



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio del potencial eléctrico generado por partículas metálicas en un medio de dispersión coloidal (Electrical potential generated by metallic particles inside a colloidal medium)

Juan Alejandro Vinasco Suárez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Matemáticas y Estadística
Manizales, Colombia
2016

Estudio del potencial eléctrico generado por partículas metálicas en un medio de dispersión coloidal

Juan Alejandro Vinasco Suárez

Tesis presentada como requisito para optar al título de:
Magíster en Ciencias - Matemática Aplicada

Director:

Doctor Carlos Vargas Hernández

Codirector:

Doctor Simeón Casanova Trujillo

Línea de Investigación:

Matemática Aplicada

Grupo de Investigación:

Laboratorio Propiedades Ópticas de Materiales (POM)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Matemáticas y Estadística
Manizales, Colombia
2016

Dedicatoria

A mis padres y a mi hermano

Agradecimientos

Quiero expresar enorme agradecimiento a todos los integrantes del Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales (P.O.M.) de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales que de una u otra forma han aportado en mi formación académica y personal. A COLCIENCIAS, por el apoyo a la investigación mediante el programa joven investigador, del cual fui beneficiario durante un año. A los profesores asesores, Carlos Vargas Hernández y Simeón Casanova Trujillo quienes tuvieron toda la disposición para guiarme en este estudio. También quiero agradecer los aportes valiosos hechos por la profesora Lorena Aguirre Salazar. Destaco también la ayuda que me brindó el integrante del laboratorio y estudiante de Matemáticas Jarvin Jeffrey Gallego Murillo, quien me asesoró en el manejo de L^AT_EX y Matlab.

Resumen

El trabajo consistió en analizar el comportamiento de las soluciones de una ecuación diferencial no lineal y no autónoma, que modela el potencial eléctrico a una distancia determinada de la superficie de una partícula inmersa en un medio de dispersión coloidal, específicamente un modelo que se ajusta a un sistema no acuoso. En la primera parte se describe, desde la física, el sistema objeto de estudio, después se deduce la ecuación y se obtienen soluciones aproximadas, se garantiza que existe una solución única usando el teorema del punto fijo de Banach y por último se estudia la estabilidad de las soluciones con la ayuda de una función de Lyapunov.

Palabras clave: coloide, no acuoso, ecuación Poisson-Boltzman, existencia y unicidad, función de Lyapunov, estabilidad, ecuación diferencial no lineal y no autónoma.

Abstract

The study consisted on analyzing the behavior of solutions on non-autonomous and non-linear differential equation, that gives an electrical potential on an specific distance of the surface from a particle inside a colloidal medium, specifically related to a model adjusted to a nonaqueous system. The first part describes from the Physics point of view, the system aim of the study, then the product of the equation and the solutions obtain as a result, which guarantee the existence of an unique solution using the Banach fixed-point theorem and finally it studies the stability of the solutions with the support on Lyapunov function.

Keywords: colloid, nonaqueous, Poisson-Boltzmann equation, existence and Uniqueness, Lyapunov function, stability, nonlinear non autonomous differential equations.

Contenido

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Lista de símbolos	XIII
1. Introducción	1
1.1. Justificación	2
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo general	3
1.2.2. Objetivos específicos	3
2. Medio de dispersión coloidal diluido	4
2.1. Coloide	4
2.2. Comportamiento eléctrico del coloide	6
2.3. Partícula coloidal en un medio salt-free	6
2.4. Problemas de valor en la frontera con la ecuación de Poisson	9
2.4.1. Ecuaciones de Maxwell	10
3. Modelo. Ecuación de Poisson-Boltzmann	12
3.1. Deducción de la ecuación de Poisson-Boltzmann para un medio salt-free	12
3.2. Soluciones aproximadas potencial eléctrico	18
3.3. Análisis y conclusiones	26
4. Existencia y unicidad de soluciones de la ecuación de Poisson-Boltzmann	27
4.1. Deducción de operador sobre el potencial eléctrico	27

4.2. Existencia y unicidad	32
4.3. Conclusiones	36
5. Estabilidad de soluciones	37
5.1. Propiedades cualitativas	37
5.2. Obtención de una función de Lyapunov para el sistema 5-2 . . .	39
5.3. Prueba de los teoremas.	44
6. Conclusiones y perspectivas	47
6.1. Conclusiones	47
6.2. Perspectivas	48
A. Anexo: Artículo sometido para publicación. Modelo y aproximaciones	49
B. Anexo: Artículo sometido para publicación. Existencia y estabilidad de soluciones	50
C. Anexo: Participación en el XXVI Congreso Nacional de Física	51
Bibliografía	52

Lista de Figuras

2-1. (a) Coloide estable, sin aglomeración y sedimentación de las partículas. (b) Coloide inestable	5
2-2. Doble capa eléctrica alrededor de una partícula coloidal cargada negativamente.	7
2-3. Representación de grupos superficiales que proporcionan los contraiones por disociación	8
2-4. Suspensión coloidal Salt-free con efecto de condensación.	9
3-1. Sistema coloidal modelado por la ecuación de Poisson.	13
3-2. Partículas coloidales diluidas ($\rho^{ext} = 0$).	14
3-3. Potencial eléctrico ϕ en función de la distancia r	22
3-4. Potencial eléctrico ϕ en función de la distancia r	22
3-5. Variación espacial del potencial eléctrico y para superficies planas, cilíndricas y esféricas, donde $x_s = 5,0, z_b = 1$ y $a = 2$ (para cilíndrica y esférica).	23
3-6. Variación espacial del potencial eléctrico y para superficies planas, cilíndricas y esféricas, donde $x_s = 5,0, z_b = 1$ y $a = 10$ (para cilíndrica y esférica).	23
3-7. Variación espacial del potencial eléctrico y para superficies planas, cilíndricas y esféricas, donde $x_s = 5,0, z_b = 1$ y $a = 100$ (para cilíndrica y esférica).	24
3-8. Campo eléctrico escalado para superficies planas, cilíndricas y esféricas, donde $x_s = 5,0, z_b = 1$ y $a = 2$ (para cilíndrica y esférica).	25

Lista de símbolos

Se incluyen símbolos generales (con letras latinas y griegas), subíndices, superíndices y abreviaturas.

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
a	Radio escalado del cilindro o esfera	m
C_b^∞	Concentración molar	mol/m^3
c_b^∞	Concentración del ion	m^{-3}
\vec{E}	Campo eléctrico	N/C
F	Constante de Faraday	C/mol
k	Constante de Boltzmann	J/K
q	Carga eléctrica	C
T	Temperatura	K
t	Distancia a la superficie de la partícula coloidal	m
V	Función de Lyapunov	
x	Potencial eléctrico escalado	V
\dot{x}	Derivada del potencial eléctrico	V/m
z_b	Valencia de la partícula coloidal	<i>adimensional</i>

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
ϵ	Permitividad eléctrica	F/m
θ	Factor que define geometría 0, 1	<i>adimensional</i>
ρ	Densidad de carga eléctrica	C/m ³
ϕ	Potencial eléctrico	V
ω	Símbolo 0, 1, 2	<i>adimensional</i>

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>PB</i>	Poisson-Boltzmann
<i>TFC</i>	Teorema Fundamental del Cálculo
<i>TVI</i>	Teorema del Valor Intermedio

1. Introducción

El potencial eléctrico alrededor de una partícula cilíndrica o esférica en un medio de dispersión coloidal en función de la distancia a la partícula no tiene una expresión analítica, la ecuación que modela este potencial es la ecuación de Poisson – Boltzmann, no lineal y no autónoma, que ha sido ampliamente usada como modelo para determinar las variaciones del potencial eléctrico [17], en particular en dispersiones coloidales, cuyas aplicaciones en tecnologías modernas es considerablemente útil dada su versatilidad [16]. La dispersión salt-free que es definida como una dispersión coloidal, ha sido usada para determinar el coeficiente de difusión de iones de sodio [3], estudio de propiedades estructurales y termodinámicas de soluciones de concentración moderada o alta [29]. En comparación con una dispersión coloidal convencional, la dispersión salt-free en su medio disperso contiene principalmente los contraiones disociados de la superficie de la fase dispersada diferente a como ocurre en la convencional, donde el medio de dispersión contiene tanto coiones como contraiones [14]. El conocimiento de los potenciales ha cobrado un gran interés, debido al impulso que ha dado a la tecnología y en especial la nanotecnología [34], que permite usos fundamentales para la medicina, tanto en diagnóstico [10, 11], como en tratamientos [30], entre los que se encuentra la mortal leucemia [26], donde hay desempeño destacable en bioimágenes [5]. Las aplicaciones también incluyen la seguridad alimentaria, dado que se puede lograr la degradación de un amplio rango de contaminantes químicos [33]. La síntesis de nanopartículas (NPs) ha entrado también al mundo del buen trato con la naturaleza con la biosíntesis, donde se tienen ventajas sobre procesos físicos y químicos, en el que se reducen los impactos ambientales y se da un aumento en la biocompatibilidad [12], además de la conocida “química verde” donde se evita el uso de reactivos contaminantes [9, 31] y se obtiene estabilidad de las NPs [28].

La ecuación (1-1) es la frecuentemente encontrada en la literatura, será la ecuación sometida a estudio. Las condiciones iniciales varían dependiendo de condiciones electrostáticas, es decir que se pueden analizar diferentes tipos de sistemas, entre los que se pueden encontrar problemas de tipo Dirichlet, el cual implica un potencial de superficie o problemas de tipo Neumann, el cual implica una carga superficial.

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega}{t + \theta a} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{z_b} e^{z_b x} \quad (1-1)$$

En la revisión realizada, se evidenció que la solución de la ecuación (1-1), para $\omega = 0$, se encuentra en la literatura de manera exacta, en los demás casos se encuentran aproximaciones [16, 15]. En la búsqueda del modelo no se encontró estudios previos en los que se usen conceptos de sistemas dinámicos para este caso en particular y es parte de los estudios que se abordarán en este trabajo. Para garantizar la existencia y unicidad de soluciones de la ecuación diferencial se usa un teorema muy útil en estos casos, el Teorema del Punto Fijo de Banach, en donde se involucra una función contractiva. En cuanto a la estabilidad de soluciones se usa una función de Lyapunov, que en muchos casos se vuelve un arte obtenerla.

1.1. Justificación

Gran parte de los fenómenos de la naturaleza son bien modelados mediante ecuaciones diferenciales y en muchos de estos casos se trata de ecuaciones de tipo no lineal, donde se dificulta tener una solución que esté expresada solamente en términos de la variable independiente, es por eso que estudiar el comportamiento de las soluciones sin conocer una expresión de este tipo se vuelve muy interesante, esto se puede lograr con el uso de la teoría de los sistemas dinámicos, como se hace en este caso para estudiar la estabilidad de las soluciones.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Estudiar el comportamiento de la solución de la ecuación de Poisson–Boltzmann para partículas metálicas en dispersión coloidal en medios homogéneos.

1.2.2. Objetivos específicos

- Garantizar existencia y unicidad de soluciones de la ecuación de Poisson - Boltzmann en un medio de dispersión coloidal.
- Estudiar estabilidad de las soluciones de la ecuación de Poisson - Boltzmann en un medio de dispersión coloidal.
- Determinar las condiciones eléctricas del medio en el que están las partículas con el fin de establecer los parámetros presentes en la ecuación.

2. Medio de dispersión coloidal diluido

En este capítulo se especifica el tipo de coloide que se estudia y sus condiciones eléctricas, que servirá para la deducción de la ecuación que modela el sistema.

2.1. Coloide

Existen variadas formas de definir un coloide (también conocido como suspensión coloidal, sistema coloidal o dispersión coloidal), en general, consistente de dos fases, una dispersa y otra dispersante, donde en la primera se trata de partículas mucho más grandes que la segunda (en la mayoría de las definiciones se trata para las partículas pequeñas con tamaños entre 10^{-9} m hasta 10^{-6} m); la diferencia fundamental entre una solución química y un coloide está en el tamaño de las partículas que forman la fase dispersa, pues el tamaño de las partículas en un coloide no permite que sean observables a nivel macroscópico como si ocurre en una suspensión química, por lo que en esta última el soluto si es filtrable [2].

Los coloides aparecen en geles, emulsiones, comidas, sistemas biológicos y revestimientos, nos encontramos rodeados de estas sustancias en nuestra cotidianidad, ejemplos típicos de coloides son la leche, las tintas, pinturas, la sangre, la mayonesa. Pueden estar presentes en los diferentes estados de agregación, cualquiera de las dos fases. Una manera sencilla de describir este sistema es interpretarlo como una mezcla, se puede interpretar como una especie de mezcla [20].

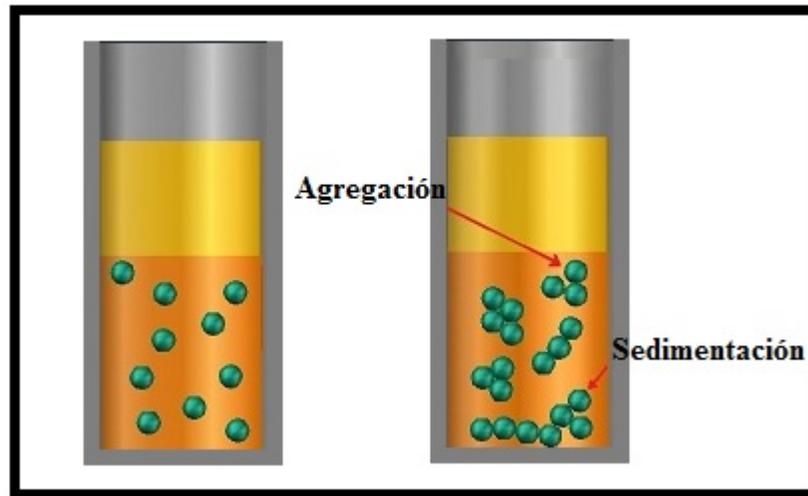


Figura 2-1.: (a) Coloide estable, sin aglomeración y sedimentación de las partículas. (b) Coloide inestable

Algunos principios de coloides fueron usados en culturas antiguas para productos finales como las porcelanas. Michael Faraday describió un procedimiento para estabilizar partículas coloidales de oro. A un coloide se le dice estable si no tiende a generar aglomeraciones y no precipita, en caso contrario se dice que es inestable; esta condición se ilustra en la Figura **2-3**.

La distribución de los electrolitos (fase dispersante) y del potencial eléctrico alrededor del coloide (fase dispersa, las nanopartículas) influye el ambiente eléctrico del sistema. Un buen modelo para determinar el comportamiento del potencial es la ecuación de Poisson - Boltzmann, en la cual para fines prácticos se toman las siguientes aproximaciones [22]:

- los iones de la fase dispersante se consideran cargas puntuales
- la interacción ion-ion se considera despreciable
- la fase dispersante tiene una permitividad dieléctrica uniforme ϵ (pueden hacerse estudios interesantes con el uso de permitividades distintas para el medio, es decir, varias fases)
- Las cargas en la superficie de la partícula están esparcidas para dar una densidad de carga superficial uniforme ρ_r .

- No existen agentes perturbadores
- No se consideran partículas magnéticas
- Geometrías completamente suaves y definidas

Como ocurre frecuentemente en física, las aproximaciones facilitan la solución del problema y no afectan de manera importante los resultados, como lo es en este caso [6, 32].

2.2. Comportamiento eléctrico del coloide

La partícula coloidal que está inmersa en la solución, posee generalmente una carga eléctrica en la superficie, que para nuestro propósito se trata de partículas negativas, por tratarse de un metal; debido a esta carga se adsorben iones del medio de signo opuesto (positivas) sobre la superficie, que por esta característica se denominan contraiones, tienden a acercarse a la superficie y neutralizar las cargas superficiales.

Gracias al movimiento térmico de estos iones no se da una acumulación de iones continua, por lo que alrededor de la partícula se forma una nube iónica de tamaño definido. Los coiones (iones electrolíticos con cargas del mismo signo que las cargas de la superficie de la partícula) que tienden a ser repelidos por las cargas superficiales que están presentes en una concentración muy baja en la nube, los que se encuentran presentes son atraídos por los contraiones. La nube iónica y la carga superficial de la partícula forman una doble capa eléctrica, si se trata de una distribución de iones difusa debido al movimiento térmico se le llama una doble capa eléctrica difusa. Una representación esquemática la podemos observar en la Figura **2-2**.

2.3. Partícula coloidal en un medio salt-free

Un medio libre de sal se considera aquel en el que solamente hay presencia de contraiones en el sistema coloidal. Si bien este modelo no se encuentra experi-

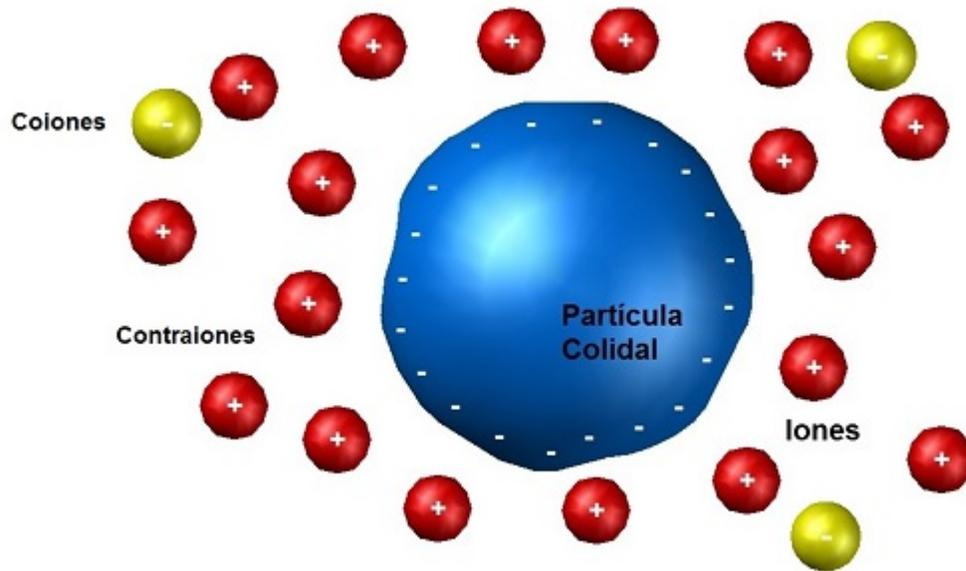


Figura 2-2.: Doble capa eléctrica alrededor de una partícula coloidal cargada negativamente.

mentalmente, sirve como una buena aproximación para un medio no acuoso [19], dado que en este último la concentración de iones electrolíticos es muy baja, la cual podemos considerar como cero para efectos prácticos. Estudios previos muestran que la distribución del potencial eléctrico alrededor de una partícula en un medio de este tipo difiere bastante a como ocurre en una solución acuosa [25, 13]. Se ve reflejada en la función dieléctrica y la distribución de las cargas.

Consideremos una partícula que lleva grupos ionizados sobre la superficie de la partícula en una solución coloidal. En la suspensión además de iones electrolíticos existirán contraiones generados por la disociación de estos grupos. Cuando se estudia una suspensión de partículas coloidales diluida generalmente se asumen las siguientes dos condiciones [22]:

1. La concentración de contraiones generada por los grupos superficiales adheridos se puede despreciar comparada con la concentración de los electrolitos agregados.

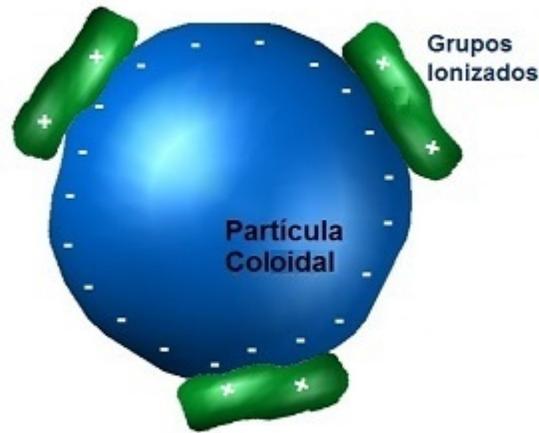


Figura 2-3.: Respresentación de grupos superficiales que proporcionan los contraiones por disociación

2. Los efectos de la fracción de volumen pueden ser despreciados.

La condición 1 no se cumple cuando la concentración de electrolitos es baja y la condición 2 es inválida cuando la concentración de iones es baja, lo que genera una interacción entre las partículas coloidales y así se trate de una suspensión diluida se debe tener en cuenta la influencia que tienen las partículas vecinas.

Una característica importante que se puede observar en una suspensión de partículas coloidales en un medio salt-free es el efecto de condensación de los contraiones como se ilustra en la Figura 2-4, que se da fundamentalmente cuando la densidad de carga de la partícula es considerablemente alta, por lo cual se genera una delgada capa alrededor de la partícula por efectos de atracción de las cargas y donde se pierde efecto del movimiento térmico, que permitiría una capa más difusa.

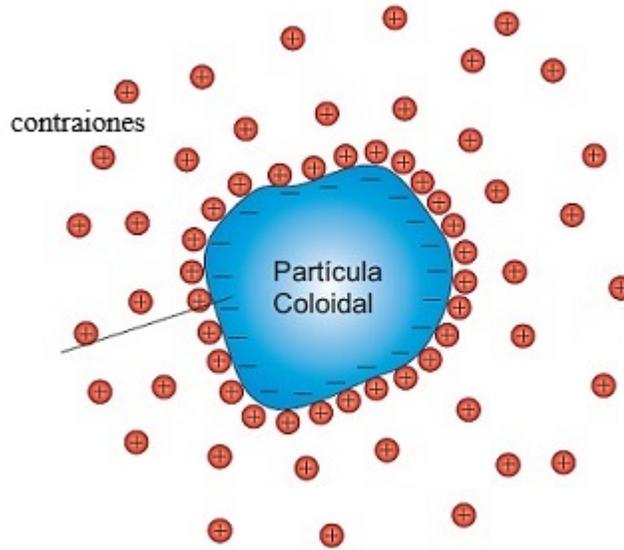


Figura 2-4.: Suspensión coloidal Salt-free con efecto de condensación.

2.4. Problemas de valor en la frontera con la ecuación de Poisson

Existen diferentes maneras de calcular el campo eléctrico \vec{E} dependiendo de los datos que se conozcan del problema a resolver, esto es, si se conoce la distribución de carga en el medio se puede usar la ley de Coulomb o de Gauss según convenga, se puede calcular con $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ si conocemos el potencial eléctrico ϕ en toda la región. Estas dos primeras opciones presentan la desventaja de no ser común el conocer la distribución de carga o potencial en toda la región, es por eso que un método para calcular el campo eléctrico, conociendo solamente condiciones de frontera¹ para hallar \vec{E} y ϕ en todo el sistema, es realmente muy útil. Este último tipo de problema, suele ser resuelto usando la ecuación de Poisson o la de Laplace² o también con el método de imágenes [27].

A continuación, en la Tabla 1 se muestran las constantes dieléctricas de algunos disolventes, cuya importancia está en el apantallamiento de la influencia entre

¹Las condiciones electrostáticas pueden ser de carga o de potencial eléctrico.

²La ecuación de Laplace corresponde a un caso particular de la ecuación de Poisson, donde se tiene una densidad de carga nula en el medio, que no es nuestro caso.

las partículas coloidales, es decir el grado de interacción entre las partículas coloidales dependerá del medio que esté entre ellas (medio dispersante). Los datos fueron extraídos de [24].

Tabla 1. Constantes dieléctricas de algunos disolventes

Disolvente	Constante dieléctrica ϵ_r (adimensional)
<i>Acetato de etilo</i>	6.02
<i>Acetona</i>	20.7
<i>Agua</i>	80.1
<i>Benceno</i>	2.27
<i>Bromobenceno</i>	5.17
<i>Ciclohexano</i>	2.02
<i>Cloroformo</i>	4.81
<i>Etanol</i>	24.5
<i>Tolueno</i>	2.38
<i>Trietilamina</i>	2.42

2.4.1. Ecuaciones de Maxwell

Para que un campo reciba el calificativo de campo electromagnético debe satisfacer las cuatro ecuaciones de Maxwell. No es exageración la importancia de estas ecuaciones, ya que resumen todas las leyes electromagnéticas conocidas, por su puesto la ecuación de Poisson estudiada en esta trabajo se deduce de estas.

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0}, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0, \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

donde \vec{E} es campo eléctrico, \vec{B} inducción magnética, ρ densidad de carga eléctrica, ϵ constante dieléctrica del medio, μ permeabilidad magnética del medio, \vec{J} densidad de corriente eléctrica y t el tiempo. Cuando el campo es conservativo, este se genera a partir de un potencial y obedece a:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi \tag{2-1}$$

al considerar que no existen fuentes en el ambiente de la partícula coloidal, es decir otras partículas coloidales o fase dispersante, entonces

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \phi = -\vec{\nabla}^2 \phi = 0 \tag{2-2}$$

en casos donde hay fuente de carga se tiene

$$-\vec{\nabla}^2 \phi = \frac{\rho}{\epsilon_0} \tag{2-3}$$

3. Modelo. Ecuación de Poisson-Boltzmann

El potencial eléctrico de tipo Coulomb de una partícula plana, esférica o cilíndrica, en un medio de dispersión coloidal es expresado mediante la ecuación de tipo Poisson-Boltzmann y en su expresión funcional. Se emplea la variación de un único parámetro asociado al tipo de geometría de la partícula. Es encontrada en la literatura este tipo de ecuación y aquí es presentada una deducción detallada desde la ecuación de Poisson. Se muestra paso a paso la solución de la ecuación para una partícula plana. Adicionalmente son expresadas las soluciones para la partícula esférica y cilíndrica, cuya solución no es exacta, como si lo es para la partícula plana.

3.1. Deducción de la ecuación de Poisson-Boltzmann para un medio salt-free

Las ecuaciones que rigen el comportamiento entre las partículas en un coloide se deducen de la ecuación de Poisson [23], que a su vez es obtenida de la ley de Gauss. Se ha supuesto un medio homogéneo para simplificar el análisis. El campo eléctrico \vec{E} es obtenido mediante la ley de Gauss. El campo eléctrico E generado en un punto r y cuya fuente es la densidad volumétrica de carga ρ_v asociados a los iones del medio dispersante están relacionados mediante la ley de Gauss descritos por la ecuación siguiente:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho_v}{\epsilon} \quad \text{con} \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}\phi \quad \text{y} \quad \rho_v = \rho^{ion} + \rho^{ext} \quad (3-1)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del medio, ρ^{ext} es la densidad de carga de otras moléculas en la solución y ρ^{ion} es la densidad de carga de los iones que rodean la partícula coloidal presente en la solución. Obtenemos la siguiente ecuación [17]:

$$\vec{\nabla}^2 \phi(r) = -\frac{\rho^{ion} + \rho^{ext}}{\epsilon} \quad (3-2)$$

en la Figura 3-1 se muestra un esquema del sistema que modela la ecuación (3-2)

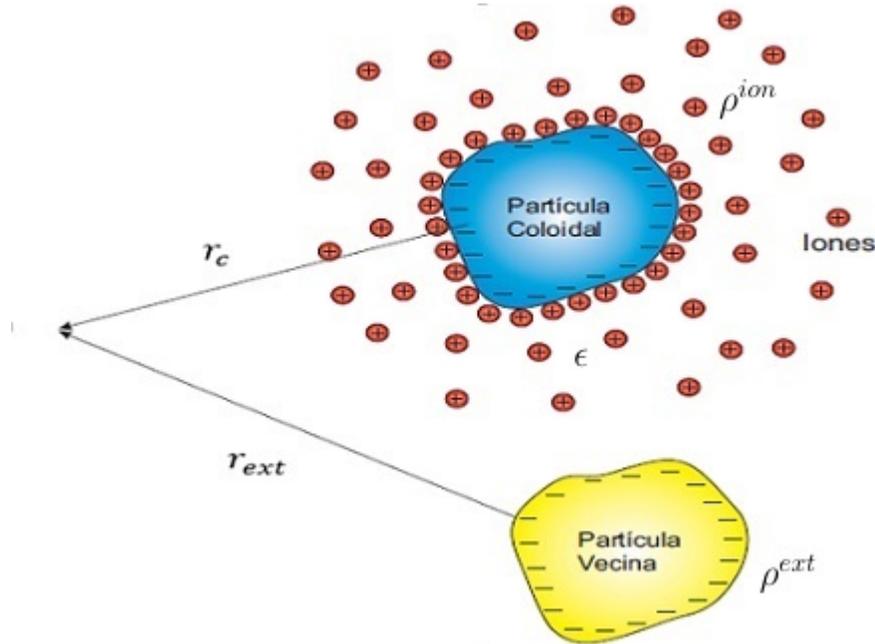


Figura 3-1.: Sistema coloidal modelado por la ecuación de Poisson.

Teniendo en cuenta que $c_i^\infty = \frac{N}{V}$ representa la concentración de iones del tipo i en un volumen V (a una distancia considerable de la partícula coloidal, tal que exista una solución en una región r tal que $\phi(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$), usando la distribución de Boltzmann [17, 8] se llega a la ecuación:

$$n_i = c_i^\infty e^{-\frac{z_i q \phi(r)}{kT}} \quad (3-3)$$

donde n_i es la densidad de iones tipo i por unidad de volumen a una distancia determinada de la partícula, z_i, q, k y T son respectivamente, la valencia de los

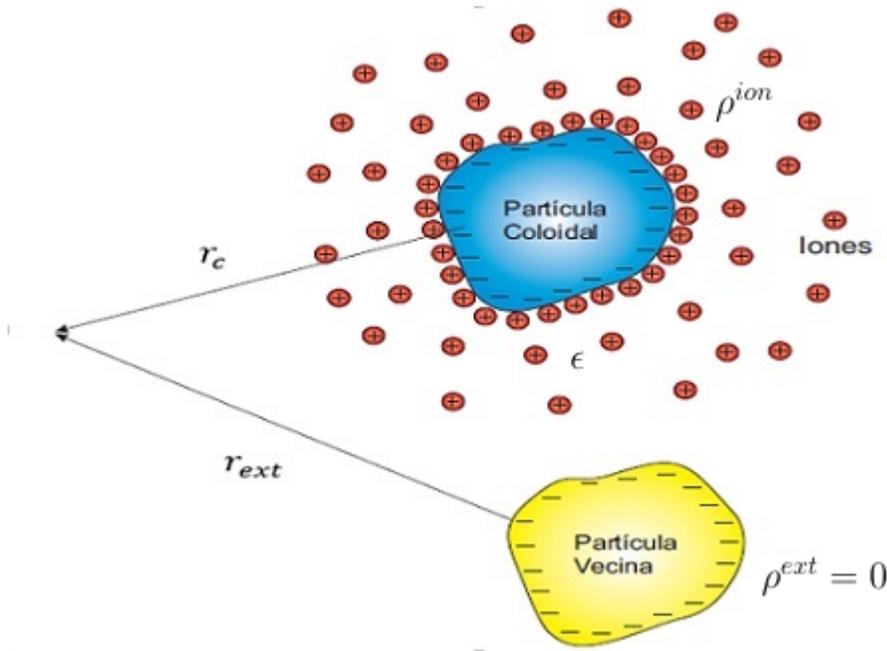


Figura 3-2.: Partículas coloidales diluidas ($\rho^{ext} = 0$).

iones i que rodean la partícula, la carga del electrón, la constante de Boltzmann y la temperatura del medio. Dado que $\rho^{ion} = \sum_i qz_i n_i$, se tiene:

$$\rho^{ion} = \sum_i c_i^{\infty} qz_i e^{-\frac{z_i q \phi(r)}{kT}} \quad (3-4)$$

Reemplazando la ecuación (3-4) en (3-2), en la que se ha supuesto $\rho^{ext} = 0$, es decir consideramos despreciable la interacción con las partículas vecinas $r_c \ll r_{ext}$, como se ilustra en la Figura 3-2 obtenemos:

$$\vec{\nabla}^2 \phi(r) = -\frac{\sum_i c_i^{\infty} qz_i e^{-\frac{z_i q \phi(r)}{kT}}}{\epsilon} \quad (3-5)$$

Si consideramos un solo tipo de ion b, podemos reescribir la ecuación (3-5) como:

$$\vec{\nabla}^2 \phi(r) = -\frac{qz_b c_b^{\infty} e^{-\frac{z_b q \phi(r)}{kT}}}{\epsilon} \quad (3-6)$$

Haciendo la sustitución $F = -qN_A$, donde N_A corresponde al número de Avo-

gado y $\frac{c_b^\infty}{N_A} = C_b^\infty$ es concentración molar, de la ecuación 3-6 se obtiene:

$$\vec{\nabla}^2 \phi(r) = \frac{z_b F C_b^\infty e^{\frac{z_b \phi(r)}{k N_A T}}}{N_A \epsilon} \quad (3-7)$$

Teniendo en cuenta que $k N_A = R$, donde R corresponde a la constante de gases, dado que la distribución de las partículas coloidales se pueden modelar como un gas, se tiene:

$$\vec{\nabla}^2 \phi(r) = \frac{z_b F C_b^\infty e^{\frac{z_b F \phi(r)}{RT}}}{\epsilon} \quad (3-8)$$

Con el fin de obtener una ecuación que involucre la geometría de la partícula, se hace necesario expresar la ecuación (3-8) en coordenadas cartesianas, cilíndricas y esféricas. En este caso si la fuente de potencial que es la carga tiene geometría definida, el potencial asociado a dicha distribución se supone de igual geometría.

- **Coordenadas cartesianas:**

$$\frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} = \frac{z_b F C_b^\infty e^{\frac{z_b F \phi(r)}{RT}}}{\epsilon} \quad (3-9)$$

donde r es la distancia a la superficie planar.

- **Coordenadas cilíndricas:**

$$\vec{\nabla}^2 \phi(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \left(r \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr}$$

Así, reemplazando en 3-8 se tiene:

$$\vec{\nabla}^2 \phi(r) = \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} = \frac{z_b F C_b^\infty e^{\frac{z_b F \phi(r)}{RT}}}{\epsilon} \quad (3-10)$$

- **Coordenadas esféricas:**

$$\vec{\nabla}^2 \phi(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{d^2 \phi}{dr^2} + 2r \frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr}$$

Reemplazando esta última expresión en 3-8 se tiene:

$$\vec{\nabla}^2 \phi(r) = \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} = \frac{z_b F C_b^\infty e^{\frac{z_b F \phi(r)}{RT}}}{\epsilon} \quad (3-11)$$

Observando las ecuaciones (3-9),(3-10) y (3-11) se puede ver que el coeficiente de $\frac{d\phi}{dr}$ varía en cada caso (0 en el caso de coordenadas cartesianas, $\frac{1}{r}$ en coordenadas cilíndricas y $\frac{2}{r}$ en coordenadas esféricas), y los demás términos mantienen la forma. Es así, que se puede escribir una sola ecuación que incluya los tres casos mencionados [16]:

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{\omega}{r} \frac{d\phi}{dr} = \frac{z_b F C_b^\infty e^{\frac{z_b F \phi(r)}{RT}}}{\epsilon} \quad (3-12)$$

donde $\omega = 0, 1, 2$ para simetrías plana, cilíndrica y esférica respectivamente. Siguiendo los cambios de variable propuestos en la literatura [16, 9], cuyo propósito es el de medir el potencial eléctrico desde la superficie de la partícula y no desde su centro geométrico, pues en nuestro estudio tratamos con partículas metálicas cuyo potencial en su interior es constante; adicionalmente evitamos el uso de una concentración molar en particular, que está incluida en el parámetro k de esta manera $ka_0 = a$, el cambio para el potencial eléctrico queda $x = \frac{F\phi}{RT}$, $t = kr - \theta ka_0 = kr - \theta a$ que representa la distancia a la superficie de la partícula, donde a es el radio de la superficie cilíndrica o esférica, $k^2 = \frac{2IF^2}{\epsilon RT}$ corresponde al parámetro de Debye-Hückel, $I = \frac{C_b^\infty z_b^2}{2}$ es la longitud iónica; $\theta = 0$ para una superficie plana y $\theta = 1$ para una superficie cilíndrica o esférica. El recíproco de k es llamado la longitud de Debye que corresponde al espesor de la doble capa.

Despejando la variable r y obteniendo las derivadas necesarias en (3-12)

$$r = \frac{t}{k} + ka_0 \quad (3-13)$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{k} \quad (3-14)$$

$$x = \frac{F\phi}{RT}, \frac{dx}{dr} = \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dr} \quad (3-15)$$

Así, reemplazando (3-14) y (3-15) en la expresión $\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dr} \frac{dr}{dt}$, se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dr} \frac{1}{k} \quad (3-16)$$

Haciendo uso de la regla de cadena para derivada de segundo orden:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2x}{dr^2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{dx}{dr} \frac{d^2r}{dt^2} \quad (3-17)$$

La última parte de (3-17) es cero como resultado de derivar nuevamente (3-15). Por lo tanto (3-17) se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{F}{RT} \frac{d^2\phi}{dr^2} \left(\frac{1}{k} \right)^2 = \frac{F}{k^2 RT} \frac{d^2\phi}{dr^2} \quad (3-18)$$

Reemplazando (3-15), (3-16) y (3-18) en (3-12), se obtiene:

$$\frac{k^2 RT}{F} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega}{\frac{t}{k} + \theta a_0} \frac{kRT}{F} \frac{dx}{dt} = \frac{z_b F C_b^\infty}{\epsilon} e^{\frac{bFRTx}{FRT}} \quad (3-19)$$

Multiplicando (3-19) por el factor $\frac{F}{k^2 RT}$ y simplificando se llega a la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega}{t + \theta k a_0} \frac{dx}{dt} = \frac{z_b F^2 C_b^\infty}{k^2 RT \epsilon} e^{bx} \quad (3-20)$$

Usando el parámetro de Debye – Hückel y la longitud iónica mencionada anteriormente se sigue que:

$$k^2 = \frac{2IF^2}{\epsilon RT} = \frac{2C_b^\infty z_b^2 F^2}{2\epsilon RT} = \frac{C_b^\infty z_b^2 F^2}{\epsilon RT} \quad (3-21)$$

Reemplazando (3-21) en (3-20):

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega}{t + \theta a} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{z_b} e^{z_b x} \quad (3-22)$$

Esta última ecuación (3-22) es la frecuentemente usada en la literatura para hacer análisis del potencial eléctrico generado por una partícula [9, 31].

Es de aclarar que si $\omega = 0, \theta = 0$; y si $\omega = 1$ o 2 escogemos $\theta = 1$ para efectos de simplificar el modelo.

3.2. Soluciones aproximadas potencial eléctrico

Ahora nos concentramos en el caso más simple, correspondiente a $\omega = 0$ y $\theta = 0$ en (3-22), sujeta a las siguientes condiciones:

$$\text{si } t = 0, x = x_s \quad (3-23)$$

$$\text{si } t \rightarrow \infty, x = 0 \quad (3-24)$$

Esto significa que en la superficie de la partícula hay un potencial eléctrico constante y lejos de la partícula el potencial se asume como cero. El segundo término del miembro izquierdo en (3-22) se hace cero, es así que la ecuación (3-22) que trabajamos queda de la siguiente manera:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{z_b} e^{z_b x} \quad (3-25)$$

Si $u = x'$, podemos expresar la ecuación (3-25) como:

$$x'' = \frac{du}{dt} = \frac{du}{dx} \frac{dx}{dt} = u \frac{du}{dx} \quad (3-26)$$

y dado que

$$u' = \frac{1}{z_b} e^{z_b x}$$

se obtiene la siguiente relación de (3-26) en (3-25):

$$u \frac{du}{dx} = \frac{1}{z_b} e^{z_b x} \quad (3-27)$$

Integrando (3-27), se tiene:

$$u = -\sqrt{\frac{2}{z_b^2} e^{z_b x} + c_1} \quad (3-28)$$

En la ecuación (3-28) se escogió el signo menos porque el potencial disminuye con la distancia.

A una distancia grande de la superficie de la partícula, el potencial tiende a ser cero. Como no hay variación del potencial a grandes distancias, $\frac{dx}{dt} = 0$, así la constante c_1 en la ecuación 3-28 es $-\frac{2}{z_b^2}$, integrando 3-28 se obtiene:

$$x = \frac{1}{z_b} \ln \left[\sec^2 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}t + k \right) \right] \quad (3-29)$$

Para obtener k , usamos la condición 3-23, así obtenemos x en función de t , para la superficie plana[16].

$$x = \frac{1}{z_b} \ln \left[\sec^2 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}t + \tan^{-1}(e^{z_b x_s} - 1)^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (3-30)$$

regresando a las variables originales ϕ y r , a partir de la superficie de la partícula

$$\phi = \frac{RT}{F} \frac{1}{z_b} \ln \left[\sec^2 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}kr + \tan^{-1}(e^{z_b \phi_s} - 1)^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (3-31)$$

Ahora, para $\omega = 2$, correspondiente a una superficie esférica, se hace un cambio de variable para la ecuación (3-22) como lo hacen en el artículo [16], donde u se hace igual a $[1+(t/a)]x$, así la ecuación (3-22) se puede reescribir en términos de la nueva variable. Obteniendo la primera y segunda derivada de u con respecto a t , se tiene:

$$\frac{du}{dt} = \frac{x}{a} + \left(1 + \frac{t}{a}\right) \frac{dx}{dt} \quad (3-32)$$

$$\frac{d^2u}{dt^2} = \frac{2}{a} \frac{dx}{dt} + \left(1 + \frac{t}{a}\right) \frac{d^2x}{dt^2} \quad (3-33)$$

Despejando $\frac{dx}{dt}$, $\frac{d^2x}{dt^2}$ en las ecuaciones (3-32) y (3-33) y reemplazando en la ecuación (3-22), (donde se hace $\theta = 1$), obtenemos

$$\frac{d^2u}{dt^2} - 2 \frac{dx}{dt} \left(\frac{1}{a+t} \right) + \frac{2x}{a(a+t)} + \frac{\omega}{(t+a)} \frac{dx}{dt} - \frac{\omega x}{a(t+a)} = \frac{\left(1 + \frac{t}{a}\right) e^{\frac{z_b x}{1+\frac{t}{a}}}}{z_b} \quad (3-34)$$

Si $\omega = 2$ en la ecuación (3-22), es decir si se usa coordenadas esféricas, se puede

simplificar (3-34) de manera que se obtiene:

$$\frac{d^2u}{dt^2} = \frac{\left(1 + \frac{t}{a}\right) e^{\left(\frac{z_b u}{1 + \frac{t}{a}}\right)}}{z_b} \quad (3-35)$$

Si la distancia t a la superficie esférica es muy inferior al radio a , entonces $\frac{t}{a} \rightarrow 0$, es decir en una región cercana a la superficie de la partícula coloidal, así la ecuación (3-35) se puede simplificar en:

$$\frac{d^2u}{dt^2} = \frac{e^{z_b u}}{z_b} \quad (3-36)$$

La ecuación (3-36) tiene la misma forma que la ecuación (3-25), así u en términos de t , siguiendo el mismo procedimiento tenemos:

$$u = \frac{1}{z_b} \ln \left[\sec^2 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} t + \tan^{-1}(e^{z_b x_s} - 1)^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (3-37)$$

sujeta a las condiciones de frontera

$$u = u_s, t = 0 \quad (3-38)$$

$$u = 0, t \rightarrow \infty \quad (3-39)$$

Regresando a la variable original x en términos de t , obtenemos:

$$x_{\text{esférico}} = \left(\frac{1}{1 + \frac{t}{a}} \right) \ln \left(\sec^2 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} t + \tan^{-1}(e^{z_b x_s} - 1)^{\frac{1}{2}} \right) \right) \quad (3-40)$$

y regresando a las variables originales ϕ y r , tenemos

$$\phi_{\text{esférico}} = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{1 + \frac{kr}{a}} \right) \ln \left(\sec^2 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} kr + \tan^{-1}(e^{z_b \phi_s} - 1)^{\frac{1}{2}} \right) \right) \quad (3-41)$$

En el artículo [16] para tratar el caso cuando $\omega = 1$ (superficie cilíndrica), definen una nueva variable v como aparece en (3-42), propuesto de esta manera para llevar la ecuación (3-22) con este valor de ω a la forma (3-25) y resuelven

de manera análoga al procedimiento seguido para $\omega = 2$ y se obtiene la solución tal y como aparece en (3-44). Así, haciendo

$$v = \frac{x}{K_0\left(a\left(1 + \frac{t}{a}\right)\right) e^{a\left(1 + \frac{t}{a}\right)}} \quad (3-42)$$

obtenemos

$$x_{\text{cilíndrico}} = \frac{K_0\left[a\left(1 + \frac{t}{a}\right)\right]}{K_0(a)} \frac{e^t}{z_b} \ln\left(\sec^2\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}t + \tan^{-1}(e^{z_b x_s} - 1)^{\frac{1}{2}}\right)\right) \quad (3-43)$$

donde K_0 es la función de Bessel modificada de segunda clase y orden cero. Aunque K_0 es una función, hemos usado una constante para representarla, aunque siguiendo la notación usada en la literatura para estos estudios.

Regresando a las variables originales ϕ y r

$$\phi_{\text{cilíndrico}} = \frac{RT}{F} \frac{K_0\left[a\left(1 + \frac{kr}{a}\right)\right]}{K_0(a)} \frac{e^{kr}}{z_b} \ln\left(\sec^2\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}kr + \tan^{-1}(e^{z_b \phi_s} - 1)^{\frac{1}{2}}\right)\right) \quad (3-44)$$

En las Figuras **3-3** y **3-4**, con los parámetros definidos en la gráfica, se puede observar que el medio dispersante influye de manera importante en el potencial eléctrico, esto es, el potencial eléctrico tiene un efecto a mayor distancia para las curvas con permitividad relativa de 32,7 comparada con las curvas con una permitividad de 2,27. Esto se da por hecho de que en la ecuación de Poisson-Boltzmann se tomó como carga fuente la proporcionada por la fase dispersante y se despreció la influencia de partículas coloidales vecinas.

En las Figuras **3-5**, **3-6** y **3-7** se observa el comportamiento del potencial eléctrico escalado (es decir, con el cambio de variable realizado), con cambios en el radio de la partícula; la caída del potencial coincide con los reportes encontrados en la literatura [15]. La ventaja de trabajar el potencial eléctrico escalado consiste en que el comportamiento no tiene dependencia de la constante dieléctrica del medio, sino que se observa la forma del potencial. Por los

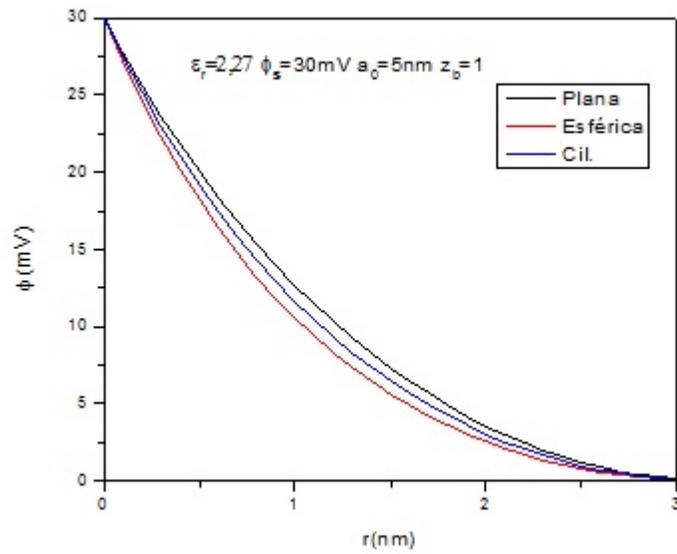


Figura 3-3.: Potencial eléctrico ϕ en función de la distancia r

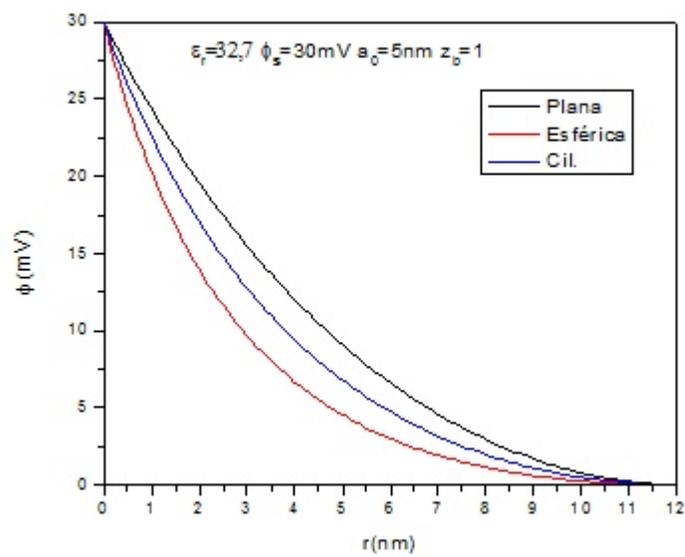


Figura 3-4.: Potencial eléctrico ϕ en función de la distancia r

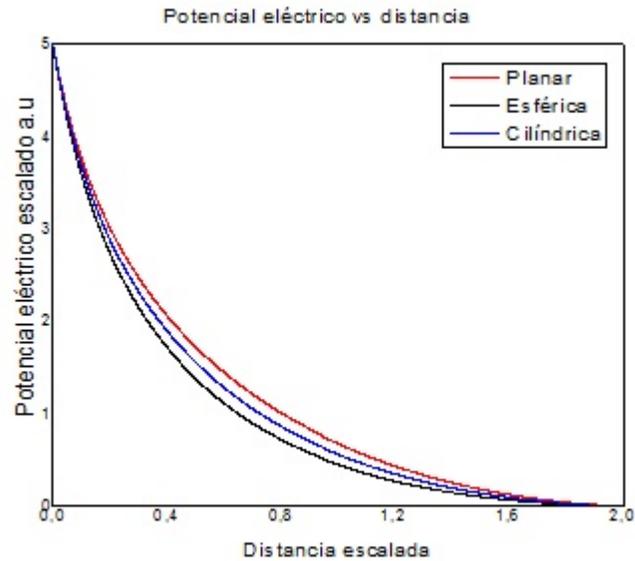


Figura 3-5.: Variación espacial del potencial eléctrico y para superficies planas, cilíndricas y esféricas, donde $x_s = 5,0$, $z_b = 1$ y $a = 2$ (para cilíndrica y esférica).

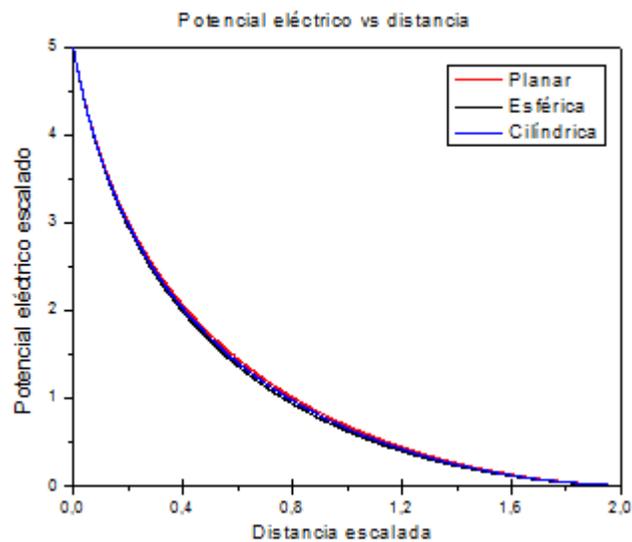


Figura 3-6.: Variación espacial del potencial eléctrico y para superficies planas, cilíndricas y esféricas, donde $x_s = 5,0$, $z_b = 1$ y $a = 10$ (para cilíndrica y esférica).

cambios de variable hechos, el potencial escalado y y la distancia escalada x son adimensionales.

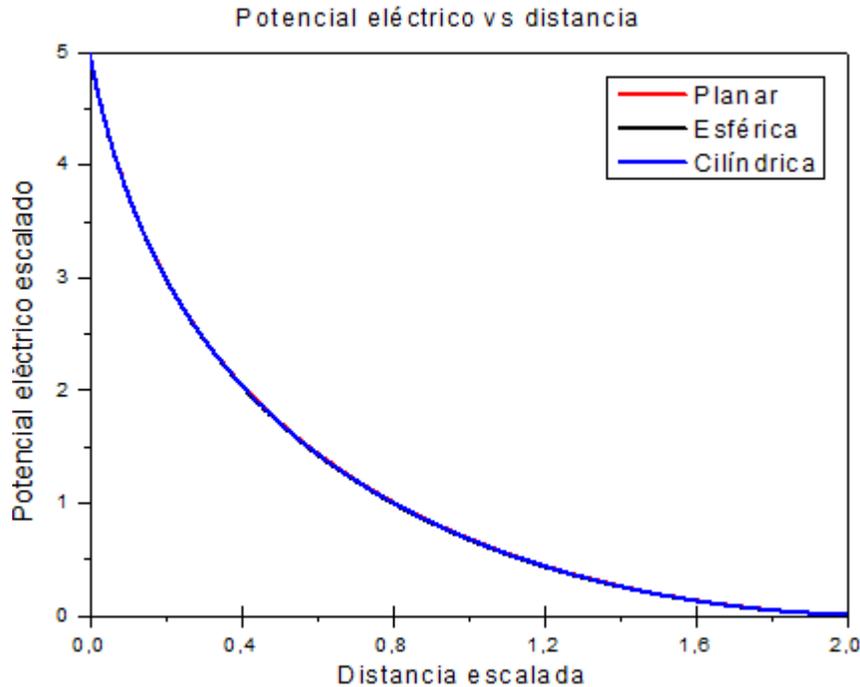


Figura 3-7.: Variación espacial del potencial eléctrico y para superficies planas, cilíndricas y esféricas, donde $x_s = 5,0$, $z_b = 1$ y $a = 100$ (para cilíndrica y esférica).

En la Figura 3-8, se muestra el campo eléctrico \vec{E} para $x_s = 5,0$, $z_b = 1$ y $a = 2$ (superficies cilíndrica y esférica). Los cálculos se realizaron mediante la derivada del potencial eléctrico, usando las expresiones de aproximación (ecuaciones 3-30, 3-40 y 3-44). Hemos usado los datos correspondientes a la Figura 3-5 debido a que se pueden apreciar los comportamientos del potencial en las diferentes geometrías, en contraste con las Figuras 3-6 y 3-7 donde la diferencia entre los potenciales es muy pequeña.

Antes de $t = 0,4$ se evidencia un campo eléctrico menor para la superficie plana, esto debido a que el potencial para la superficie esférica decae más rápidamente; en el intervalo de 0,4 a 0,6 el cambio del potencial en el espacio (campo eléctrico) se hace mayor para la superficie plana lo cual es una influencia de los iones presentes en el medio cuya concentración varía con la distancia a la superficie de la molécula.

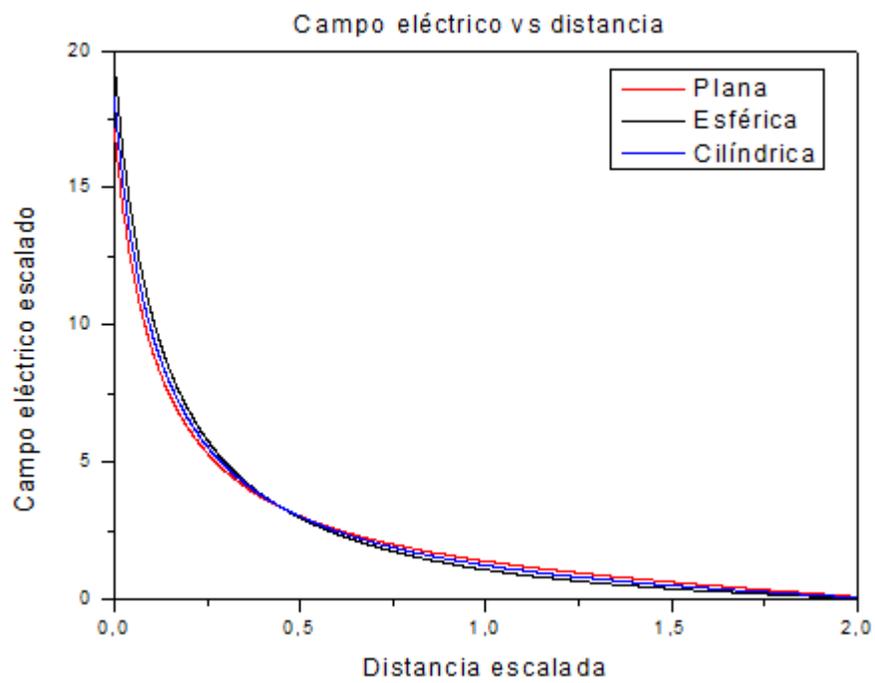


Figura 3-8.: Campo eléctrico escalado para superficies planas, cilíndricas y esféricas, donde $x_s = 5,0$, $z_b = 1$ y $a = 2$ (para cilíndrica y esférica).

3.3. Análisis y conclusiones

La deducción paso a paso de la ecuación de Poisson-Boltzmann permite comprender el origen de la ecuación diferencial resultante 3-25. El potencial eléctrico de mayor a menor, generado por las diferentes geometrías es: superficie plana, cilíndrica y esférica, en el caso de que la distancia a la superficie sea pequeña comparada con el radio. Como es de esperarse, el potencial a distancias grandes de la superficie, comparadas con el radio, no evidencia una diferencia apreciable entre una y otra, lo que es resultado de la aproximación realizada para las superficies cilíndrica y esférica, ello debido a que la geometría de carga a grandes distancia es puntual, esto tiene aplicaciones importantes debido a que el campo eléctrico generado en superficies con curvaturas acentuadas es mayor, posibilitando el empleo de técnicas como Raman amplificado vía efectos plasmónicos. El campo eléctrico cerca a la superficie de las partículas mantiene un comportamiento esperado, que consiste en una caída del potencial más rápida para la superficie esférica; alejándose de las superficies, los iones del medio provocan que el campo eléctrico para la superficie plana sea mayor.

4. Existencia y unicidad de soluciones de la ecuación de Poisson-Boltzmann

Garantizar que a una distancia determinada de una partícula coloidal solamente exista un valor para el potencial eléctrico es indispensable, ya que no pueden haber dos o más valores en el mismo punto. En este capítulo se aborda el problema de la existencia y unicidad del potencial que se genera alrededor de la partícula, a una distancia determinada de ella, para ello usaremos el principio de contracción de Banach o Teorema del punto fijo de Banach, que tiene la interesante consecuencia de que los puntos fijos son solución del problema [4].

4.1. Deducción de operador sobre el potencial eléctrico

Consideramos la ecuación diferencial ordinaria de segundo orden no lineal y no autónoma

$$x'' + \frac{\omega}{t + \theta a} x' = \frac{e^{z_b x}}{z_b} \quad (4-1)$$

Sujeta a las condiciones

$$x'(0) = c > 0 \quad (4-2)$$

$$x(0) = x_s < 0 \quad (4-3)$$

donde $\omega \in \{0, 1, 2\}$; $\theta \in \{0, 1\}$; $a > 0$; $z_b \in \mathbb{Z}^+$ y $t \in [0, \hat{s}]$, en donde \hat{s} está por definirse.

Como se especificó en el capítulo anterior, las cooderandas cartesianas, cilíndricas y esféricas corresponden a valores de ω de 0, 1 y 2 respectivamente, así como el valor de $\theta = 0$ corresponde a una simetría plana y $\theta = 1$ a una simetría cilíndrica o esférica, es decir si $\theta = 0$ entonces $\omega = 0$ y si $\theta = 1$ entonces ω puede tomar únicamente los valores 1 o 2.

Teorema 4.1. $x(t)$ es una solución a (4-1) sujeta a las condiciones (4-2) y (4-3) si y solo si

$$x(t) = x_s + \int_0^t G(r, x(r))dr, \quad \forall t \in [0, \hat{s}], \tag{4-4}$$

con

$$G(r, x(r)) = \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \left[k + \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega e^{z_b x(s)}}{z_b} ds \right] \tag{4-5}$$

Demostración. (\Rightarrow) Supongamos primero que $x(t)$ es una solución a (4-1), (4-2), (4-3). Multiplicando por el factor integrante:

$$e^{\int \frac{\omega}{t+\theta a} dt} = e^{\ln(t+\theta a)} = e^{\ln(t+\theta a)^\omega} = (t + \theta a)^\omega$$

obtenemos:

$$\begin{aligned} ((t + \theta a)^\omega x')' &= \omega(t + \theta a)^{\omega-1} x' + (t + \theta a)^\omega x'' \\ &= \frac{\omega(t + \theta a)^\omega}{(t + \theta a)} x' + (t + \theta a)^\omega x'' \\ &= (t + \theta a)^\omega \left[\frac{\omega}{t + \theta a} x' + x'' \right] \\ &= \frac{(t + \theta a)^\omega e^{z_b x}}{z_b}. \end{aligned} \tag{4-6}$$

Como $(s + \theta a)^\omega e^{z_b x(s)}$ es continua en $[0, \hat{s}]$, podemos usar el Teorema Fundamental del Cálculo y obtenemos:

$$(r + \theta a)^\omega x'(r) - (\theta a)^\omega x'(0) = \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega e^{z_b x(s)}}{z_b} ds, \forall r \in [0, \hat{s}], \tag{4-7}$$

y definiendo $k := (\theta a)^\omega c$ obtenemos:

$$(r + \theta a)^\omega x'(r) = k + \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega e^{z_b x(s)}}{z_b} ds, \forall r \in [0, \hat{s}] \quad (4-8)$$

$$x'(r) = \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \left[k + \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega e^{z_b x(s)}}{z_b} ds \right], \forall r \in [0, \hat{s}]. \quad (4-9)$$

Ahora, si $\theta = 0$ entonces $\omega = 0$ así que la expresión de la derecha en (4-9) sería continua en $r = 0$. Cuando $\theta = 1$ y $r \rightarrow 0^+$, $r + \theta a$ no se hace cero pues $a > 0$. De esta manera, la expresión de la derecha en (4-9) es continua en el intervalo de interés, por lo que podemos usar nuevamente el Teorema Fundamental del Cálculo y obtenemos:

$$\begin{aligned} x(t) - x(0) &= \int_0^t \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \left[k + \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega e^{z_b x(s)}}{z_b} ds \right] dr \\ x(t) &= x_s + \int_0^t \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \left[k + \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega e^{z_b x(s)}}{z_b} ds \right] dr \end{aligned} \quad (4-10)$$

que es justamente lo que queríamos probar en esta dirección.

(\Leftarrow) Se deduce fácilmente como consecuencia inmediata de la derivabilidad de G y el Teorema Fundamental del Cálculo aplicado dos veces. Es de notar que $(r + \theta a)^\omega$ nunca es cero pues si $\omega = 0$ ya esta cantidad es 1 y si $\omega \neq 0$ θ no puede ser 0, por lo que $r + \theta a \geq \theta a > 0$

□

Con el teorema siguiente, vamos a definir \hat{s} para (4-1).

Teorema 4.2. Sea $F(t) := x_s + \int_0^t \tilde{G}(r) dr$ para $t \geq 0$ donde:

$$\tilde{G}(r) = \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \left[k + \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega}{z_b} ds \right]. \quad (4-11)$$

Entonces

1. $\tilde{G}(r) > 0, \forall r \geq 0$
2. $F(0) = x_s < 0$
3. $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = +\infty$
4. F es estrictamente creciente, derivable con

$$F'(t) = \begin{cases} \tilde{G}(t), & \text{para } t > 0 \\ 0, & \text{para } t = 0. \end{cases}$$

5. Existe un único $\hat{s} > 0$ tal que $F(\hat{s}) = 0$

Demostración. 1. Ningún término en \tilde{G} es negativo, así $\tilde{G} > 0, \forall r \geq 0$

2. Si $t = 0$ es claro que la integral en la expresión de F es cero, así que $F(0) = x_s < 0$
3. Para $\tilde{G}(r)$ se tiene que

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} \tilde{G}(r) = +\infty$$

pues si $\omega = 0$ entonces

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} \tilde{G}(r) = \lim_{r \rightarrow +\infty} \left(k + \int_0^r \frac{1}{z_b} ds \right) = \lim_{r \rightarrow +\infty} \left(k + \frac{r}{z_b} \right) = +\infty,$$

pues $z_b > 0$ y si $\omega \neq 0$, usando la regla de L'Hôpital obtenemos:

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow +\infty} \tilde{G}(r) &= \lim_{r \rightarrow +\infty} \frac{k + \frac{1}{z_b} \int_0^r (s + \theta a)^\omega ds}{(r + \theta a)^\omega} \\ &= \lim_{r \rightarrow +\infty} \frac{\frac{1}{z_b} \int_0^r (s + \theta a)^\omega ds}{(r + \theta a)^\omega} \\ &= \lim_{r \rightarrow +\infty} \frac{(r + \theta a)^\omega}{z_b \omega (r + \theta a)^{\omega-1}} \\ &= \lim_{r \rightarrow +\infty} \frac{1}{z_b \omega} (r + \theta a) \\ &= +\infty \end{aligned} \tag{4-12}$$

pues $z_b, \omega > 0$, por lo cual $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = +\infty$

4. Se observa en (4-11) que $\tilde{G}(r)$ es continua por tratarse de suma de funciones continuas y el denominador no se hace 0, de manera que podemos usar el Teorema Fundamental del Cálculo para hallar F' que será dada por

$$F' = \begin{cases} \tilde{G}(t), & \text{para } t > 0 \\ 0, & \text{para } t = 0. \end{cases}$$

Así $F'(t)$ existe y al ser $\tilde{G} > 0$ encontramos que F es estrictamente creciente en su dominio.

5. Aplicamos el Teorema del Valor Intermedio para la función $F(t)$, que es continua en $[0, +\infty)$ como consecuencia de su derivabilidad. Como $F(0) < 0$ y $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = +\infty$, necesariamente tiene que haber un $\hat{s} > 0$ para el cual $F(\hat{s}) = 0$.

□

Sea $\hat{C} = \left\{ x : [0, \hat{s}] \rightarrow [x_s, 0]; x \text{ es una función continua en su dominio} \right\}$, con \hat{s} como en el Teorema 4.2. Definimos el operador

$$\begin{aligned} T : \hat{C} &\rightarrow \hat{C} \\ x &\mapsto Tx : [0, \hat{s}] \rightarrow [x_s, 0] \\ t &\mapsto x_s + \int_0^t G(r, x(r)) dr, \end{aligned} \tag{4-13}$$

con G dado por (4-5).

En virtud del Teorema 4.1, mostrar la existencia de una solución de (4-1), (4-2), (4-3) es equivalente a encontrar un punto fijo de T .

Teorema 4.3. T está bien definida, es decir, para $x \in \hat{C}$ y $t \in [0, \hat{s}]$, es cierto que $x_s \leq (Tx)(t) \leq 0$

Demostración. Sea $x \in \hat{C}$. Por ser $z_b, k > 0$ y $x_s \leq 0, \forall s \in [0, \hat{s}]$, se tiene que $e^{z_b x(s)} \leq 1, \forall s \in [0, \hat{s}]$ por lo que obtenemos:

$$\int_0^t \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \left[k + \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega e^{z_b x(s)}}{z_b} ds \right] dr \leq \int_0^t \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \left[k + \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega}{z_b} ds \right] dr \quad (4-14)$$

Ahora, teniendo en cuenta que $0 \leq t \leq \hat{s}$ y sumando x_s en la desigualdad anterior,

$$\begin{aligned} (Tx)(t) &= x_s + \int_0^t \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \left[k + \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega e^{z_b x(s)}}{z_b} ds \right] \\ &\leq x_s + \int_0^t \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \left[k + \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega}{z_b} ds \right] dr \\ &= x_s + \int_0^t \tilde{G}(r) dr \\ &\leq x_s + \int_0^{\hat{s}} \tilde{G}(r) dr = \\ &= F(\hat{s}) = 0, \forall t \in [0, \hat{s}], \text{ por el Teorema 4.2.} \end{aligned}$$

Así $(Tx)(t) \leq 0, \forall t \in [0, \hat{s}]$. Por otro lado, $Tx(t) \geq x_s, \forall t \in [0, \hat{s}]$ por ser $\int_0^{\hat{s}} \tilde{G}(r, x(r)) dr \geq 0$, por ser $\tilde{G} > 0$. Todo esto garantiza que $(Tx)(t) \in [x_s, 0], \forall t \in [0, \hat{s}]$. □

4.2. Existencia y unicidad

El conjunto \hat{C} lo dotamos de la siguiente norma

$$\|f\|_{\hat{C}} = \sup_{s \in [0, \hat{s}]} \left\{ e^{-2Ls} |f(s)| \right\}, \quad (4-15)$$

la cual es una modificación de la norma usual $\|\cdot\|_\infty$

Teorema 4.4. $\|\cdot\|_{\hat{C}}$ y $\|\cdot\|_\infty$ son normas equivalentes en \hat{C} , es decir, existen $\alpha, \beta > 0$ tales que

$$\alpha \|f\|_\infty \leq \|f\|_{\hat{C}} \leq \beta \|f\|_\infty, \forall f \in \hat{C} \quad (4-16)$$

Demostración. Sean $\alpha = e^{-2L\hat{s}}$ y $\beta = 1$ entonces

$$e^{-2L\hat{s}} \leq e^{-2Lt} \leq 1, \quad \forall t \in [0, \hat{s}] \quad (4-17)$$

$$e^{-2L\hat{s}}|f(t)| \leq e^{-2Lt}|f(t)| \leq |f(t)|, \quad \forall t \in [0, \hat{s}] \quad (4-18)$$

$$e^{-2L\hat{s}} \sup_{t \in [0, \hat{s}]} \left\{ |f(t)| \right\} \leq \sup_{t \in [0, \hat{s}]} \left\{ e^{-2Lt}|f(t)| \right\} \leq \sup_{t \in [0, \hat{s}]} \left\{ |f(t)| \right\}, \quad (4-19)$$

lo que significa que

$$\alpha \|f\|_{\infty} \leq \|f\|_{\hat{C}} \leq \beta \|f\|_{\infty} \quad (4-20)$$

□

En virtud de que el espacio de todas las funciones continuas $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ definidas sobre un intervalo compacto $[a, b]$ es un espacio de Banach con la norma $\|f\|_{\infty} = \sup_{t \in [a, b]} \{|f(t)|\}$, y al ser $\|\cdot\|_{\infty}$ y $\|\cdot\|_{\hat{C}}$ equivalentes, $(\hat{C}, \|\cdot\|_{\hat{C}})$ es un espacio de Banach, pues $(\hat{C}, \|\cdot\|_{\infty})$ lo es.

Teorema 4.5. G definida por (4-5) cumple con la condición

$$|G(r, f(r)) - G(r, g(r))| \leq L e^{2Lr} \|f - g\|_{\hat{C}}, \quad \forall r \in [0, \hat{s}], \quad (4-21)$$

con

$$L := \frac{1}{(\theta a)^{\omega}} \int_0^{\hat{s}} (s + \theta a)^{\omega} ds, \quad (4-22)$$

que es una constante positiva.

Demostración. Sea L dado por 4-22.

Para $f, g \in \hat{C}$ y $r \in [0, \hat{s}]$

$$|G(r, f(r)) - G(r, g(r))| = \left| \frac{1}{(r + \theta a)^{\omega}} \int_0^r \frac{(s + \theta a)^{\omega}}{z_b} [e^{z_b f(s)} - e^{z_b g(s)}] ds \right| \quad (4-23)$$

Pero por el Teorema del Valor Medio $e^{z_b f(s)} - e^{z_b g(s)} = e^{\xi(f, g)} [z_b f(s) - z_b g(s)]$ para algún $\xi(f, g)$ entre $z_b f(s)$ y $z_b g(s)$, que son siempre menor o igual a cero,

por lo que

$$\begin{aligned} |e^{z_b f(s)} - e^{z_b g(s)}| &= e^{\xi(f,g)} z_b |f(s) - g(s)| \\ &\leq z_b |f(s) - g(s)|, \forall s \in [0, \hat{s}] \end{aligned}$$

Así,

$$|G(r, f(r)) - G(r, g(r))| \leq \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \int_0^r \frac{(s + \theta a)^\omega}{z_b} z_b |f(s) - g(s)| ds \quad (4-24)$$

$$= \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \int_0^r (s + \theta a)^\omega e^{2Ls} e^{-2Ls} |f(s) - g(s)| ds. \quad (4-25)$$

Ahora, como todos los términos del integrando son no negativos y $e^{-2Ls} |f(s) - g(s)| \leq \|f - g\|_{\hat{C}}, \forall s \in [0, \hat{s}]$ y $e^{2Ls} \leq e^{2Lr} \forall s \in [0, r]$, entonces

$$|G(r, f(r)) - G(r, g(r))| \leq \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \int_0^r (s + \theta a)^\omega e^{2Ls} \|f - g\|_{\hat{C}} ds \quad (4-26)$$

$$\leq \frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \int_0^r (s + \theta a)^\omega e^{2Lr} \|f - g\|_{\hat{C}} ds \quad (4-27)$$

$$= \left[\frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \int_0^r (s + \theta a)^\omega ds \right] e^{2Lr} \|f - g\|_{\hat{C}} \quad (4-28)$$

pero

$$\int_0^r (s + \theta a)^\omega ds \leq \int_0^{\hat{s}} (s + \theta a)^\omega ds \forall r \in [0, \hat{s}] \quad (4-29)$$

y

$$\frac{1}{(r + \theta a)^\omega} \leq \frac{1}{(\theta a)^\omega}, \forall r \in [0, \hat{s}] \quad (4-30)$$

Luego

$$|G(r, f(r)) - G(r, g(r))| \leq \left[\frac{1}{(\theta a)^\omega} \int_0^{\hat{s}} (s + \theta a)^\omega ds \right] e^{2Lr} \|f - g\|_{\hat{C}} \quad (4-31)$$

$$= L e^{2Lr} \|f - g\|_{\hat{C}} \quad (4-32)$$

□

A continuación, probaremos que T tiene un único punto fijo usando el Teorema del Punto Fijo de Banach.

Teorema 4.6. T es una aplicación contractiva sobre \hat{C} dotado con la norma $\|\cdot\|_{\hat{C}}$.

Demostración. Sean $f, g \in \hat{C}$. Entonces

$$\|Tf - Tg\|_{\hat{C}} = \sup_{s \in [0, \hat{s}]} \left\{ e^{-2Ls} |(Tf)(s) - (Tg)(s)| \right\}, \quad (4-33)$$

por lo que si $s_0 \in [0, \hat{s}]$ entonces

$$e^{-2Ls_0} |(Tf)(s_0) - (Tg)(s_0)| \quad (4-34)$$

$$= e^{-2Ls_0} \left| \int_0^{s_0} G(r, f(r)) dr - \int_0^{s_0} G(r, g(r)) dr \right| \quad (4-35)$$

$$\leq e^{-2Ls_0} \int_0^{s_0} |G(r, f(r)) - G(r, g(r))| dr \quad (4-36)$$

$$\leq e^{-2Ls_0} \int_0^{s_0} L e^{2Lr} \|f - g\|_{\hat{C}} dr \text{ por el Teorema 4.5} \quad (4-37)$$

$$= e^{-2Ls_0} L \|f - g\|_{\hat{C}} \int_0^{s_0} e^{2Lr} dr \quad (4-38)$$

$$= e^{-2Ls_0} L \|f - g\|_{\hat{C}} \frac{1}{2L} (e^{2Ls_0} - 1) \quad (4-39)$$

$$= \frac{1}{2} \|f - g\|_{\hat{C}} (1 - e^{-2Ls_0}) \quad (4-40)$$

$$\leq \frac{1}{2} \|f - g\|_{\hat{C}}. \quad (4-41)$$

Así, tomando el supremo a amabos lados tenemos que

$$\|Tf - Tg\|_{\hat{C}} \leq \frac{1}{2} \|f - g\|_{\hat{C}}, \quad \forall f, g \in \hat{C}, \quad (4-42)$$

lo que demuestra que T es una contracción.

□

De esta manera se cumple la hipótesis del Teorema del Punto Fijo de Banach, lo que nos permite concluir que T tiene un único punto fijo en \hat{C} , que corresponde a la única solución de (4-1), (4-2), (4-3) quedando probada la existencia y la unicidad de soluciones de nuestro problema de interés.

4.3. Conclusiones

Se ha obtenido la comprobación de la existencia y unicidad de los potenciales con simetría plana, cilíndrica y esférica, de las respectivas soluciones de la ecuación de Poisson-Boltzmann. Esto garantiza la definición del potencial y del campo eléctrico en cada punto del espacio donde el potencial tiene alcance.

5. Estabilidad de soluciones

El desarrollo de una función de Lyapunov es una herramienta muy útil para establecer estabilidad de soluciones de ecuaciones diferenciales ordinarias. Uno de los métodos más efectivos para establecer la estabilidad de soluciones, es el método directo de Lyapunov [7]. Estos resultados se basan en los desarrollos encontrados en la literatura para este tipo de ecuaciones [1].

5.1. Propiedades cualitativas

Definiciones Básicas [21, 18]:

Dado el sistema de ecuaciones diferenciales

$$\dot{\vec{X}} = f(t, \vec{X})$$

donde \vec{X} es un n -vector y $f(t, \vec{X})$ es una función n -vector definida sobre la región $I \times \mathbb{R}$ (donde I es un intervalo) y continua en (t_0, x_0) tal que para cada (t_0, x_0) hay una solución $\vec{X}(t, t_0, x_0)$ que satisface $\vec{X}(t_0, t_0, x_0)$

Definición. (Estabilidad de Lyapunov) Sea $\vec{X}^*(t)$ un vector solución real o complejo de un sistema n -dimensional $\dot{\vec{X}} = f(t, \vec{X})$ entonces:

- \vec{X}^* es estable en el sentido de Lyapunov para $t \geq t_0$ si y solo si, para cada valor $\epsilon > 0$, corresponde un valor $\delta > 0$ (donde δ puede depender solamente de ϵ y t_0) tal que

$$\|\vec{X}(t_0) - \vec{X}^*\| < \delta \implies \|\vec{X}(t) - \vec{X}^*(t)\| < \epsilon$$

para toda $t \geq t_0$, donde $\vec{X}(t)$ corresponde a alguna solución vecina.

- De otra manera la solución $\vec{X}^*(t)$ es inestable.

Definición. (Estabilidad uniforme) Si una solución es estable para $t \geq t_0$ y la δ de la definición anterior es independiente de t_0 , la solución es uniformemente estable en $t \geq t_0$.

Definición. (Estabilidad asintótica) Sea \vec{X}^* una solución estable (o uniformemente estable) para $t \geq t_0$. Si adicionalmente existe $\eta(t_0) > 0$ tal que

$$\|\vec{X}(t_0) - \vec{X}^*(t_0)\| < \eta \implies \lim_{t \rightarrow \infty} \|\vec{X}(t) - \vec{X}^*(t)\| = 0$$

entonces se dice que la solución es asintóticamente estable (o uniformemente asintóticamente estable)

Definición. Una función de Lyapunov V definida como $V : I \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, es una función de variables reales \vec{X} ($\vec{X} \in \mathbb{R}^n$), t con las condiciones $t \geq T$ y $|x_i| < H$. T y H son constantes reales, donde T puede ser tan grande como se desee y H tan pequeña como se desee pero no cero, con las siguiente propiedades:

- Continuidad: $V(t, \vec{X})$ es continua y $V(t, 0) = 0$.
- $V(t, \vec{X})$ es definida positiva.
- $\dot{V} = \frac{\partial V}{\partial x_1} \dot{x}_1 + \frac{\partial V}{\partial x_2} \dot{x}_2 + \dots + \frac{\partial V}{\partial x_n} \dot{x}_n + \frac{\partial V}{\partial t}$, es definida negativa.

Consideremos la ecuación no lineal de segundo orden no autónoma

$$\ddot{x} + \frac{\omega}{t + \theta a} \dot{x} = \frac{1}{z_b} e^{z_b x} \text{ con } \omega \neq 0, \quad \frac{e^{z_b x}}{z_b} \leq \frac{1}{z_b} \quad (5-1)$$

tenemos el sistema equivalente

$$\begin{aligned} \dot{x} &= y \\ \dot{y} &= -\frac{\omega}{t + \theta a} y + \frac{1}{z_b} e^{z_b x} \end{aligned} \quad (5-2)$$

donde $x \in [u_s, 0]$, $z_b > 0$ por tratarse de un metal.

5.2. Obtención de una función de Lyapunov para el sistema 5-2

Una de las grandes dificultades que se tienen para usar la teoría de Lyapunov es la obtención de las funciones de Lyapunov, es tal, que se considera un arte su obtención en muchos casos. En este trabajo suponemos una función de Lyapunov de forma cuadrática, siguiendo el artículo [1]. Es decir, supondremos que $2V = Ax^2 + By^2 + 2Cxy$. Entonces

$$\dot{V} = Ax\dot{x} + By\dot{y} + C\dot{x}y + Cx\dot{y}$$

$$\dot{V} = Axy + By\dot{y} + Cy^2 + Cx\dot{y}$$

$$\dot{V} = Axy + By\left(-\frac{\omega}{t+\theta a}y + \frac{1}{z_b}e^{z_b x}\right) + Cy^2 + Cx\left(-\frac{\omega}{t+\theta a}y + \frac{1}{z_b}e^{z_b x}\right)$$

$$\dot{V} = -\left(\frac{B\omega}{t+\theta a} - C\right)y^2 - \left(\frac{C\omega}{t+\theta a} - A\right)xy + (Cx + By)\frac{1}{z_b}e^{z_b x}$$

Para lograr que \dot{V} sea definida negativa, el coeficiente del producto xy se hace cero y el coeficiente de y^2 se hace igual a una constante $-\delta > 0$, esto es

$$\frac{B\omega}{t+\theta a} - C = \delta$$

$$\frac{C\omega}{t+\theta a} - A = 0$$

Hagamos adicionalmente $C = 1$ y resolviendo el sistema tenemos

$$\frac{B\omega}{t+\theta a} - 1 = \delta \quad B = \frac{(t+\theta a)(\delta+1)}{\omega}$$

$$\frac{\omega}{t+\theta a} - A = 0 \quad A = \frac{\omega}{t+\theta a}$$

sustituyendo los valores de A y B nos da

$$V = \frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{t+\theta a}x^2 + \frac{(t+\theta a)(\delta+1)}{\omega}y^2 + 2xy\right) \quad (5-3)$$

$$V = \frac{(t+\theta a)}{2\omega}\left(\frac{\omega^2}{(t+\theta a)^2}x^2 + (\delta+1)y^2 + \frac{2\omega}{t+\theta a}xy\right)$$

donde $\delta > 0$.

La función de Lyapunov V constituye la principal herramienta para la obtención de resultados sobre estabilidad de soluciones.

Sea $t \in [0, \hat{s}]$, $x \in [x_s, 0]$. Supondremos que $2\delta\omega > \delta + 1$.

Los resultados principales en relación con la estabilidad del sistema (5-2), corresponden a los dos siguientes teoremas:

Teorema 5.1. [1] Suponiendo que se cumplen las condiciones mencionadas, entonces la solución homogénea (sin el término $\frac{e^{z_b x}}{z_b}$) es globalmente asintóticamente estable.

Teorema 5.2. [1] Suponiendo que se cumplen las mismas condiciones entonces existe $\delta > 0$ tal que cada solución del sistema (5-2) satisface

$$x^2(t) + \dot{x}^2(t) \leq e^{-\sigma t} \left(Q_1 + Q_2 \int_{t_0}^t \frac{e^{z_b x}}{z_b} d\tau \right)^2$$

para toda $t \geq t_0$, donde Q_1 y Q_2 son constantes.

Para demostrarlos, establecemos los siguientes lemas, siguiendo el artículo [1].

Lema 5.1. Usando la hipótesis del Teorema 5.1, existen constantes positivas λ_i tales que

$$\lambda_1(x^2 + y^2) \leq V(t; x, y) \leq \lambda_2(x^2 + y^2)$$

Demostración. Claramente $V(t; 0, 0) = 0$, usamos la desigualdad $|xy| \leq \frac{1}{2}(x^2 + y^2)$ que para nuestro caso de estudio se cumple que $|xy| = -xy$ por ser x (potencial eléctrico) y y (derivada del potencial) de signos opuestos.

$$-xy \leq \frac{1}{2}(x^2 + y^2) \quad \text{de donde } xy \geq -\frac{1}{2}(x^2 + y^2)$$

$$\begin{aligned} V(t; x, y) &\geq \frac{(t + \theta a)}{2\omega} \left[\frac{\omega^2}{(t + \theta a)^2} x^2 + (\delta + 1)y^2 - \frac{\omega}{t + \theta a} (x^2 + y^2) \right] \\ &= \frac{(t + \theta a)}{2\omega} \left[\left(\frac{\omega^2}{(t + \theta a)^2} - \frac{\omega}{t + \theta a} \right) x^2 + \left(\delta + 1 - \frac{\omega}{t + \theta a} \right) y^2 \right] \end{aligned}$$

$$V(t; x, y) \geq \lambda_1(x^2 + y^2) \quad (5-4)$$

con $\lambda_1 = \lambda_0 \min \left\{ \frac{\omega}{t+\theta a} \left(\frac{\omega}{t+\theta a} - 1 \right), \delta + 1 - \frac{\omega}{t+\theta a} \right\}$ y $\lambda_0 = \frac{(t+\theta a)}{2\omega}$

Para $t \in [0, \hat{s}]$, tenemos que $0 \leq \frac{\omega}{\hat{s}+\theta a} \leq \frac{\omega}{\theta a}$, $\frac{\theta a}{2\omega} \leq \lambda_0 \leq \frac{\hat{s}+\theta a}{2\omega}$, $\frac{-\omega}{\theta a} \leq \frac{-\omega}{t+\theta a} \leq \frac{-\omega}{\hat{s}+\theta a}$. Por lo tanto, aunque las expresiones para λ_1 hasta λ_7 son funciones de t , podemos suponer que se pueden cambiar por expresiones que no dependen de t .

De (5-3) tenemos

$$V \leq \frac{(t + \theta a)}{2\omega} \left[\frac{\omega^2}{(t + \theta a)^2} x^2 + (\delta + 1)y^2 \right], \text{ ya que } xy < 0$$

donde $\delta > 0$

$$V \leq \lambda_2(x^2 + y^2) \quad (5-5)$$

donde $\lambda_2 = \lambda_0 \max \left\{ \frac{\omega^2}{(t+\theta a)^2}, \delta + 1 \right\}$.

De estos dos resultados tenemos

$$\lambda_1(x^2 + y^2) \leq V(t; x, y) \leq \lambda_2(x^2 + y^2)$$

□

Lema 5.2. sujeto a las condiciones del teorema 5.1, existen constante positivas λ_2 y λ_3 tal que cualquier solución (x, y) del sistema cumple

$$\frac{dV}{dt} = \dot{V}(t; x, y) = \frac{dV(t; x, y)}{dt} \leq -\lambda_3(x^2 + y^2) + \lambda_4(x^2 + y^2)^{1/2} \frac{e^{z_b x}}{z_b}$$

Demostración. la derivada temporal de (5-3) a través del sistema (5-2) se define de la siguiente manera

$$\frac{dV(t; x, y)}{dt} = \dot{V} = \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial V}{\partial y} \dot{y}$$

donde

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{\omega^2}{(t + \theta a)^2} x^2 + (\delta + 1)y^2 + \frac{2\omega}{(t + \theta a)} xy \right)$$

$$+ \frac{(t + \theta a)}{2\omega} \left(- \frac{2\omega^2 x^2}{(t + \theta a)^3} - \frac{2\omega}{(t + \theta a)^2} xy \right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{\omega^2}{(t + \theta a)^2} x^2 + (\delta + 1)y^2 + \frac{2\omega}{(t + \theta a)} xy \right)$$

$$+ \frac{1}{2\omega} \left(- \frac{2\omega^2 x^2}{(t + \theta a)^2} - \frac{2\omega}{(t + \theta a)} xy \right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{1}{2\omega} \left(- \frac{\omega^2}{(t + \theta a)^2} x^2 + (\delta + 1)y^2 \right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{(t + \theta a)}{2\omega} \left(\frac{2\omega^2}{(t + \theta a)^2} x + \frac{2\omega}{(t + \theta a)} y \right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{2\omega^2}{(t + \theta a)} x + 2\omega y \right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} \dot{x} = \frac{\partial V}{\partial x} y = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{2\omega^2}{(t + \theta a)} xy + 2\omega y^2 \right)$$

además

$$\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{(t + \theta a)}{2\omega} \left(2(\delta + 1)y + \frac{2\omega}{(t + \theta a)} x \right)$$

$$= \frac{1}{2\omega} \left(2(t + \theta a)(\delta + 1)y + 2\omega x \right)$$

$$\frac{dV}{dy} \dot{y} = \frac{1}{2\omega} \left(2(t + \theta a)(\delta + 1)y + 2\omega x \right) \left(- \frac{\omega}{(t + \theta a)} y + \frac{1}{z_b} e^{z_b x} \right)$$

$$= \frac{1}{2\omega} \left(- \frac{2(t + \theta a)(\delta + 1)\omega}{(t + \theta a)} y^2 - \frac{2\omega^2 xy}{(t + \theta a)} \right)$$

$$+ \frac{2(t + \theta a)(\delta + 1)y e^{z_b x}}{z_b} + \frac{2\omega x}{z_b} e^{z_b x}$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned}\dot{V} &= -\frac{1}{2\omega} \left[\frac{\omega^2}{(t+\theta a)^2} x^2 - (\delta+1+2\omega-2(\delta+1)\omega)y^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^{z_b x}}{z_b} \left(2\omega x + 2(t+\theta a)(\delta+1)y \right) \right] \\ \dot{V} &= -\frac{1}{2\omega} \left[\frac{\omega^2}{(t+\theta a)^2} x^2 + (2\delta\omega - \delta - 1)y^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^{z_b x}}{z_b} (2\omega x + 2(t+\theta a)(\delta+1)y) \right] \\ \dot{V} &= -\frac{(t+\theta a)}{2\omega} \left[\frac{\omega^2}{(t+\theta a)^3} x^2 + \frac{(2\delta\omega - \delta - 1)}{(t+\theta a)} y^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^{z_b x}}{z_b} \left(\frac{2\omega}{(t+\theta a)} x + 2(\delta+1)y \right) \right] \text{aquí se usa la suposición } 2\delta\omega > \delta + 1\end{aligned}$$

$$\dot{V}(t; x, y) \leq -\lambda_3(x^2 + y^2) + \lambda_*(|x| + |y|) \frac{e^{z_b x}}{z_b} \quad (5-6)$$

$$\lambda_3 = \lambda_0 \text{ mín} \left\{ \frac{\omega^2}{(t+\theta a)^3}, \frac{(2\delta\omega - \delta - 1)}{(t+\theta a)} \right\},$$

$$\lambda_* = \lambda_0 \text{ máx} \left\{ \frac{2\omega}{(t+\theta a)}, 2(\delta+1) \right\}$$

Usando la desigualdad $|x| + |y| \leq \sqrt{2}(x^2 + y^2)^{1/2}$ obtenemos

$$\dot{V}(t; x, y) \leq -\lambda_3(x^2 + y^2) + \lambda_4(x^2 + y^2)^{1/2} \frac{e^{z_b x}}{z_b} \quad (5-7)$$

donde $\lambda_4 = \sqrt{2}\lambda_*$ □

Observación: para la ecuación

$$\ddot{x} + \frac{\omega}{t+\theta a} \dot{x} = 0 \quad (5-8)$$

que corresponde a un modelo donde no hay presencia de iones en el medio, se tiene

$$\dot{V} \leq -\lambda_3(x^2 + y^2)$$

5.3. Prueba de los teoremas.

Demostración Teorema 5.1. De los Lemas 5.1 y 5.2 para la ecuación (5-8) muestran que $V(t; x, y) \geq 0$ y $\dot{V}(t; x, y) \leq 0$ es una función de Lyapunov para el sistema y que la ecuación tiene soluciones uniformemente asintóticamente estables. \square

Demostración Teorema 5.2. De (5-7) tenemos

$$\dot{V}(t; x, y) \leq -\lambda_3(x^2 + y^2) + \lambda_4(x^2 + y^2)^{1/2} \frac{e^{z_b x}}{z_b}$$

De la desigualdad (5-4) tenemos

$$(x^2 + y^2) \leq \frac{V(t; x, y)}{\lambda_1} \tag{5-9}$$

$$(x^2 + y^2)^{1/2} \leq \left(\frac{V(t; x, y)}{\lambda_1} \right)^{1/2} \tag{5-10}$$

Multiplicando (5-5) por λ_3

$$-\lambda_3(x^2 + y^2) \leq -\lambda_3 \frac{V}{\lambda_2}$$

Usando (5-9) y (5-10)

$$\frac{dV}{dt} \leq -\lambda_6 V + \lambda_5 V^{1/2} \frac{e^{z_b x}}{z_b} \tag{5-11}$$

donde $\lambda_6 = \frac{\lambda_3}{\lambda_2}$ y $\lambda_5 = \frac{\lambda_4}{\lambda_1^{1/2}}$. La inecuación (5-11) se puede expresar como

$$\frac{dV}{dt} \leq -2\lambda_7 V + \lambda_5 V^{1/2} \frac{e^{z_b x}}{z_b}$$

donde $\lambda_7 = \frac{1}{2}\lambda_6$, por lo tanto,

$$\dot{V} + \lambda_7 V \leq \lambda_5 V^{1/2} \left(\frac{e^{z_b x}}{z_b} - \lambda_8 V^{1/2} \right)$$

donde $\lambda_8 = \frac{\lambda_7}{\lambda_5}$. Así obtenemos $\dot{V} + \lambda_7 V \leq \lambda_5 V^{1/2} V^*$ donde $V^* = \frac{e^{z_b x}}{z_b} - \lambda_8 V^{1/2}$ cuando $\frac{e^{z_b x}}{z_b} \leq \lambda_8 V^{1/2}$ $V^* \leq 0$ $\dot{V} + \lambda_7 V \leq \lambda_9 V^{1/2} \frac{e^{z_b x}}{z_b}$ donde $\lambda_9 = \frac{\lambda_5}{\lambda_8}$.

$$\dot{V} V^{1/2} + \lambda_7 V^{1/2} \leq \lambda_9 \frac{e^{z_b x}}{z_b} \text{ por ser } V > 0$$

multiplicando la desigualdad por $e^{\lambda_7 t/2}$

$$\begin{aligned} e^{\frac{\lambda_7 t}{2}} \left(\dot{V} V^{1/2} + \lambda_7 V^{1/2} \right) &\leq e^{\frac{\lambda_7 t}{2}} \lambda_9 \frac{e^{z_b x}}{z_b} \\ 2 \frac{d}{dt} \left(V^{1/2} e^{\frac{\lambda_7 t}{2}} \right) &\leq e^{\frac{\lambda_7 t}{2}} \lambda_9 \frac{e^{z_b x}}{z_b} \end{aligned} \quad (5-12)$$

Integrando a ambos lados de (5-12) de t_0 a t obtenemos

$$\begin{aligned} \left(V^{1/2} e^{\frac{\lambda_7 \tau}{2}} \right) \Big|_{\tau=t_0}^{\tau=t} &\leq \int_{t_0}^t \frac{1}{2} e^{\frac{\lambda_7 \tau}{2}} \lambda_9 \frac{e^{z_b x}}{z_b} d\tau \\ V^{1/2}(t) e^{\frac{\lambda_7 t}{2}} &\leq V^{1/2}(t_0) e^{\frac{\lambda_7 t_0}{2}} + \frac{\lambda_9}{2} \int_{t_0}^t e^{\frac{\lambda_7 \tau}{2}} \frac{e^{z_b x}}{z_b} d\tau \\ V^{1/2}(t) &\leq e^{-\frac{\lambda_7 t}{2}} \left(V^{1/2}(t_0) e^{\frac{\lambda_7 t_0}{2}} + \frac{\lambda_9}{2} \int_{t_0}^t \frac{e^{z_b x}}{z_b} e^{\frac{\lambda_7 \tau}{2}} d\tau \right) \end{aligned} \quad (5-13)$$

Usando la desigualdad (5-4) y (5-13)

$$\lambda_1(x^2(t) + \dot{x}^2(t)) \leq e^{-\lambda_7 t} \left(V^{1/2}(t_0) e^{\frac{\lambda_7 t_0}{2}} + \frac{\lambda_9}{2} \int_{t_0}^t \frac{e^{z_b x}}{z_b} e^{\frac{\lambda_7 \tau}{2}} d\tau \right)^2$$

Usando (5-5)

$$V^{1/2}(t_0) \leq \lambda_2^{1/2} (x^2 + y^2)^{1/2}$$

Así

$$\begin{aligned} x^2(t) + \dot{x}^2(t) &\leq \frac{1}{\lambda_1} \left[e^{-\lambda_7 t} \left(\lambda_2^{1/2} (x^2(t_0) + y^2(t_0))^{1/2} e^{\frac{\lambda_7 t_0}{2}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\lambda_9}{2} \int_{t_0}^t \frac{e^{z_b x}}{z_b} e^{\frac{\lambda_7 \tau}{2}} d\tau \right)^2 \right] \\ x^2(t) + \dot{x}^2(t) &\leq e^{-\lambda_7 t} \left(Q_1 + Q_2 \int_{t_0}^t \frac{e^{z_b x}}{z_b} d\tau \right)^2 \end{aligned} \quad (5-14)$$

donde $Q_1 = \frac{\lambda_2^{1/2}}{\lambda_1} (x^2(t_0) + \dot{x}^2(t))^{1/2} e^{\frac{\lambda_7 t_0}{2}}$ y $Q_2 = \frac{\lambda_9}{2\lambda_1}$.

Sea $\lambda_7 = \sigma$ en 5-14

$$x^2(t) + \dot{x}^2(t) \leq e^{-\sigma t} \left(Q_1 + Q_2 \int_{t_0}^t \frac{e^{z_b x}}{z_b} d\tau \right)^2 \quad (5-15)$$

Cuando $t \rightarrow \infty$, $x^2(t) + \dot{x}^2 \rightarrow 0$ de manera que las soluciones del sistema (5-2) son asintóticamente estables. \square

6. Conclusiones y perspectivas

6.1. Conclusiones

- La ecuación de Poisson-Boltzmann para un medio de dispersión coloidal salt-free con las condiciones de frontera señaladas en este trabajo y gracias al uso del Teorema del punto fijo de Banach tiene solución para cada distancia a la superficie de la partícula y es única, que es indispensable desde el punto de vista de la matemática y de la física.
- En la última parte de este trabajo se logró mostrar, usando una función de Lyapunov, que las soluciones dadas por la ecuación de Poisson-Boltzmann para el medio objeto de estudio son estables.
- Se obtuvo un operador que actúa sobre el potencial eléctrico escalado, logrado con la aplicación de un factor de integración sobre la ecuación diferencial y del teorema fundamental del cálculo, donde además se evidenció que posee un único punto fijo, que corresponderá a una solución de la ecuación para una distancia específica de la partícula. Este operador sirvió a su vez para obtener el resultado del primer ítem de estas conclusiones.
- El tipo de sistema coloidal que se tenga, ya sea diluido o no, acuoso o no acuoso; se verá reflejado en la ecuación de Poisson en el término que incluye la distribución de carga, lo que generará la diferencia en la ecuación para los distintos coloides. En el caso estudiado no se tuvieron en cuenta las interacciones entre las partículas coloidales lo que para muchos es considerado un coloide estable.

6.2. Perspectivas

Como ocurre en muchos temas de estudio en ciencias, siempre habrá espacio para investigar más. En este trabajo quedan muchos caminos por recorrer, entre ellos, estudiar la ecuación de Poisson-Boltzmann para medios acuosos y lograr una generalización de los resultados acá obtenidos para este tipo de medios, donde la distribución de los iones alrededor de la partícula coloidal cambia. Otro punto importante que puede arrojar resultados que se puedan comparar más fácilmente con los obtenidos con experimentos es el análisis de los efectos que tiene incidir luz sobre la muestra en la ecuación del potencial eléctrico.

A. Anexo: Artículo sometido para publicación. Modelo y aproximaciones

Potencial eléctrico debido a superficies plana, cilíndrica y esférica en un medio libre de sal

C. Vargas-Hernández, S. Casanova Trujillo, J. Vinasco Suárez

Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales (POM)

Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Km 9 vía al Aeropuerto la Nubia
Manizales A.A 170003, Caldas- Colombia

Resumen- Son analizadas las condiciones del sistema coloidal, el potencial eléctrico de tipo Coulomb de una partícula plana, esférica o cilíndrica, en un medio de dispersión coloidal es expresado mediante ecuación de tipo Poisson-Boltzmann. Se emplea la variación de un único parámetro asociado al tipo de geometría de la partícula. Es encontrada en la literatura esta ecuación y aquí es presentada una deducción detallada desde la ecuación de Poisson. Se muestra paso a paso la solución de la ecuación para una partícula plana. Adicionalmente son expresadas las soluciones para la partícula esférica y cilíndrica, cuya solución no es exacta, como si lo es para la partícula plana.

B. Anexo: Artículo sometido para publicación. Existencia y estabilidad de soluciones

Existencia y estabilidad de potenciales en superficies plana, cilíndrica y esférica en un medio libre de sal

J. Vinasco Suárez, L. Aguirre Salazar, S. Casanova Trujillo, C. Vargas-Hernández

Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales (POM)

Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Km 9 vía al Aeropuerto la Nubia
Manizales A.A 170003, Caldas- Colombia

Resumen- El potencial eléctrico de tipo Coulomb de una partícula plana, esférica o cilíndrica, en un medio de dispersión coloidal salt-free, es expresado mediante ecuación de tipo Poisson-Boltzmann, en la ecuación se emplea la variación de un único parámetro que está asociado al tipo de geometría de la partícula. Usando el teorema del punto fijo de Banach se garantiza la existencia y unicidad de soluciones para el sistema. Adicionalmente se establecen criterios suficientes para garantizar la estabilidad uniformemente asintóticamente estable de las soluciones de la ecuación diferencial ordinaria y no autónoma usando una función de Lyapunov.

C. Anexo: Participación en el XXVI Congreso Nacional de Física

F276-P

ESTUDIO DE LA ECUACIÓN DE POISSON - BOLTZMANN PARA PARTÍCULAS EN UN MEDIO DE DISPERSIÓN COLOIDAL

C. Vargas - Hernández¹, S. Casanova Trujillo², J. Vinasco Suárez^{1}*

¹*Departamento de Física y Química: Grupo de Propiedades Ópticas de los Materiales (POM), Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales*

²*Departamento de Matemáticas y Estadística: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
javinascos@unal.edu.co

Se presenta un estudio de la ecuación de Poisson - Boltzmann:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{\omega}{x+a} \frac{dy}{dx} = \frac{1}{b} e^{by}$$

Ecuación diferencial, no lineal, de segundo orden, no autónoma que sirve de modelo para determinar el potencial eléctrico (y) a una distancia (x) determinada de la superficie de una partícula [1] plana, esférica o cilíndrica ($\omega = 0, 1$ y 2 respectivamente, con radio de partícula a para las dos últimas)

132 | Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Código ISSN libro de resúmenes XXI Congreso Nacional de Física:
2463-1256 (En línea)

Bibliografía

- [1] ALABA, J. G. ; OGUNDARE, B. S.: Asymptotic behaviour of solutions of certain second order non-autonomous nonlinear ordinary differential equation. En: *International Journal of Pure and Applied Mathematics* 90 (2014), p. 469–483
- [2] ALDABE, S. ; ARAMENDÍA, P. ; LACREU, L.: Química 1. Fundamentos. En: *Ediciones Colihue* (2000), p. 203, 210
- [3] ANDER, P. ; LUBAS, W.: En: *Macromolecules* 14 (1981), p. 1058
- [4] ANSARI, Q. H.: Nonlinear Analysis. En: *Springer* (2014), p. 173
- [5] CHATTERJEE, K. ; SAKAR, S. ; RAO, K. J. ; PARIA, S.: En: *Advances in Colloid and Interface Science* 209 (2014), p. 8–39
- [6] DERJAGUIN, B. V. ; LANDAU, L.: En: *Acta Physicochim* 14 (1941), p. 633
- [7] EZEILO, J. O. C. ; OGBU, H. M.: Construction of Lyapunov-Type Functions of Some Third Nonlinear Ordinary Differential Equations by the Method of Integration. En: *J of Sci. Teacher Association of Nigeria* 45 (2010), p. 1–2
- [8] FOGOLARI, F. ; BRIGO, A. ; J., H. M.: En: *Mol. Recognit.* 15 (2002), p. 377–392
- [9] GUTIÉRREZ-WING, C. ; ESPARZA, R. ; VARGAS-HERNÁNDEZ, C. ; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. E. ; JOSÉ-YACAMAN, M.: En: *NANOSCALE* 4 (2012), p. 2281

-
- [10] GUZMÁN-EMBÚS, D. A. ; CARDOZO, M. O. ; VARGAS-HERNÁNDEZ, C.:
En: *J. Appl. Phys.* 114 (2013), p. 194704
- [11] GUZMÁN-EMBÚS, D. A. ; CARDOZO, M. O. ; VARGAS-HERNÁNDEZ, C.:
En: *Applied Surface Science* 347 (2015), p. 131–138
- [12] GUZMÁN-EMBÚS, D. A. ; VARGAS-CHARRY, M. F. ; VARGAS-HERNÁNDEZ, C.: Optical and Structural Properties of ZnO and ZnO: Cd Particles Grown by the Hydrothermal Method. En: *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015), p. 1498–1505
- [13] H, Ohsima: En: *J. Colloid Interface* 247 (1951), p. 18
- [14] HSU, J. P. ; HUANG, C. H.: En: *Journal of Colloid and Interface Science* 348 (2010), p. 402–407
- [15] HSU, J.P. ; YU, S. T.: En: *Journal of Colloid and Interface Science* 356 (2011), p. 550–556
- [16] HSU, J.P. ; YU, S. T. ; PHYS., J.: En: *Chem. B* 110 (2006), p. 25007
- [17] JARROUDI, M. E. ; BRILLARD, A.: En: *Mathematical Biosciences* 243 (2013), p. 46–56
- [18] JORDAN, D. W. ; SMITH, P.: Nonlinear Ordinary Differential Equations. En: *Oxford* (2007), p. 267–271
- [19] L. F. KREMER, A. R.: Progress in Colloid and Polymer Science. En: *Surface and Colloid Science* 198 (2004), p. 11
- [20] MEWIS, J. ; WAGNER, N. J.: Colloidal Suspension Rheology. En: *Cambridge* (2012), p. 1,2
- [21] OGUNDARE, B. S.: Qualitative and Quantitative Properties of Solutions of Ordinary Differential Equations. En: *University of Fort Hare* (2009), p. 18–19
- [22] OHSHIMA, H.: Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena. En: *Elsevier* (2006), p. 1, 283

-
- [23] OSSHIMA, H.: Theory of colloid and interfacial electric phenomena. En: *Interface Science and Technology* 12 (2006)
- [24] QUIORED: Constantes dieléctricas de algunos solventes. En: *Universidad de Granada. Facultad de Ciencias, Dpto Química Orgánica* (2004)
- [25] RM, Fuoss ; KATCHALSKY ; S, Lifson: En: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 37 (1951), p. 579
- [26] ROSHNI, V. ; OTTOOR, Divya: En: *Journal of Luminescence* 161 (2015), p. 117–122
- [27] SADIKU, M. N. O.: Elementos de electromagnetismo. En: *Oxford Tercera edición* (2003), p. 199
- [28] SCHRÖFEL, Adam ; KRATOSOVÁ., Gabriela: En: *Acta Biomaterialia* 10 (2014), p. 4023–4042
- [29] SJOBERG, B. ; MORTENSEN, K.: En: *Biophys. Chem.* 65 (1997), p. 75
- [30] TÓTH, Ildikó Y. ; ILLÉS, Erzsébet ; SZEKERES, Márta ; TOMBÁ CZ, Etelka: En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 380 (2015), p. 168–174
- [31] VARGAS-HERNÁNDEZ, C. ; MARISCAL, M. M. ; ESPARZA, R. ; YACAMAN., M. J.: En: *Applied physics letters* 96 (2010), p. 213115
- [32] VERWEY, E. J. W. ; OVERBEEK, Th. G.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. En: *Elsevier* (1948)
- [33] YEMMIREDDY, Veerachandra K. ; HUNG, Yen-Con: En: *LWT – Food Science and Technology* 61 (2015), p. 1–6
- [34] ZHANG, Z. ; HWANG, J. ; WEN, C. ; LI, X.: En: *Journal of Power Sources* 236 (2013), p. 158–162