadas utilizando la identidad integral de la Ec. XII.16 con $m=2t+3$, $n=3$, $p=2$, $a=-1$ y $b=1$. Se encuentra:

$$\int \frac{w^{2t+3}}{[1-w^3]^2} dw = \frac{1}{3} \left[\frac{w^{2t+4}}{1-w^3} - (2t+1) \int \frac{w^{2t+3}}{1-w^3} dw \right] \quad (\text{XIII.29})$$

Análogamente, tratando la integral de la derecha en la Ec. XIII.29 con la identidad de la Ec. XII.14 y con $m=2t+3$, $n=3$, $p=1$, $a=-1$ y $b=1$, se obtiene:

$$\int \frac{w^{2t+3} dw}{1-w^3} = - \frac{w^{2t+1}}{2t+1} + \int \frac{w^{2t} \cdot dw}{1-w^3} \quad (\text{XIII.30})$$

Al igual que en el caso anterior, la segunda integral de la Ec. XIII.30 puede expandirse en términos de la serie de Taylor dada por la Ec. XII.23, lográndose:

$$\int \frac{w^{2t}}{1-w^3} dw = \sum_{k=0}^{\infty} \int w^{2t+3k} dw = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{w^{2t+3k+1}}{2t+3k+1} \quad (\text{XIII.31})$$

El camino inverso pasa por las ecuaciones XIII.31, XIII.30, XIII.29 y XIII.28, al final del cual podemos evaluar para luego eliminar α con la Ec. XIII.17. El resultado final es:

$$\Delta A_0 = - \frac{q^2}{2d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \left[1 - \frac{(2t+1)}{\epsilon_B} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(1-1/\epsilon_B)^k}{3k+2t+1} \right] \quad (\text{XIII.32})$$

D) EBMPE DE MEDIO DENSO:

Esta ecuación /42,44/ con simetría esferoidal se presenta en la Ec. 3.134. Con la finalidad de simplificar las ecuaciones en esta derivación, adoptaremos las convenciones de las Ecs. XII.36 y XII.38 para α y μ , respectivamente. Estas, junto a la Ec. 3.134, por sustitución y diferenciación generan:

$$d\epsilon^{-1}(\lambda) = - \frac{9}{2\lambda_0} \frac{\mu}{1+2\alpha} \frac{(\lambda_0/\lambda)^4}{[1 - \mu(\lambda_0/\lambda)^3]^2} d\lambda \quad (\text{XIII.33})$$

Esta igualdad, introducida en la Ec.3.94, lleva a la siguiente EBMPE en su forma integral:

$$\Delta A_0 = - \frac{9q^2}{4d} \frac{\mu}{1+2\alpha} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-2}}{2t+1} \int_0^{\infty} \frac{(\lambda_0/\lambda)^{2t+5}}{[1 - \mu(\lambda_0/\lambda)^3]^2} d\lambda \quad (\text{XIII.34})$$

Es conveniente integrar esta ecuación usando el método de sustitución, definiendo:

$$w = \mu^{1/3} (\lambda_0/\lambda) \quad (\text{XIII.35})$$

Este método conduce a:

$$\Delta A_0 = 9 \cdot \frac{q^2}{4d} \frac{\mu^{-1/3}}{1+2\alpha} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \mu^{-(1/3)(2t+1)} \int_{\mu^{1/3}}^0 \frac{w^{2t+3}}{[1-w^3]^2} dw \quad (\text{XIII.36})$$

La integral que aparece en la Ec. XIII.36 ya fue resuelta en el desarrollo del sistema esferoidal de medio difuso (ver Ec. XIII.28). Entonces, usando las Ecs. XIII.31, XIII.30 y XIII.29, se hace posible lograr una forma explícita para la Ec. XIII.36. Evaluando esta integral entre los límites correspondientes, y usando las definiciones de las Ecs. XII.36 y XII.38, se obtiene la nueva EBMPE:

$$\Delta A_0 = - \frac{3q^2}{4d} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{-2t-1}}{2t+1} \left[1 - (2t+1) \left[\frac{\epsilon_B + 2}{3\epsilon_B} \right] \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\{(2/3)(1 - 1/\epsilon_B)\}^k}{3k + 2t + 1} \right] \quad (\text{XIII.36})$$

NOTA:

En la presente sección mantienen su validez las observaciones hechas en el caso esférico. Adicionalmente, es interesante destacar que los términos $t=0$ de todas las EBMPE tratadas acá, se reducen al caso esférico respectivo.

APENDICE XIV

OBTENCION DE LOS TERMINOS DE INTERACCION DIPOLAR PARA LOS CASOS ESFERICOS.

En el presente anexo se muestra el procedimiento de recuperación de las contribuciones dipolares a la energía de interacción ΔA_1 , para los casos esféricos. Esta contribución al potencial de reacción en la cavidad se obtiene directamente usando ΔA_1 y la Ec. 2.8.

En los desarrollos que siguen, se usarán las notaciones dadas en los apéndices correspondientes a la resolución de la ecuación de Laplace. Además, para simplificar la notación, cualquier parámetro que dependa de n se subentenderá evaluado en $n=1$.

A) UNA CAPA DIELECTRICA LOCAL (P=1):

El caso general de una distribución de cargas discreta no polarizable en una cavidad esférica rodeada de una región local inserta en un dieléctrico infinito, fue tratado por Beveridge y Schnuelle /37/. Sin embargo, en su trabajo no recuperaron la contribución que acá nos interesa, motivo por el cual será desarrollada.

El término $n=0$ de la expresión correspondiente para ΔA , es:

$$\Delta A_1 = \left[\frac{1-\epsilon_a'}{2\epsilon_a'+1} \cdot \frac{1}{a^3} + \frac{1-\epsilon_b}{2\epsilon_b+1} \left[1 - \frac{1-\epsilon_a'}{2\epsilon_a'+1} \right] \frac{1}{b^3} \right] \cdot \frac{\mu^2}{\epsilon_0} \quad (\text{XIV.1})$$

donde las expresiones para ϵ_a' , ϵ_b y ϵ_a están dadas por las expresiones 2.43 y 2.44. En la Ec. XIV.1, μ representa la magnitud del vector momento dipolar total o permanente de la distribución.

Evaluando ϵ_a' en $n=1$, encontramos:

$$\epsilon_a' = \epsilon_a \left[1 + \frac{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)a^3}{2\epsilon_b + 1} \cdot \frac{1}{b^3} \right]^{-1} \quad (\text{XIV.2})$$

que, a su vez, permite obtener:

$$1-\epsilon_a' = \frac{(1-\epsilon_a)(2\epsilon_b+1)b^3 + 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)a^3}{(2\epsilon_b+1)b^3 + 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)a^3} \quad (\text{XIV.3})$$

$$1+2\epsilon_a' = \frac{(2\epsilon_a+1)(2\epsilon_b+1)b^3 + 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)a^3}{(2\epsilon_b+1)b^3 + 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)a^3} \quad (\text{XIV.4})$$

$$\frac{1-\epsilon_a'}{2\epsilon_a'+1} = \frac{(1-\epsilon_a)(2\epsilon_b+1)b^3 + 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)a^3}{(2\epsilon_a+1)(2\epsilon_b+1)b^3 + 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)a^3} \quad (\text{XIV.5})$$

Introduciendo la Ec. XIV.5 en la Ec. XIV.1 y reordenando, da:

$$\Delta A_1 = \left[\frac{(\epsilon_a+2)(1-\epsilon_b)a^3 + (1-\epsilon_a)(1+2\epsilon_b)b^3}{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)a^3 + (1+2\epsilon_a)(1+2\epsilon_b)b^3} \right] \cdot \frac{\mu^2}{\epsilon_0 a^3} \quad (\text{XIV.6})$$

y considerando explícitamente ϵ_a y ϵ_b :

$$\Delta A_1 = \left[\frac{(2\epsilon_0+\epsilon_1)(\epsilon_1-\epsilon_2)a^3 + (\epsilon_0-\epsilon_1)(\epsilon_1+2\epsilon_2)b^3}{2(\epsilon_0-\epsilon_1)(\epsilon_1-\epsilon_2)a^3 + (\epsilon_0+2\epsilon_1)(\epsilon_1+2\epsilon_2)b^3} \right] \cdot \frac{\mu^2}{\epsilon_0 a^3} \quad (\text{XIV.7})$$

Esta expresión puede ser fácilmente verificada tomando los casos límites en los cuales dos dieléctricos vecinos se igualan en sus propiedades dieléctricas, situación en la que se recupera el Campo de Reacción de Onsager (Ec. 2.27) /5/.

B) DOS CAPAS DIELECTRICAS LOCALES (P=2):

Considerando únicamente el término de interacción dipolar en la expresión dada por la Ec. V.35, obtenemos:

$$\Delta A_1 = \left[\frac{1-\epsilon_a''}{2\epsilon_a''+1} \cdot \frac{1}{a^3} + \frac{1-\epsilon_b'}{2\epsilon_b'+1} \left[1 - \frac{1-\epsilon_a''}{2\epsilon_a''+1} \right] \frac{1}{b^3} + \left[\frac{1-\epsilon_c}{2\epsilon_c+1} \right] \left[1 - \frac{1-\epsilon_b'}{2\epsilon_b'+1} \right] \left[1 - \frac{1-\epsilon_a''}{2\epsilon_a''+1} \right] \frac{1}{c^3} \right] \frac{\mu^2}{\epsilon_0} \quad (\text{XIV.8})$$

con ϵ_a'' , ϵ_b' y ϵ_c definidas respectivamente, por las Ecs. V.29, V.22 y V.19. Considerando ϵ_a'' evaluada en $n=1$, es posible construir las siguientes expresiones:

$$\epsilon_a'' = \frac{\epsilon_a \epsilon_a' (2\epsilon_b'+1) (2\epsilon_c+1) c^3}{6\epsilon_a' \epsilon_b' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_c) a^3 + \epsilon_a (2\epsilon_b'+1) (2\epsilon_c+1) c^3} \quad (\text{XIV.9})$$

$$1-\epsilon_a'' = \frac{6\epsilon_a' \epsilon_b' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_c) a^3 + \epsilon_a (1-\epsilon_a') (2\epsilon_b'+1) (2\epsilon_c+1) c^3}{6\epsilon_a' \epsilon_b' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_c) a^3 + \epsilon_a (2\epsilon_b'+1) (2\epsilon_c+1) c^3} \quad (\text{XIV.10})$$

$$1+2\epsilon_a'' = \frac{6\epsilon_a' \epsilon_b' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_c) a^3 + \epsilon_a (2\epsilon_a'+1) (2\epsilon_b'+1) (2\epsilon_c+1) c^3}{6\epsilon_a' \epsilon_b' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_c) a^3 + \epsilon_a (2\epsilon_b'+1) (2\epsilon_c+1) c^3} \quad (\text{XIV.11})$$

$$\frac{1-\epsilon_a''}{2\epsilon_a''+1} = \frac{6\epsilon_a'\epsilon_b'(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c)a^3 + \epsilon_a(1-\epsilon_a')(2\epsilon_b'+1)(2\epsilon_c+1)c^3}{6\epsilon_a'\epsilon_b'(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c)a^3 + \epsilon_a(2\epsilon_a'+1)(2\epsilon_b'+1)(2\epsilon_c+1)c^3} \quad (\text{XIV.12})$$

$$1 - \frac{1-\epsilon_a''}{2\epsilon_a''+1} = \frac{3\epsilon_a\epsilon_a'(2\epsilon_b'+1)(2\epsilon_c+1)c^3}{6\epsilon_a'\epsilon_b'(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c)a^3 + \epsilon_a(2\epsilon_a'+1)(2\epsilon_b'+1)(2\epsilon_c+1)c^3} \quad (\text{XIV.13})$$

Introduciendo las Ecs. XIV.12 y XIV.13 en la Ec. XIV.8 y reordenando, se obtiene:

$$A_1 = \left\{ \left[3\epsilon_a'\epsilon_b'(2+\epsilon_a)(1-\epsilon_c) + \epsilon_a(1-\epsilon_a')(1+2\epsilon_b')(1+2\epsilon_c)c^3/a^3 \right. \right. \\ \left. \left. \frac{3\epsilon_a\epsilon_a'(1-\epsilon_b')(1+2\epsilon_c)c^3/b^3}{\left[6\epsilon_a'\epsilon_b'(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c)a^3 \right.} \right. \right. \\ \left. \left. \left. \epsilon_a(1+2\epsilon_a')(1+2\epsilon_b')(1+2\epsilon_c)c^3 \right] \right\} \frac{\mu^2}{\epsilon_0} \quad (\text{XIV.14})$$

Si en la Ec. V.22 se evalúa la función ϵ_b' en $n=1$, se logra:

$$\epsilon_b' = \frac{\epsilon_b(2\epsilon_c+1)c^3}{(2\epsilon_c+1)c^3 + 2(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)b^3} \quad (\text{XIV.15})$$

$$1-\epsilon_b' = \frac{2(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)b^3 + (1-\epsilon_b)(2\epsilon_c+1)c^3}{2(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)b^3 + (2\epsilon_c+1)c^3} \quad (\text{XIV.16})$$

$$1+2\epsilon_b' = \frac{2(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)b^3 + (2\epsilon_b+1)(2\epsilon_c+1)c^3}{2(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)b^3 + (2\epsilon_c+1)c^3} \quad (\text{XIV.17})$$

Procediendo para ϵ_a' (Ec. .29), análogamente a ϵ_b' , da:

$$\epsilon_a' = \frac{\epsilon_a(2\epsilon_b'+1)b^3}{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b')a^3 + (2\epsilon_b'+1)b^3} \quad (\text{XIV.18})$$

$$1-\epsilon_a' = \frac{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b')a^3 + (1-\epsilon_a)(2\epsilon_b'+1)b^3}{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b')a^3 + (2\epsilon_b'+1)b^3} \quad (\text{XIV.19})$$

$$1+2\epsilon_a' = \frac{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b')a^3 + (2\epsilon_a+1)(2\epsilon_b'+1)b^3}{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b')a^3 + (2\epsilon_b'+1)c^3} \quad (\text{XIV.20})$$

Introduciendo las Ecs. XIV.18, XIV.19 y XIV.20 en la Ec. XIV.14 y reordenando se llega al resultado:

$$\begin{aligned} \Delta A_1 = \{ & \left[3\epsilon_b'(2+\epsilon_a)(1-\epsilon_b)b^3 + 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b')(1+2\epsilon_c)c^3 \right. \\ & \left. (1-\epsilon_a)(2\epsilon_b'+1)(2\epsilon_c+1)b^3c^3/a^3 + 3\epsilon_a(1-\epsilon_b')(1+2\epsilon_c)c^3 \right] / \\ & \left[6\epsilon_b'(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c)a^3b^3 + 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b')(2\epsilon_c+1)a^3c^3 + \right. \\ & \left. (1+2\epsilon_a)(1+2\epsilon_b')(1+2\epsilon_c)b^3c^3 \right] \} \frac{\mu^2}{\epsilon_0} \quad (\text{XIV.21}) \end{aligned}$$

Introduciendo las Ecs. XIV.15, XIV.16 y XIV.17 en la Ec. XIV.21, se logra:

$$\Delta A_1 = \left\{ \left[(2+\epsilon_a)(2+\epsilon_b)(1-\epsilon_c)a^3b^3 + 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)b^6 + \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& (2+\epsilon_a)(1-\epsilon_b)(2\epsilon_c+1)a^3c^3 + (1-\epsilon_a)(1+2\epsilon_b)(1+2\epsilon_c)b^3c^3 \Big] / \\
& \left[2(1-\epsilon_a)(2+\epsilon_b)(1-\epsilon_c)a^3b^3 + 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)(2\epsilon_c+1)a^3c^3 + \right. \\
& \left. 2(2\epsilon_a+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)b^6 + (1+2\epsilon_a)(1+2\epsilon_b)(1+2\epsilon_c)b^3c^3 \right] \frac{\mu^2}{\epsilon_0 a^3}
\end{aligned}
\tag{XIV.22}$$

Finalmente, en la Ec. XIV.22 introducimos explícitamente las constantes dieléctricas relativas ϵ_a , ϵ_b y ϵ_c (Ec. V.19) con lo que se obtiene:

$$\begin{aligned}
\Delta A_1 = \{ & \left[(2\epsilon_0+\epsilon_1)(2\epsilon_1+\epsilon_2)(\epsilon_2-\epsilon_3)a^3b^3 + 2(\epsilon_0-\epsilon_1)(\epsilon_1-\epsilon_2)(\epsilon_2-\epsilon_3)b^6 + \right. \\
& \left. (2\epsilon_0+\epsilon_1)(\epsilon_1-\epsilon_2)(\epsilon_2+2\epsilon_3)a^3c^3 + (\epsilon_0-\epsilon_1)(\epsilon_1+2\epsilon_2)(\epsilon_2+2\epsilon_3)b^3c^3 \right] / \\
& \left[2(\epsilon_0-\epsilon_1)(2\epsilon_1+\epsilon_2)(\epsilon_2-\epsilon_3)a^3b^3 + 2(\epsilon_0-\epsilon_1)(\epsilon_1-\epsilon_2)(\epsilon_2+2\epsilon_3)a^3c^3 + \right. \\
& \left. 2(\epsilon_0+2\epsilon_1)(\epsilon_1-\epsilon_2)(\epsilon_2-\epsilon_3)b^6 + (\epsilon_0+2\epsilon_1)(\epsilon_1+2\epsilon_2)(\epsilon_2+2\epsilon_3)b^3c^3 \right] \frac{\mu^2}{\epsilon_0 a^3}
\end{aligned}
\tag{XIV.23}$$

Es posible verificar que cualquier fusión de dieléctricos vecinos reduce esta expresión al caso inferior (Ec. XIV.7).

C) TRES CAPAS DIELECTRICAS LOCALES (P=3):

Evaluando para $n=1$ la Ec. VI.55, esta toma la forma:

$$\Delta A_1 = \left[\frac{1-\epsilon_a'''}{2\epsilon_a'''+1} \cdot \frac{1}{a^3} + \frac{1-\epsilon_b''}{2\epsilon_b''+1} \left[1 - \frac{1-\epsilon_a'''}{2\epsilon_a'''+1} \right] \frac{1}{b^3} + \right. \\ \left. \left[\frac{1-\epsilon_c'}{2\epsilon_c'+1} \right] \left[1 - \frac{1-\epsilon_b''}{2\epsilon_b''+1} \right] \left[1 - \frac{1-\epsilon_a'''}{2\epsilon_a'''+1} \right] \frac{1}{c^3} + \right. \\ \left. \left[\frac{1-\epsilon_d}{2\epsilon_d+1} \right] \left[1 - \frac{1-\epsilon_c'}{2\epsilon_c'+1} \right] \left[1 - \frac{1-\epsilon_b''}{2\epsilon_b''+1} \right] \left[1 - \frac{1-\epsilon_a'''}{2\epsilon_a'''+1} \right] \frac{1}{d^3} \right] \frac{\mu^2}{\epsilon_0}$$

(XIV.24)

Las funciones ϵ_a''' , ϵ_a'' , ϵ_a' , ϵ_b'' , ϵ_b' , ϵ_c' , ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c y ϵ_d , se definen, respectivamente, por las Ecs. VI.48, VI.46, VI.44, VI.37, VI.35, VI.29 y VI.25.

Primeramente evaluaremos estas funciones y las combinaciones de interés para $n=1$. Ello produce:

$$\epsilon_a''' = \frac{\epsilon_a \epsilon_a'' (2\epsilon_b''+1) (2\epsilon_c'+1) (2\epsilon_d+1) d^3}{18\epsilon_a'' \epsilon_b'' \epsilon_c' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_d) a^3 + \epsilon_a (2\epsilon_b''+1) (2\epsilon_c'+1) (2\epsilon_d+1) d^3}$$

(XIV.25)

$$1-\epsilon_a''' = \frac{18\epsilon_a'' \epsilon_b'' \epsilon_c' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_d) a^3 + \epsilon_a (1-\epsilon_a'') (2\epsilon_b''+1) (2\epsilon_c'+1) (2\epsilon_d+1) d^3}{18\epsilon_a'' \epsilon_b'' \epsilon_c' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_d) a^3 + \epsilon_a (2\epsilon_b''+1) (2\epsilon_c'+1) (2\epsilon_d+1) d^3}$$

(XIV.26)

$$1+2\epsilon_a''' = \frac{18\epsilon_a'' \epsilon_b'' \epsilon_c' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_d) a^3 + \epsilon_a (1-\epsilon_a'') (2\epsilon_b''+1) (2\epsilon_c'+1) (2\epsilon_d+1) d^3}{18\epsilon_a'' \epsilon_b'' \epsilon_c' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_d) a^3 + \epsilon_a (2\epsilon_b''+1) (2\epsilon_c'+1) (2\epsilon_d+1) d^3}$$

(XIV.27)

$$\frac{1-\epsilon_a'''}{2\epsilon_a'''+1} =$$

$$\frac{18\epsilon_a''\epsilon_b''\epsilon_c'(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_d)a^3+\epsilon_a(1-\epsilon_a'')(2\epsilon_b''+1)(2\epsilon_c'+1)(2\epsilon_d+1)d^3}{18\epsilon_a''\epsilon_b''\epsilon_c'(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_d)a^3+\epsilon_a(2\epsilon_a''+1)(2\epsilon_b''+1)(2\epsilon_c'+1)(2\epsilon_d+1)d^3} \quad (\text{XIV.28})$$

$$\epsilon_a'' = \frac{\epsilon_a\epsilon_a'(2\epsilon_b''+1)(2\epsilon_c'+1)c^3}{6\epsilon_a'\epsilon_b''(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c')a^3 + \epsilon_a(2\epsilon_b''+1)(2\epsilon_c'+1)c^3} \quad (\text{XIV.29})$$

$$1-\epsilon_a'' = \frac{6\epsilon_a'\epsilon_b''(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c')a^3+\epsilon_a(1-\epsilon_a')(2\epsilon_b''+1)(2\epsilon_c'+1)c^3}{6\epsilon_a'\epsilon_b''(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c')a^3 + \epsilon_a(2\epsilon_b''+1)(2\epsilon_c'+1)c^3} \quad (\text{XIV.30})$$

$$1+2\epsilon_a'' = \frac{6\epsilon_a'\epsilon_b''(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c')a^3+\epsilon_a(2\epsilon_a'+1)(2\epsilon_b''+1)(2\epsilon_c'+1)c^3}{6\epsilon_a'\epsilon_b''(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c')a^3 + \epsilon_a(2\epsilon_b''+1)(2\epsilon_c'+1)c^3} \quad (\text{XIV.31})$$

$$\epsilon_a' = \frac{\epsilon_a(2\epsilon_b''+1)b^3}{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b'')a^3 + (2\epsilon_b''+1)b^3} \quad (\text{XIV.32})$$

$$1-\epsilon_a' = \frac{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b'')a^3 + (1-\epsilon_a)(2\epsilon_b''+1)b^3}{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b'')a^3 + (2\epsilon_b''+1)b^3} \quad (\text{XIV.33})$$

$$1+2\epsilon_a' = \frac{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b'')a^3 + (2\epsilon_a+1)(2\epsilon_b''+1)b^3}{2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b'')a^3 + (2\epsilon_b''+1)b^3} \quad (\text{XIV.34})$$

$$\epsilon_b'' = \frac{\epsilon_b \epsilon_b' (2\epsilon_c' + 1) (2\epsilon_d + 1) d^3}{6\epsilon_b' \epsilon_c' (1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_d) b^3 + \epsilon_b (2\epsilon_c' + 1) (2\epsilon_d + 1) d^3} \quad (\text{XIV.35})$$

$$1 - \epsilon_b'' = \frac{6\epsilon_b' \epsilon_c' (1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_d) b^3 + \epsilon_b (1 - \epsilon_b') (2\epsilon_c' + 1) (2\epsilon_d + 1) d^3}{6\epsilon_b' \epsilon_c' (1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_d) b^3 + \epsilon_b (2\epsilon_c' + 1) (2\epsilon_d + 1) d^3} \quad (\text{XIV.36})$$

$$1 + 2\epsilon_b'' = \frac{6\epsilon_b' \epsilon_c' (1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_d) b^3 + \epsilon_b (2\epsilon_b' + 1) (2\epsilon_c' + 1) (2\epsilon_d + 1) d^3}{6\epsilon_b' \epsilon_c' (1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_d) b^3 + \epsilon_b (2\epsilon_c' + 1) (2\epsilon_d + 1) d^3} \quad (\text{XIV.37})$$

$$\epsilon_b' = \frac{\epsilon_b (2\epsilon_c' + 1) c^3}{(2\epsilon_c' + 1) c^3 + 2(1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_c') b^3} \quad (\text{XIV.38})$$

$$1 - \epsilon_b' = \frac{2(1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_c') b^3 + (1 - \epsilon_b) (2\epsilon_c' + 1) c^3}{2(1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_c') b^3 + (2\epsilon_c' + 1) c^3} \quad (\text{XIV.39})$$

$$1 + 2\epsilon_b' = \frac{2(1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_c') b^3 + (2\epsilon_b + 1) (2\epsilon_c' + 1) c^3}{2(1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_c') b^3 + (2\epsilon_c' + 1) c^3} \quad (\text{XIV.40})$$

$$\epsilon_c' = \frac{\epsilon_c (2\epsilon_d + 1) d^3}{2(1 - \epsilon_c) (1 - \epsilon_d) c^3 + (2\epsilon_d + 1) d^3} \quad (\text{XIV.41})$$

$$1 - \epsilon_c' = \frac{2(1 - \epsilon_c) (1 - \epsilon_d) c^3 + (1 - \epsilon_c) (2\epsilon_d + 1) d^3}{2(1 - \epsilon_c) (1 - \epsilon_d) c^3 + (2\epsilon_d + 1) d^3} \quad (\text{XIV.42})$$

$$1 + 2\epsilon_c' = \frac{2(1 - \epsilon_c) (1 - \epsilon_d) c^3 + (2\epsilon_c + 1) (2\epsilon_d + 1) d^3}{2(1 - \epsilon_c) (1 - \epsilon_d) c^3 + (2\epsilon_d + 1) d^3} \quad (\text{XIV.43})$$

Introduciendo la Ec. XIV.28 en la Ec. XIV.24 y reordenando se obtiene:

$$\Delta A_1 = \left\{ \left[9\epsilon_a''\epsilon_b''\epsilon_c'(2+\epsilon_a)(1-\epsilon_d) + \epsilon_a(1-\epsilon_a'')(2\epsilon_b''+1)(1+2\epsilon_c')(2\epsilon_d+1)d^3/a^3 \right. \right. \\ \left. \left. + 3\epsilon_a\epsilon_a''(1-\epsilon_b'')(2\epsilon_c'+1)(2\epsilon_d+1)d^3/b^3 + 9\epsilon_a\epsilon_a''\epsilon_b''(1-\epsilon_c')(1+2\epsilon_d)d^3/c^3 \right] / \right. \\ \left. \left[18\epsilon_a''\epsilon_b''\epsilon_c'(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_d)a^3 + \right. \right. \\ \left. \left. \epsilon_a(2\epsilon_a''+1)(2\epsilon_b''+1)(2\epsilon_c'+1)(2\epsilon_d+1)d^3 \right] \right\} \frac{\mu^2}{\epsilon_0} \quad (\text{XIV.44})$$

En esta expresión insertamos las Ecs. XIV.29, XIV.30 y XIV.31. Procediendo algebraicamente se llega a:

$$\Delta A_1 = \left\{ \left[9\epsilon_a'\epsilon_b''\epsilon_c'(2+\epsilon_a)(1-\epsilon_d)c^3 + 3\epsilon_a'\epsilon_b''(2+\epsilon_a)(1-\epsilon_c')(1+2\epsilon_d)d^3 \right. \right. \\ \left. \left. \epsilon_a(1-\epsilon_a')(2\epsilon_b''+1)(2\epsilon_c'+1)(2\epsilon_d+1)c^3d^3/a^3 + \right. \right. \\ \left. \left. 3\epsilon_a\epsilon_a'(1-\epsilon_b'')(1+2\epsilon_c')(2\epsilon_d+1)c^3d^3/b^3 \right] / \right. \\ \left. \left[18\epsilon_a'\epsilon_b''\epsilon_c'(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_d)a^3c^3 + 6\epsilon_a'\epsilon_b''(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_c')(2\epsilon_d+1)a^3d^3 + \right. \right. \\ \left. \left. \epsilon_a(1+2\epsilon_a')(1+2\epsilon_b'')(1+2\epsilon_c')(2\epsilon_d+1)c^3d^3 \right] \right\} \frac{\mu^2}{\epsilon_0} \quad (\text{XIV.45})$$

Reemplazando las Ecs. XIV.32, XIV.33 y XIV.34 en la XIV.45 permite llegar a:

$$\begin{aligned}
\Delta A_1 = & \left\{ \left[9\epsilon_b'' \epsilon_c' (2+\epsilon_a) (1-\epsilon_d) b^3 c^3 + 3\epsilon_b'' (2+\epsilon_a) (1-\epsilon_c') (2\epsilon_d+1) b^3 d^3 \right. \right. \\
& + (2+\epsilon_a) (1-\epsilon_b'') (2\epsilon_c'+1) (2\epsilon_d+1) c^3 d^3 + \\
& \left. \left. (1-\epsilon_a) (2\epsilon_b''+1) (2\epsilon_c'+1) (1+2\epsilon_d) b^3 c^3 d^3 / a^3 \right] \right\} / \\
& \left[18\epsilon_b'' \epsilon_c' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_d) a^3 b^3 c^3 + 6\epsilon_b'' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_c') (2\epsilon_d'+1) a^3 b^3 d^3 + \right. \\
& 2(1-\epsilon_a) (1-\epsilon_b'') (2\epsilon_c'+1) (2\epsilon_d+1) a^3 c^3 d^3 + \\
& \left. (2\epsilon_a+1) (2\epsilon_b''+1) (2\epsilon_c'+1) (2\epsilon_d+1) b^3 c^3 d^3 \right] \} \frac{\mu^2}{\epsilon_0 a^3} \quad (\text{XIV.46})
\end{aligned}$$

Ahora, trabajando con las expresiones que involucran ϵ_b'' (Ecs. XIV.35, XIV.36 y XIV.37), se obtiene:

$$\begin{aligned}
\Delta A_1 = & \left\{ \left[3\epsilon_b' \epsilon_c' (2+\epsilon_a) (2+\epsilon_b) (1-\epsilon_d) a^3 b^3 c^3 d^3 + \right. \right. \\
& 3\epsilon_b \epsilon_b' (2+\epsilon_a) (1-\epsilon_c') (1+2\epsilon_d) a^3 b^3 d^6 + \\
& \epsilon_b (2+\epsilon_a) (1-\epsilon_b') (2\epsilon_c'+1) (2\epsilon_d+1) a^3 c^3 d^6 + \\
& 6\epsilon_b' \epsilon_c' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_b) (1-\epsilon_d) b^6 c^3 d^3 + \\
& \left. \left. \epsilon_b (1-\epsilon_a) (2\epsilon_b'+1) (1+2\epsilon_c') (2\epsilon_d+1) b^3 c^3 d^6 \right] \right\} / \\
& \left[6\epsilon_b' \epsilon_c' (1-\epsilon_a) (2+\epsilon_b) (1-\epsilon_d) a^3 b^3 c^3 d^3 + \right. \\
& \left. 6\epsilon_b \epsilon_b' (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_c') (2\epsilon_d+1) a^3 b^3 d^6 + \right. \\
& \left. \left. \frac{384}{384} \right] \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2\epsilon_b(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_{b'}) (2\epsilon_{c'}+1) (2\epsilon_d+1) a^3 c^3 d^6 + \\
& 6\epsilon_{b'}\epsilon_{c'} (2\epsilon_a+1) (1-\epsilon_b) (1-\epsilon_d) b^6 c^3 d^3 + \\
& \epsilon_b(1+2\epsilon_a) (1+2\epsilon_{b'}) (1+2\epsilon_{c'}) (2\epsilon_d+1) b^3 c^3 d^6 \Big] \Bigg\} \frac{\mu^2}{\epsilon_0 a^3} \quad (\text{XIV.47})
\end{aligned}$$

Desarrollando los términos en $\epsilon_{b'}$ con las Ecs. XIV.38, XIV.39 y XIV.40 llegamos a:

$$\begin{aligned}
\Delta A_1 = & \Big\{ \Big[3\epsilon_{c'} (2+\epsilon_a) (2+\epsilon_b) (1-\epsilon_d) a^3 b^3 c^6 d^3 + \\
& (2+\epsilon_a) (2+\epsilon_b) (1-\epsilon_{c'}) (1+2\epsilon_d) a^3 b^3 c^3 d^6 + \\
& (2+\epsilon_a) (1-\epsilon_b) (2\epsilon_{c'}+1) (2\epsilon_d+1) a^3 c^6 d^6 + \\
& 6\epsilon_{c'} (1-\epsilon_a) (1-\epsilon_b) (1-\epsilon_d) b^6 c^6 d^3 + \\
& 2(1-\epsilon_a) (1-\epsilon_b) (1-\epsilon_{c'}) (2\epsilon_d+1) b^6 c^3 d^6 + \\
& (1-\epsilon_a) (2\epsilon_{b'}+1) (2\epsilon_{c'}+1) (2\epsilon_d+1) b^3 c^6 d^6 \Big] / \\
& \Big[6\epsilon_{c'} (1-\epsilon_a) (2+\epsilon_b) (1-\epsilon_d) a^3 b^3 c^6 d^3 + \\
& 2(1-\epsilon_a) (2+\epsilon_b) (1-\epsilon_{c'}) (2\epsilon_d+1) a^3 b^3 c^3 d^6 + \\
& 2(1-\epsilon_a) (1-\epsilon_b) (2\epsilon_{c'}+1) (2\epsilon_d+1) a^3 c^6 d^6 + \\
& 6\epsilon_{c'} (2\epsilon_a+1) (1-\epsilon_b) (1-\epsilon_d) b^6 c^6 d^3 +
\end{aligned}$$

$$2(2\epsilon_a+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c')(2\epsilon_d+1)b^6c^3d^6 + \\ (1+2\epsilon_a)(1+2\epsilon_b)(1+2\epsilon_c')(2\epsilon_d+1)b^3c^6d^6 \Big] \Big\} \frac{\mu^2}{\epsilon_0 a^3} \quad (\text{XIV.48})$$

Incorporando las Ecs. XIV.41, XIV.42 y XIV.43 en la Ec. XIV.48, produce:

$$\Delta A_1 = \{ \Big[(2+\epsilon_a)(2+\epsilon_b)(2+\epsilon_c)(1-\epsilon_d)a^3b^3c^6d^6 + \\ (2+\epsilon_a)(2+\epsilon_b)(1-\epsilon_c)(1+2\epsilon_d)a^3b^3c^3d^9 + \\ 2(2+\epsilon_a)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)(1-\epsilon_d)a^3c^9d^6 + \\ (2+\epsilon_a)(1-\epsilon_b)(2\epsilon_c+1)(2\epsilon_d+1)a^3c^6d^9 + \\ 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)(2+\epsilon_c)(1-\epsilon_d)b^6c^6d^6 + \\ 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)(2\epsilon_d+1)b^6c^3d^9 + \\ 2(1-\epsilon_a)(2\epsilon_b+1)(1-\epsilon_c)(1-\epsilon_d)b^3c^9d^6 + \\ (1-\epsilon_a)(2\epsilon_b+1)(1+2\epsilon_c)(2\epsilon_d+1)b^3c^6d^9 \Big] / \\ \Big[2(1-\epsilon_a)(2+\epsilon_b)(2+\epsilon_c)(1-\epsilon_d)a^3b^3c^6d^6 + \\ 2(1-\epsilon_a)(2+\epsilon_b)(1-\epsilon_c)(2\epsilon_d+1)a^3b^3c^3d^9 +$$

$$\begin{aligned}
& 4(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)(1-\epsilon_d)a^3c^9d^6 + \\
& 2(1-\epsilon_a)(1-\epsilon_b)(2\epsilon_c+1)(2\epsilon_d+1)a^3c^6d^9 + \\
& 2(2\epsilon_a+1)(1-\epsilon_b)(2+\epsilon_c)(1-\epsilon_d)b^6c^6d^6 + \\
& 2(2\epsilon_a+1)(1-\epsilon_b)(1-\epsilon_c)(2\epsilon_d+1)b^6c^3d^9 + \\
& 2(2\epsilon_a+1)(2\epsilon_b+1)(1-\epsilon_c)(1-\epsilon_d)b^3c^9d^6 + \\
& (1+2\epsilon_a)(1+2\epsilon_b)(1+2\epsilon_c)(2\epsilon_d+1)b^3c^6d^9 \Big] \Big\} \frac{\mu^2}{\epsilon_{0a}^3} \quad (\text{XIV.49})
\end{aligned}$$

Finalmente, insertando la forma explícita de las constantes dieléctricas relativas, produce:

$$\begin{aligned}
\Delta A_1 = \{ & \Big[(2\epsilon_0+\epsilon_1)(2\epsilon_1+\epsilon_2)(2\epsilon_2+\epsilon_3)(\epsilon_3-\epsilon_4)a^3b^3c^6d^6 + \\
& 2(\epsilon_0-\epsilon_1)(\epsilon_1-\epsilon_2)(\epsilon_2-\epsilon_3)(\epsilon_3+2\epsilon_4)b^6c^3d^9 + \\
& (2\epsilon_0+\epsilon_1)(\epsilon_1-\epsilon_2)(\epsilon_2+2\epsilon_3)(\epsilon_3+2\epsilon_4)a^3c^6d^9 + \\
& (\epsilon_0-\epsilon_1)(\epsilon_1+2\epsilon_2)(\epsilon_2+2\epsilon_3)(\epsilon_3+2\epsilon_4)b^3c^6d^9 + \\
& (2\epsilon_0+\epsilon_1)(2\epsilon_1+\epsilon_2)(\epsilon_2-\epsilon_3)(\epsilon_3+2\epsilon_4)a^3b^3c^3d^9 + \\
& 2(2\epsilon_0+\epsilon_1)(\epsilon_1-\epsilon_2)(\epsilon_2-\epsilon_3)(\epsilon_3-\epsilon_4)a^3c^9d^6 + \\
& 2(\epsilon_0-\epsilon_1)(\epsilon_1-\epsilon_2)(2\epsilon_2+\epsilon_3)(\epsilon_3-\epsilon_4)b^6c^6d^6 + \\
& 2(\epsilon_0-\epsilon_1)(\epsilon_1+2\epsilon_2)(\epsilon_2-\epsilon_3)(\epsilon_3-\epsilon_4)b^3c^9d^6 \Big] /
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[2(\epsilon_0 - \epsilon_1)(2\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_3)(\epsilon_3 + 2\epsilon_4)a^3b^3c^3d^9 + \right. \\
& 2(\epsilon_0 - \epsilon_1)(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 + 2\epsilon_3)(\epsilon_3 + 2\epsilon_4)a^3c^6d^9 + \\
& 2(\epsilon_0 + 2\epsilon_1)(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_3)(\epsilon_3 + 2\epsilon_4)b^6c^3d^9 + \\
& 2(\epsilon_0 - \epsilon_1)(2\epsilon_1 + \epsilon_2)(2\epsilon_2 + \epsilon_3)(\epsilon_3 - \epsilon_4)a^3b^3c^6d^6 + \\
& 2(\epsilon_0 + 2\epsilon_1)(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 + \epsilon_3)(\epsilon_3 - \epsilon_4)b^6c^6d^6 + \\
& 2(\epsilon_0 + 2\epsilon_1)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_3)(\epsilon_3 - \epsilon_4)b^3c^9d^6 + \\
& 4(\epsilon_0 - \epsilon_1)(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_3)(\epsilon_3 - \epsilon_4)a^3c^9d^6 + \\
& \left. (\epsilon_0 + 2\epsilon_1)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)(\epsilon_2 + 2\epsilon_3)(\epsilon_3 + 2\epsilon_4)b^3c^6d^9 \right] \frac{\mu^2}{\epsilon_0 a^3} \quad (\text{XIV.50})
\end{aligned}$$

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

001. O.Tapia en "Molecular Interactions"; Eds.: H.Ratajczak y W.Orwille-Thomas. Wiley, New York, 1982; Vol. 3; p.47.
002. O.Tapia, J.Math.Chem., en prensa (1992).
003. A.Warshel y S.T.Russel, Quart.Rev.Biophys., 17: 319 (1984).
004. M.Born, Z.Phys., 1: 45 (1920).
005. L.Onsager, J.Am.Chem.Soc., 58: 1486 (1936).
006. J.G.Kirkwood, J.Chem.Phys., 1: 351 (1934).
007. C.J.F.Bötcher en "Theory of Dielectric Polarization"; Elsevier: Amsterdam, 1973; Vol.I.
008. A.Pullman en "Quantum Theory of Chemical Reactions"; Eds.: R.Daudel, A.Pullman, L.Salem, A.Veillard; Reidel: Dordrecht, Holanda, 1981; Vol.II; p.1-24.
009. G.W.Schnuelle y D.Beveridge, J.Phys.Chem., 79: 2566 (1975).
010. P.Claverie, J.P.Daudey, J.Langlet, B.Pullman, D.Piazzola y M.J.Huron, J.Phys.Chem., 82: 405 (1978).
011. R.Constanciel y R.Contreras, Theoret.Chim.Acta, 65: 1 (1984).
012. P.Claverie en: "Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers". Ed. B.Pullman; Willey: New York, 1978; p.69-305.
013. R.A.Pierotti, Chem.Rev., 76: 3096 (1979).
014. M.H.Abraham y A.Masehdazeh, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 77: 321 (1981).
015. R.M.Noyes, J.Am.Chem.Soc., 84: 513 (1962).
016. P.Debye en "Polar Molecules". Dover Publications, Inc.; New York; 1929.
017. W.B.Bonner, Trans.Faraday Soc., 47: 1143 (1951).
018. J.R.Rivail y D.Rinaldi, Chem.Phys., 18: 233 (1976).
019. J.Hylton, R.E.Christoffersen y G.G.Hall, Chem.Phys.Lett., 24: 501 (1974).
020. J.H.Mc.Creery, R.E.Christoffersen y G.G.Hall, J.Am.Chem.Soc., 98: 7191 (1976).
021. J.G.Kirkwood y F.H.Westheimer, J.Chem.Phys., 6: 506 (1934).
022. T.H.Schölte, Physica, 15: 437 (1949).
023. J.A.Abbott y H.C.Bolton, Trans.Faraday Soc., 48: 422 (1952).

024. F.Buckley, Res.Natl.Bur.Stand., 61: 325 (1958).
025. S.W.Harrison, H.J.Nolte y D.L.Beveridge, J.Phys.Chem., 80: 2580 (1976).
026. J.L.Rivail y B.Terryn, J.Chim.Phys., 79: 1 (1982).
027. J.L.Pascual-Ahuir, E.Silla, J.Tomasi y R.Bonaccorsi, J.Comput.Chem., 8: 778 (1987).
028. M.J.Huron y P.Claverie, J.Phys.Chem., 78: 1853 (1974).
029. M.J.Huron y P.Claverie, J.Phys.Chem., 76: 2123 (1972).
030. W.H.Orttung, J.Am.Chem.Soc., 100: 4369 (1978).
031. R.Contreras y A.Aizman, Int.J.Quant.Chem., 27: 293 (1985).
032. R.Contreras y J.S.Gómez-Jeria, J.Phys.Chem.,88: 1905 (1984).
033. M.Bucher y T.L.Porter, J.Phys.Chem., 90: 3406 (1986).
034. E.Glueckauf, Trans.Faraday Soc., 60: 1637 (1964).
035. M.H.Abraham, J.Liszi y L.Mészáros, J.Chem.Phys.,70: 2491 (1979).
036. S.Ehrenson, J.Phys.Chem., 91: 1868 (1987).
037. D.L.Beveridge y G.W.Scnuelle, J.Phys.Chem., 79: 2562 (1975).
038. M.J.Moon, M.S.Jhon, Bull.Chem.Soc.Jap., 59: 1215 (1986).
039. E.Glueckauf, Trans.Faraday Soc., 60: 572 (1974).
040. M.H.Abraham, J.Liszi, J.Chem.Soc.,Faraday Trans., 1: 1604 (1978).
041. T.Abe, J.Phys.Chem., 90: 713 (1986).
042. S.Ehrenson, J.Am.Chem.Soc., 103: 6036 (1981).
043. H.Block y S.M.Walker, Chem.Phys.Lett., 19: 363 (1973).
044. S.Ehrenson, J.Am.Chem.Soc., 104: 4793 (1982).
045. D.C.Grahame, J.Chem.Phys., 18: 903 (1950).
046. P.J.Stiles, Aust.J.Chem., 33: 1389 (1980).
047. F.Booth, J.Chem.Phys., 19: 391 (1951).
048. F.Booth, J.Chem.Phys., 19: 1327 (1951).

049. F.Booth, J.Chem.Phys., 19: 1615 (1951).
050. D.M.Ritson y J.B.Hasted, J.Chem.Phys., 16: 11 (1948).
051. R.Constanciel y R.Contreras, C.R.Acad.Sci.Paris: 296: 333 (1983).
052. J.S.Gómez-Jeria y R. Contreras, Int.J.Quant.Chem., 30: 581 (1986).
053. R.Contreras y A.Aizman, Int.J.Quant.Chem., S24: 89 (1990).
054. R.Contreras y J.S.Gómez-Jeria, Acta Sud.-Amer.Chem., 6: 9 (1986).
055. R.Contreras y G.Klopman, Can.J.Chem., 63: 1746 (1985).
056. R.Constanciel y R.Contreras, Theor.Chim.Acta, 65: 1 (1984).
057. R.Constanciel y R.Contreras, C.R.Acad.Sci.Paris: 296: 417 (1983).
058. J.Parra-Mouchet, R.Contreras y A.Aizman, Int. J. Quant. Chem., 33: 41 (1988).
059. J.S.Gómez-Jeria, G.Escoba y D.Morales-Lagos, XVIII Jornadas Chilenas de Química. Universidad de Santiago de Chile, Santiago. 27 de Noviembre al 1 de diciembre de 1989. Contribuciones Científicas y Tecnológicas, Número especial. P.709.
060. R.Contreras, L.Padilla, J.S.Gómez-Jeria y A.Aizman, J.Mol.Struct. (THEOCHEM), 210: 147 (1990).
061. R.Constanciel: Theoret.Chim.Acta, 69: 505 (1986).
062. R.Contreras y A.Aizman, Int.J.Quant.Chem., S20: 573 (1986).
063. R.Contreras, A.Aizman y J.Parra-Mouchet, Chem. Phys. Letters, 127: 169 (1986).
064. S.Miertus y O.Kysel, Chem.Phys.Lett., S65: 395 (1979).
065. I.N.Levine en "Físicoquímica"; Ed. McGraw-Hill Latinoamericana; 1981.
066. R.Contreras, A.Aizman y J.S.Gómez-Jeria, Bol.Soc. Chil. Quím., 34: 93 (1989).
067. B.Roux, H.-A.Yu y M.Karplus, J.Phys.Chem., 94: 4683 (1990).
068. E.W.Hobson en "Spherical and Ellipsoidal Harmonics"; Cambridge University Press; New York; 1931. p. 260.
069. G.Klopman y P.Andreozzi, Theor. Chim.Acta, 55: 77 (1980).
070. R.Constanciel y O.Tapia, Theor.Chim.Acta, 48: 75 (1978).
071. I.Jano, C.R.Acad.Sc. Paris, 261: 103 (1965).
072. J.L.Rivail, B.Terryn, D.Rinaldi y M.F.Luiz-López, J.Mol. Struct. (THEOCHEM), 120: 387

(1985).

073. R.Constanciel en: "Quantum Theory of Chemical Reactions"; Eds. R.Daudel, A.Pullman, L.Salem y A.Veillard; D.Reidel: Dordrecht, Holanda; 1981; Vol. II. p.73-98.
074. L.Pauling en "The Nature of Chemical Bond"; Cornell University Press; New York; 1960. p. 260.
075. D.Morales-Lagos y J.S.Gómez-Jeria, J.Phys. Chem., S95: 5308 (1991).
076. D.Morales-Lagos y J.S.Gómez-Jeria, 18: 62 (1990). (Resumen).mez-Jeria, Folia Chimica Theoretica Latina,
077. D.Morales-Lagos, J.S.Gómez-Jeria y F.Acuña. XVIII Jornadas Chilenas de Química. Universidad de Santiago de Chile, Santiago. 27 de Noviembre al 1 de Diciembre de 1989. Contribuciones Científicas y Tecnológicas, Número especial. P.700.
078. J.S.Gómez-Jeria y D.Morales-Lagos, J.Phys.Chem., 94: 3790 (1990).
079. J.S.Gómez-Jeria y D.Morales-Lagos, XII Congreso Latinoamericano de Química, VI Congreso Colombiano de Química. Bogotá, Colombia. Octubre 12-19; 1986. Libro de resúmenes.
080. D.Morales-Lagos y J.S.Gómez-Jeria: Acta Sud.-Amer. Quim. , aceptado.
081. D.Morales-Lagos, E.Gutierrez y J.S.Gómez-Jeria, Primer Simposio Chileno de Espectroscopía y Estructura Molecular. Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago; 26 y 27 de Septiembre de 1991. Libro de Resúmenes.
082. J.C.Slater y N.H.Frank en "Introduction to Theoretical Physics"; Mc. Graw-Hill; New York; 1933. Cap. 22.
- 083 J.C.Slater y N.H.Frank en "Electromagnetism"; Mc.Graw- Hill; New York; 1947. Cap. VIII.
084. A.D.Buckingham, J,Cem.Phys., 25: 428 (1956).
085. A.D.Buckingham, Discuss Faraday Soc., 24: 151 (1957).
086. M.Salomon, J.Phys.Chem., 74:, 2519 (1970).
087. A.Wada, J.Chem.Phys., 22: 198 (1954).
088. T.Kozaki, K.Morihasi y O.Kikuchi, J.Mol.Struct., 191: 265 (1988).
089. J.S.Gómez-Jeria, J.Parra-Mouchet y D.Morales-Lagos, Int. J.Quant.Chem., 40: 299 (1991).
090. J.S.Gómez-Jeria, J.Parra-Mouchet y D.Morales-Lagos. XVIII Jornadas Chilenas de Química. 27 de Noviembre al 1 de Diciembre de 1989. Universidad de Santiago de Chile, Santiago. Contribuciones Científicas y Tecnológicas, Número especial. P.712.
091. J.S.Gómez-Jeria, J.Parra-Mouchet y D.Morales-Lagos, J.Mol. Struct. (Theochem), 236: 201 (1991).
092. S.Kielich, Chem.Phys.Letters, 7: 347 (1970).

093. S.Kielich, *Acta Phys.Polon.*, 17: 293 (1958).
094. E.L.Pollock y B.J.Alder, *Phys.Rev. Letters*, 39: 299 (1977).
095. S.Ehrenson, *J.Comput.Chem.*, 7: 648 (1986).
096. J.S.Muirhead-Gould y K.J.Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, 62: 958 (1966).
097. W.R.Smythe en "Static and Dinamic Electricity"; Ed. Mc.Graw- Hill; New York; 1950.
098. P.M.Morse y H.Feshbach en "Methods of Theoretical Physics"; Ed. Mc.Graw-Hill; New York; 1953.
099. W.A.Millen y D.A.Watts, *J.Am.Chem.Soc.*, 89: 6051 (1967).
100. B.E.Conway, *J.Solution Chem.*, 7: 721 (1978).
101. Tablas Larssen.
102. J.B.Hasted, D.M.Ritson y C.H.Collie, *J.Chem.Phys.*, 16: 1 (1948).
103. W.C.Still, A.Tempczyk, R.C.Hawley y T.Hendrickson, *J.Am.Chem.Soc.*, 112: 6127 (1990).
104. J.Gao, D.S.Garner y W.L.Jorgensen, *J.Am.Chem.Soc.*, 108: 4784 (1986).
105. J.S.Muirhead-Gould y K.J.Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, 62: 944 (1966).
106. B.Lee, *J.Chem.Phys.*, 83: 2421 (1985).
107. J.P.M.Postma, H.J.C.Berendsen y J.R.Haak, *Faraday Symp.Chem. Soc.*, 17: 55 (1982).
108. R.M.Noyes, *J.Am.Chem.Soc.*, 86: 971 (1964).
109. C.J.Cramer y D.G.Truhlar, *Science*, 256: 213 (1992).
110. T.Krupkowski, G.P.Jones y M.Davies, *Trans. Faraday Soc.*, 70: 1348 (1974).
111. J.Malecki, *Acta Phys.Polonica*, 21: 13 (1962).
112. J.A.Schellman, *J.Chem.Phys.*, 26: 1225 (1957).
113. S.Ehrenson, *J.Comput.Chem.*, 10: 77 (1989).
114. T.L.Hill, *J.Chem.Phys.*, 12: 147 (1944).
115. F.Buckley y A.A.Maryott, *Res.Natl.Bur.Stand.*, 53: 229 (1954).
116. D.Y.C.Chan, D.J.Mitchell y B.W.Ninham, *J.Chem.Phys.*, 70: 2946 (1979).
117. R.H.Stokes, *J.Am.Chem.Soc.*, 86: 979 (1964).

118. J.I.Gersten y A.M.Sapse, J.Am.Chem.Soc., 107: 3786 (1985).
119. V.G.Dashevsky y G.N.Sarkisov, Mol.Phys., 27: 1271 (1974).
120. S.Kondo, J.Chem.Phys., 25: 662 (1956).
121. J.H.Saylor y R.Battino, J.Phys.Chem., 62: 1334 (1958).
122. W.M.Latimer, K.S.Pitzer y C.M.Slansky, J.Chem.Phys., 7: 108 (1939).
123. F.Hirata, P.Redfern y R.Levy, Int.J.Quant.Chem., 35: 133 (1990).
124. R.H.Stokes, J.Am.Chem.Soc., 86: 979 (1964).