A AMORTÂNCIA COMO GENERALIZAÇÃO UNIFICADA DA RESPOSTA LINEAR ELETROMECÂNICA

Nathan Moreira Detoni (PIBIC/CNPq/UEM), Fernando Carlos Messias Freire (Orientador). E-mail: fcmfreire@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra / Física da Matéria Condensada.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância; equação de Langevin generalizada; dupla camada elétrica.

RESUMO

A espectroscopia de impedância descreve células eletrolíticas por meio de modelos cujos parâmetros raramente possuem interpretação microscópica. O modelo do oscilador superamortecido de Freire e colaboradores trata o íon como um oscilador harmônico forçado com viscosidade complexa dependente da frequência, obtida da difusão anômala pelas relações de Stokes e de Einstein-Smoluchowski. Permaneciam supostamente fenomenológicas, contudo, as duas constantes elásticas do modelo: a rigidez de confinamento do oscilador e a rigidez acoplada em paralelo. Este trabalho atribui significado físico microscópico a ambas. Mostra-se que a amortância é a equação de Langevin generalizada no domínio da frequência, e que o modelo de Poisson-Nernst-Planck decorre da mesma equação ao passar do íon individual à densidade iônica, com a equação de Poisson e as condições de contorno de eletrodos bloqueantes, origem comum que autoriza comparar os dois modelos termo a termo. Impondo consistência entre o termo restaurador e o setor de dupla camada do modelo de campos, obtém-se uma rigidez dependente da frequência que interpola entre o confinamento de Debye e o comportamento de Warburg, interpretada como a resposta retardada da nuvem iônica ao deslocamento do íon. A rigidez em paralelo é identificada como a corrente de deslocamento dielétrica do solvente, prevista sem parâmetros de ajuste e verificada com dados de soluções aquosas de cloreto de potássio.

INTRODUÇÃO

A espectroscopia de impedância é uma das principais técnicas de caracterização elétrica de soluções eletrolíticas. Seus resultados costumam ser interpretados por circuitos equivalentes que, embora ajustem bem os espectros, mantêm conexão apenas fenomenológica com as propriedades microscópicas do material.

Uma alternativa foi proposta por Freire e colaboradores (FREIRE; ANDRADE, 2016; SILVA; ANDRADE; FREIRE, 2017), que tratam o movimento do íon próximo

aos eletrodos como um oscilador harmônico amortecido e forçado. Substituindo o amortecimento constante por uma viscosidade complexa dependente da frequência, o modelo reproduz circuitos baseados em elementos de fase constante e recupera os modelos clássicos de resposta linear, estes sendo Drude, Lorentz e Fick, como casos particulares.

O conteúdo microscópico do termo dissipativo já havia sido estabelecido: partindo da difusão anômala descrita por derivadas fracionárias (EVANGELISTA; LENZI, 2018) e empregando as relações de Stokes e de Einstein-Smoluchowski, os coeficientes de amortecimento foram escritos em termos do coeficiente de difusão iônico (SILVA; ANDRADE; FREIRE, 2017). Restavam sem interpretação, entretanto, as duas constantes elásticas do modelo completo (FREIRE; SILVA; SANTANA, 2025): a constante elástica de superfície, interna ao oscilador, e a acoplada em paralelo, que fecha o arco de Nyquist em alta frequência.

O objetivo deste trabalho é atribuir significado físico microscópico a essas duas constantes. Trata-se de pesquisa teórica com verificação numérica, cujo aporte é a equação de Langevin generalizada (ZWANZIG, 2001), estrutura comum da qual decorrem ambos os modelos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O objeto central é a amortância, razão complexa entre a força aplicada e a velocidade de resposta do íon, à qual a impedância se relaciona por um fator geométrico:

$$\square(\square) = \square\square\square + \square\square + \square\square(\square\square)^{\square-1} + \frac{\square(\square)}{\square\square}, \text{ onde } \square(\square) = \square_{\square}\square(\square).$$

Aplicando a transformada inversa de Fourier e o teorema da convolução, verifica-se que a amortância é a equação de Langevin generalizada escrita no domínio da frequência. A mesma equação, ao passar da coordenada de um único íon para a densidade iônica, produz uma equação de difusão generalizada; acrescentando o fluxo de migração (ligado ao de difusão pela relação de Einstein-Smoluchowski) à equação de Poisson e à condição de eletrodos bloqueantes, obtém-se o modelo de Poisson-Nernst-Planck. Os dois modelos são, portanto, desdobramentos de uma mesma equação, o que autoriza compará-los termo a termo.

Para o termo restaurador, considerou-se que a nuvem iônica não se reconstrói instantaneamente após o deslocamento do íon, o que exige substituir a mola instantânea por um segundo núcleo de memória, na forma de uma integral de Volterra. Sua forma foi fixada impondo consistência com o setor de dupla camada do modelo de campos, cuja resposta foi obtida resolvendo o problema de autovalores associado (as autofunções são os modos de carga compatíveis com eletrodos bloqueantes) e somando analiticamente todos os modos.

A verificação numérica empregou espectros de soluções aquosas de cloreto de potássio obtidos em trabalhos anteriores do grupo (SANTANA et al., 2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A constante elástica do oscilador. A imposição de consistência conduz a uma rigidez dependente da frequência:

$$\square(\square) = \square \cdot \left(\frac{\square_{\square}\square}{\square_{\square}^{2}}\right) \cdot \frac{\square\square\square\square(\square(\square))}{\square(\square)}, \text{ com } \Lambda(\square) = \frac{\square(\square)\square}{2},$$

em que $\lambda^2(\square) = \square(\square)/\square_{\infty} + 1/\square_{\square}{}^2$ reúne, em termos separados, os dois mecanismos que competem no acúmulo de carga: a difusão anômala, via operador $\Omega(\square)$, e a blindagem eletrostática, via comprimento de Debye $\lambda_{\square}$. Note-se que $\Omega(\square)$ é construído com os mesmos parâmetros do termo de arrasto, consequência de ambos descenderem da mesma equação.

O significado físico é direto: a mola do oscilador é a nuvem iônica se reorganizando. Deslocado pelo campo, o íon deixa a nuvem para trás, e a assimetria resultante o puxa de volta; como a nuvem se refaz por difusão, a força restauradora depende da história do deslocamento. Com isso, a rigidez passa a ser uma função da frequência e o transporte difusivo reside dentro do termo elástico, de modo que o oscilador reproduz Warburg sem acrescentar elementos ao circuito.

Cabe registrar que a forma $\square\square\square\square(\square(\square))/\square(\square)$ não resulta de truncamento: é a soma exata de todos os modos de carga da célula, cuja série infinita possui forma fechada.

A constante elástica em paralelo. Mesmo com os íons imóveis a célula conduz corrente alternada, pois o solvente é um dielétrico que se polariza sob campo oscilante. Escrevendo essa corrente de deslocamento na linguagem de rigidez do modelo:

$$\square_{\square} = \frac{\square_{0}\square^{2}}{\square},$$

sem qualquer parâmetro de ajuste.

Para o cloreto de potássio, com $\square = 1{,}07 \cdot 10^{17}$ íons em $2{,}04 \cdot 10^{-7}\ \square^3$ e $\varepsilon = 78\square_0$, a previsão fornece $1{,}95 \cdot 10^{-5}\ \square/\square$, contra $2{,}58 \cdot 10^{-5}\ \square/\square$ ajustado, fator de $1{,}3$, compatível com o decremento dielétrico da camada de solvatação. Adotando $\varepsilon_{\square} \approx 59$, a previsão fecha em $2{,}57 \cdot 10^{-5}\ \square/\square$.

Consistência global. Identificadas as duas constantes, os setores dos dois modelos correspondem-se um a um.

CONCLUSÕES

As duas constantes elásticas do modelo, até então ajustadas empiricamente, receberam conteúdo microscópico. A interna ao oscilador é a resposta retardada da nuvem iônica ao deslocamento do íon, na forma de uma rigidez dependente da frequência que interpola entre o confinamento de Debye e o regime difusivo. A acoplada em paralelo é a corrente de deslocamento dielétrica do solvente.

A ferramenta que tornou as identificações legítimas foi a equação de Langevin generalizada, da qual ambos os modelos decorrem. Com isso, o modelo completo deixa de conter parâmetros sem interpretação física.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro; à Universidade Estadual de Maringá, pela infraestrutura; e ao Professor Doutor Fernando Carlos Messias Freire, pela orientação.

REFERÊNCIAS

FREIRE, F. C. M.; SILVA, A. E. T. da; SANTANA, A. J. A new interpretation of the Einstein-Stokes-Smoluchowski relationship based on the forced harmonic oscillator model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 427, 127427, 2025.

EVANGELISTA, L. R.; LENZI, E. K. **Fractional diffusion equations and anomalous diffusion.** Cambridge: Cambridge University Press, 2018.

FREIRE, F. C. M.; ANDRADE, T. M. Surface-like over-damped oscillator model to interpret impedance spectroscopy data. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 778, p. 74-79, 2016.

SANTANA, A. J.; SILVA, A. E. T.; DUARTE, A. R.; ANDRADE, T. M.; FREIRE, F. C. M. Thermodynamic analysis of the aqueous solution of KCl by electric characterization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 296, 111828, 2019.

SILVA, A. E. T.; ANDRADE, T. M.; FREIRE, F. C. M. Overdamped oscillator model with a complex viscosity to interpret impedance spectroscopy data. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 24557-24561, 2017.

ZWANZIG, R. **Nonequilibrium statistical mechanics.** New York: Oxford University Press, 2001.