

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”
Disciplina F-690 – Iniciação Científica II

Apoio FAPESP

Relatório Final

*Física Estatística de Sistemas Coulombianos:
Aproximação de Poisson–Boltzmann*



Aluna: Maíra Alves Constantino
Orientador: Mário Noboru Tamashiro

Dezembro de 2007

1 Resumo

Esta iniciação científica teve como objetivo a introdução da bolsista na área de Física Estatística de equilíbrio de sistemas coulombianos para que os estudos possam ter prosseguimento no mestrado, que terá início em março de 2008. Durante esses seis meses de iniciação algumas leituras de textos introdutórios foram realizadas e a solução de modelos simplificados de diferentes geometrias foram obtidas através da aproximação de Poisson–Boltzmann. Foram resolvidos os casos de um plano infinito carregado e de dois planos infinitos carregados, ambos imersos em solução aquosa com contraíons, sem e com adição de sal. Foram encontradas as expressões para o potencial eletrostático e para a densidade de microíons. Embora esses modelos sejam idealizados e muito simplificados se comparados a sistemas biológicos reais, tais como membranas por exemplo, as manipulações algébricas e os resultados encontrados não foram triviais.

2 Introdução

Esta pesquisa se iniciou com o interesse da aluna na interface entre a física e a biologia, em particular, entre a física estatística e a biologia molecular, e ainda está em andamento sob a orientação do Prof. Mário Noboru Tamashiro (DFA-IFGW, Unicamp) com bolsa Fapesp até o final de dezembro de 2007. Esta iniciação tem como objetivo a introdução da bolsista à área de Física Estatística (de equilíbrio) de sistemas coulombianos, que representa uma ferramenta teórica poderosa no estudo de sistemas biológicos, bem como na área de física da matéria condensada macia (*soft condensed matter*). Para tanto a aluna foi exposta (por meio de leituras) às diversas situações de interesse — em áreas tão diversas como a Física [1], a Química [2, 3] e a Biologia [4, 5] — nas quais as interações eletrostáticas são dominantes, para posteriormente investigar modelos simplificados desses sistemas através da aproximação de Poisson–Boltzmann em várias geometrias, sujeitos a diversas condições físico-químicas.

Em vários sistemas biológicos a interação eletrostática freqüentemente desempenha um papel fundamental, como por exemplo na compactação e descompactação do DNA, na determinação da conformação de proteínas e na ligação proteína-membrana. Ela também é essencial para a estabilização de sistemas contendo macromoléculas em solução (geralmente aquosa) contra floculação e precipitação.

A principal ferramenta para o estudo teórico de sistemas coulombianos, em relação a aspectos tão abrangentes como fenômenos eletroquímicos, solubilidade de

proteínas e comportamento do DNA, é a equação de Poisson–Boltzmann (EPB). A EPB descreve a distribuição espacial de microíons presentes em uma suspensão de partículas eletricamente carregadas, constituída por macroíons — que podem representar macromoléculas biológicas com grupos funcionais iônicos em sua superfície — contraíons — que possuem cargas de sinal oposto aos macroíons, garantindo a eletroneutralidade global da suspensão — e eventualmente sal adicionado, suspensos em um solvente polar (usualmente água), sendo dada por (sistema CGS)

$$\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi q}{\epsilon} \sum_i n_{0i} z_i e^{-z_i q\Psi(\mathbf{r})/k_B T}, \quad (1)$$

onde $n_i(\mathbf{r}) = n_{0i} e^{-z_i q\Psi(\mathbf{r})/k_B T}$ é a concentração da i -ésima espécie microiônica que carrega uma carga qz_i (n_{0i} estabelece o zero do potencial), z_i é a valência da i -ésima espécie, $q > 0$ é a carga do próton, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. O solvente é considerado um meio dielétrico contínuo e homogêneo de constante dielétrica ϵ — no qual os microíons estão dissolvidos — e $\Psi(\mathbf{r})$ é o potencial eletrostático do sistema. Na próxima seção, iremos derivá-la para o caso em que o macroíon consiste num plano infinito carregado, na presença de contraíons monovalentes.

Essa equação diferencial não linear deve ser resolvida sujeita à condição de contorno de que o campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\Psi(\mathbf{r})$ ao longo da superfície do macroíon seja consistente com sua densidade superficial de carga $q\sigma(\mathbf{r})$. Ou seja, a fim de satisfazer a lei de Gauss eletrostática devemos ter

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\Psi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi q}{\epsilon} \sigma(\mathbf{r})\mathbf{n}, \quad (2)$$

onde \mathbf{n} é o versor normal à superfície do macroíon, correspondendo à direção do campo elétrico em cada ponto de sua superfície.

3 Plano infinito uniformemente carregado sem adição de sal

Consideremos o problema de um plano infinito com densidade de carga superficial uniforme negativa $q\sigma < 0$ em contato com solvente polar (contraíons positivos dissolvidos em água) — para o caso sem adição de sal — o qual é confinado ao semi-espço positivo, ou seja, apenas em $x > 0$. O sistema está representado esquematicamente na Figura 1.

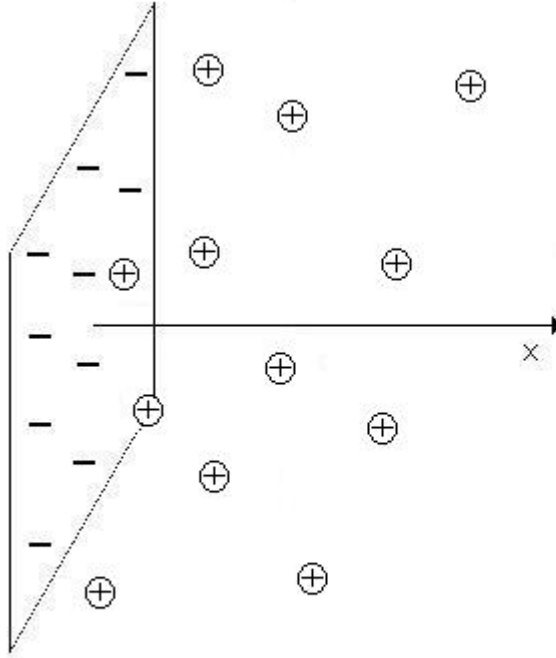


Figura 1: Plano infinito negativamente carregado com água e contraíons positivos na região $x > 0$. A região $x \leq 0$ é impenetrável ao solvente e no plano $x = 0$ há uma densidade de carga superficial uniforme $q\sigma < 0$ — tomada como negativa, sem perda de generalidade. Devido à sua simetria, só há dependência das propriedades do sistema com a coordenada x perpendicular ao plano carregado localizado em $x = 0$.

Para este caso, as únicas cargas livres presentes no sistema são dos contraíons (átomos ou moléculas positivamente carregados que se dissociaram do plano). Por outro lado, as cargas negativas presentes no plano infinito são consideradas fixas. Este modelo idealizado pode representar, por exemplo, uma membrana lipídica com grupos polares iônicos suportada numa interface sólida plana em contato com solução aquosa.

A relação clássica de Boltzmann entre a concentração de microíons $n_i(x)$ e sua energia potencial eletrostática associada $U_i(x) = z_i q \Psi(x)$ é dada por

$$n_i(x) = n_{0i} e^{-z_i q \Psi(x) / k_B T}. \quad (3)$$

Note que a relação acima *não é exata*, pois no fator de Boltzmann foi utilizado o potencial eletrostático local *médio* $\Psi(x)$, enquanto rigorosamente ele deveria conter o potencial de força médio [6, 7]. Neste sentido, podemos interpretar a EPB como sendo baseada numa aproximação de campo médio.

No caso geral, a densidade total de cargas $\rho(x)$ é dada por $\rho(x) = \sum_i z_i q n_i(x)$. Como agora estamos considerando a presença de apenas uma espécie de contraíons (monovalentes e positivos, $z_1 = +1$) e como podemos tomar $\Psi(x=0) = 0$ por convenção, temos $n(x=0) \equiv n_0$ e $\rho(x=0) \equiv \rho_0 = qn_0$, ambos constantes, conduzindo a

$$\rho(x) = qn(x) = qn_0 e^{-q\Psi(x)/k_B T}, \quad (4)$$

onde $n(x)$ é a concentração de contraíons monovalentes positivos.

Por outro lado, a equação de Poisson para o sistema representado na Figura 1 na região $x > 0$ — considerada como um meio dielétrico contínuo e homogêneo de constante ϵ — é dada por (no sistema CGS)

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho(x), \quad \text{para } x > 0. \quad (5)$$

Substituindo a Eq. (4) em (5), obtemos a EPB para o plano infinito carregado sem sal,

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi q}{\epsilon} n_0 e^{-q\Psi(x)/k_B T}, \quad \text{para } x > 0, \quad (6)$$

versão unidimensional da Eq. (1) na presença de apenas contraíons monovalentes positivos. Salientamos novamente que a EPB representa uma *aproximação de campo médio* para $\Psi(x)$, pois as correlações locais entre os microíons foram completamente ignoradas. Nesta aproximação os microíons são tratados como um gás ideal inhomogêneo, cuja perda de uniformidade provém apenas da interação com o potencial eletrostático local *médio* $\Psi(x)$. Em particular, a aproximação de campo médio representada pela EPB não fornece bons resultados caso os microíons sejam multivalentes ou quando a densidade de carga superficial σ é suficientemente elevada [11].

Devemos resolver a Eq. não-linear (6), sujeita às condições de contorno para o potencial eletrostático $\Psi(x)$:

- Uma vez que o sistema é considerado globalmente neutro, a densidade de cargas para $x \rightarrow \infty$ deve se anular, $\rho(x \rightarrow \infty) = 0$, pois a carga total livre (integrada) deve ser igual e de sinal contrário à carga superficial do plano, $q \int_0^\infty n(x) dx = \int_0^\infty \rho(x) dx = q|\sigma| > 0$, que por sua vez é finita. Conseqüentemente, o campo elétrico também se anula no infinito, $E_\infty = E(x \rightarrow \infty) = -(d\Psi/dx)_{x \rightarrow \infty} = 0$.

- Podemos escolher arbitrariamente, por convenção, $\Psi(x = \bar{x}) = 0$ para qualquer valor de \bar{x} . Em alguns casos será conveniente tomar $\bar{x} = 0$, enquanto para outros, $\bar{x} \rightarrow \infty$.
- Como $|\sigma|$ é a densidade superficial de partículas carregadas no plano, sabemos que o campo elétrico nas suas proximidades é dado por $E_0 = -4\pi q|\sigma|/\epsilon$, que segue da aplicação, para essa geometria, da lei de Gauss eletrostática, Eq. (2), ou da integração da equação de Poisson (5), $\int_0^\infty [d^2\Psi(x)/dx^2] dx = (d\Psi/dx)_\infty - (d\Psi/dx)_{0+} = E_0 = -(4\pi/\epsilon) \int_0^\infty \rho(x)dx = -4\pi q|\sigma|/\epsilon$.

A fim de simplificar a notação, introduzimos o potencial eletrostático adimensional $\psi(x) \equiv q\Psi(x)/k_B T$ e definimos o comprimento de Bjerrum $l_B \equiv q^2/\epsilon k_B T$, que corresponde à distância na qual a energia associada à interação eletrostática de dois elétrons imersos no meio de constante dielétrica ϵ é da ordem da energia térmica $k_B T$. Assim, a EPB (6) para o plano infinito carregado sem sal pode ser reescrita como

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -4\pi l_B n(x) = -4\pi l_B n_0 e^{-\psi(x)}. \quad (7)$$

3.1 Solução linearizada

Considerando a energia potencial eletrostática $q\Psi(x)$ pequena em relação à energia térmica $k_B T$, temos $\psi(x) \equiv q\Psi(x)/k_B T \ll 1$ e podemos linearizar a exponencial $e^{-\psi(x)} = 1 - \psi(x) + \mathcal{O}[\psi^2(x)]$ da EPB (7), obtendo a sua versão linearizada,

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -4\pi l_B n_0 [1 - \psi(x)] = \frac{1}{\lambda_D^2} [\psi(x) - 1] = \kappa_D^2 [\psi(x) - 1], \quad (8)$$

em termos do comprimento de blindagem de Debye-Hückel $\lambda_D \equiv 1/\sqrt{4\pi l_B n_0}$ ou, mais freqüentemente, de seu inverso $\kappa_D \equiv 1/\lambda_D = \sqrt{4\pi l_B n_0}$. Embora dissemos anteriormente que a EPB não inclui correlações microiônicas, a teoria original de Debye-Hückel para eletrólitos fortes simétricos [8] incorpora automaticamente estas correlações que foram aqui ignoradas. São exatamente elas que dão origem a uma contribuição eletrostática não-nula para a energia livre, sendo responsáveis pelas correções não-triviais ao resultado de campo médio [6, 7].

A solução geral desta equação diferencial de segunda ordem (conhecida como equação de Helmholtz) é dada por

$$\psi(x) = 1 + A e^{-x/\lambda_D} + B e^{x/\lambda_D}. \quad (9)$$

Como o campo elétrico deve se anular para $x \rightarrow \infty$, $(d\psi/dx)_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0$, temos que a constante de integração $B = 0$. Além disso, como $qE_0/k_B T = -(d\psi/dx)_{x=0} = -4\pi q^2 |\sigma| / \epsilon k_B T = -4\pi l_B |\sigma|$, temos $A = -4\pi l_B \lambda_D |\sigma|$. Finalmente, tomando $\psi(x=0) = 0$ implica $A = -4\pi l_B \lambda_D |\sigma| = -1$, que fornece a concentração de contraíons nas proximidades do plano carregado $n_0 = 4\pi l_B \sigma^2$ e o comprimento de blindagem de Debye–Hückel, nesta geometria e aproximação, se reduz a $\lambda_D = 1/(4\pi l_B |\sigma|)$.

Temos então que o potencial eletrostático adimensional $\psi(x)$ de uma placa infinita com carga superficial negativa uniforme, imersa em meio dielétrico com contraíons neutralizadores monovalentes e positivos é dado, na aproximação linearizada, por

$$\psi(x) = 1 - e^{-x/\lambda_D}. \quad (10)$$

Note que a solução linearizada obtida, Eq. (10), não satisfaz à aproximação $\psi(x) \ll 1$ para $x \gg \lambda_D$, a qual no entanto, foi empregada como hipótese na sua dedução. Isto indica, portanto, que esta aproximação linearizada não é confiável. Substituindo a solução linearizada, Eq. (10), na EPB (7), obtemos a concentração local de contraíons,

$$n(x) = -\frac{1}{4\pi l_B} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{|\sigma|}{\lambda_D} e^{-x/\lambda_D} = 4\pi l_B \sigma^2 e^{-x/\lambda_D}. \quad (11)$$

As Eqs. (10) e (11), que definem o potencial eletrostático adimensional $\psi(x)$ e a concentração local de contraíons $n(x)$ na aproximação linearizada apresentam decaimento exponencial e são representadas, respectivamente, nas Figuras 2 e 3 em comparação com as suas versões não-lineares exatas.

3.2 Solução exata não-linearizada

Desejamos resolver agora a EPB (7) sem recorrer à aproximação linear na qual consideramos $\psi(x) \ll 1$. Utilizando a identidade matemática $d^2\psi/dx^2 = \frac{1}{2}d[\psi'^2]/d\psi$, onde $\psi'(x) \equiv d\psi(x)/dx$, podemos reescrever a Eq. (7) sob a forma

$$\frac{d[\psi'^2]}{d\psi} = -8\pi l_B n_0 e^{-\psi}, \quad (12)$$

a qual pode ser facilmente integrada como função de ψ . As condições de contorno do problema são:

- $\psi'(x \rightarrow \infty) = 0$: o campo elétrico para $x \rightarrow \infty$ se anula, pois as cargas dos contraíons positivos neutralizam a carga negativa da placa devido à eletroneutralidade global do sistema. Ou seja, a quantidade de cargas livres presentes

no solvente (meio dielétrico) deve ser igual à quantidade de cargas fixas na placa para manter o sistema global eletricamente neutro.

- $\psi(x = 0) = 0$: por convenção o potencial eletrostático é escolhido como zero para $x = 0$.
- $\psi'(x = 0) = 4\pi l_B |\sigma|$, devido à aplicação da lei de Gauss eletrostática à superfície carregada em $x = 0$, cuja densidade uniforme de cargas é $q\sigma < 0$. Esta condição é idêntica à aplicada para a versão linearizada de $\psi(x)$.
- $n(x \rightarrow \infty) = 0$, pois a carga total integrada dos contraíons neutralizam a carga do plano, $q \int_0^\infty n(x) dx = \int_0^\infty \rho(x) dx = q|\sigma| > 0$, que por sua vez é finita. Conseqüentemente devemos ter $e^{-\psi(x \rightarrow \infty)} \rightarrow 0$ que implica $\psi(x \rightarrow \infty) \rightarrow \infty$.

Desta forma podemos integrar a equação diferencial através de $\int_{\psi'^2(0)}^{\psi'^2(x)} d\psi'^2 = -8\pi l_B n_0 \int_0^{\psi(x)} e^{-\psi} d\psi$, obtendo o seguinte resultado,

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = A + B e^{-\psi}, \quad (13)$$

onde $A = (4\pi l_B \sigma)^2 - 8\pi l_B n_0$ e $B = 8\pi l_B n_0$.

No entanto, para $x \rightarrow \infty$, $\psi'(x \rightarrow \infty) = 0$ e $e^{-\psi(x \rightarrow \infty)} = 0$, resultando em $A = 0$, que por sua vez implica a condição $n_0 = 2\pi l_B \sigma^2$, ou seja, a concentração de contraíons (exata) nas proximidades do plano carregado corresponde na realidade à *metade* daquela prevista pela aproximação linear. A equação diferencial a ser resolvida se reduz a

$$\frac{d\psi}{dx} = 4\pi l_B |\sigma| e^{-\psi/2}, \quad (14)$$

cuja solução nos fornece o potencial eletrostático adimensional

$$\psi(x) = \ln(1 + x/b)^2, \quad (15)$$

onde introduzimos o comprimento de Gouy–Chapman [9] $b \equiv 2/\sqrt{B} = 1/(2\pi l_B |\sigma|)$, que representa uma distância característica para o decaimento algébrico da concentração de contraíons. Substituindo a solução não-linear, Eq. (15), na EPB (7), obtemos a concentração de contraíons

$$n(x) = \frac{n_0}{(1 + x/b)^2} = \frac{2\pi l_B \sigma^2}{(1 + x/b)^2}. \quad (16)$$

Na próxima seção iremos comparar o potencial eletrostático adimensional $\psi(x)$ e a concentração de contraíons $n(x)$ obtidos através da linearização da EPB com aqueles obtidos pela solução exata de sua versão não-linear.

3.3 Sobre a linearização da EPB de um plano infinito carregado em solução aquosa sem adição de sal

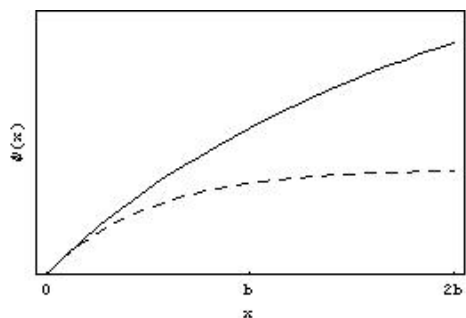


Figura 2: Comparação entre as versões linearizada (curva tracejada) e não-linear (curva contínua) para o potencial eletrostático adimensional $\psi(x)$, Eqs. (10) e (15).

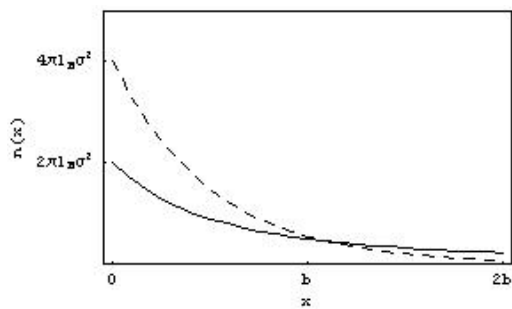


Figura 3: Comparação entre as versões linearizada (curva tracejada) e não-linear (curva contínua) para a concentração local de contraíons $n(x)$, Eqs. (11) e (16).

Nas Figuras 2 e 3, as Eqs. (15) e (16), obtidas pela solução exata da EPB não-linear (7), podem ser comparadas, respectivamente, com as suas versões linearizadas, Eqs. (10) e (11).

Comparando o potencial eletrostático adimensional $\psi(x)$ e a concentração de contraíons $n(x)$ obtidos através da linearização da EPB com aqueles obtidos pela solução exata de sua versão não-linear, constatamos que de nenhuma forma conseguimos aproximar as duas expressões, o que nos leva a concluir que, para o plano infinito carregado imerso em solução aquosa sem adição de sal, a linearização da EPB não é válida e não pode ser utilizada. Na versão aproximada linearizada, o decaimento é *exponencial*, enquanto a solução não-linear exata apresenta decaimento *algébrico*, comportamentos qualitativamente distintos que não podem ser reduzidos reciprocamente um no outro.

3.4 Valores típicos para sistemas biológicos

Considerando um sistema que consiste de uma membrana carregada negativamente com densidade de carga $\sigma = -0,7 \text{ nm}^{-2}$ [5] imersa em água deionizada ($\epsilon = 80$) com contraíons monovalentes e a uma temperatura $T = 300 \text{ K}$, queremos obter a

densidade de contraíons na superfície e a uma distância $x = 0,25$ nm, onde as dimensões da membrana são muito maiores do que 0,25 nm. Este sistema biológico pode ser aproximado pelo modelo de um plano infinito sem adição de sal. Um valor típico de l_B é 0,71 nm [5], portanto $b = 0,32$ nm. A densidade de contraíons, expressa em cargas/nm³, é dada por

$$n(x) = \frac{2,19}{(1 + x/0,32)^2}, \quad (17)$$

com x expresso em nm.

Portanto obtemos para $x = 0$, $n(x = 0) = n_0 = 2,19$ cargas/nm³. Para uma distância $x = 0,25$ nm da membrana, $n(x = 0,25) = 0,69$ cargas/nm³. Ou seja, perto do plano temos uma densidade de contraíons de aproximadamente 2 cargas elementares por nm³ e para uma pequena distância do plano de 0,25 nm, temos menos de uma carga elementar por nm³. Considerando, por exemplo, o raio iônico do Na⁺, 102 pm [10], temos que cada íon tem um volume esférico de aproximadamente $4,4 \times 10^{-3}$ nm³, ou seja, cabem no máximo em torno de 230 íons sódio em um nm³. Desta forma, esperamos que esse caso possa ser tratado pela aproximação de Poisson–Boltzmann, pois os íons estão bem afastados uns dos outros e portanto as interações entre eles podem ser desprezadas, validando a aproximação do potencial eletrostático local (microscópico) pelo potencial eletrostático médio. A aproximação de Poisson–Boltzmann não é válida, no entanto, quando os microíons são multivalentes ou quando a densidade superficial de carga σ é elevada [11].

4 Plano infinito uniformemente carregado com adição de sal

Consideremos o problema de um plano infinito com densidade de carga superficial uniforme negativa $q\sigma < 0$ em contato com solvente polar (contraíons positivos dissolvidos em água) com adição de sal monovalente, sendo os microíons confinados ao semi-espaco positivo, ou seja, apenas em $x > 0$. O sal adicionado constituirá um eletrólito forte que se dissocia completamente em água. Como seus íons positivos serão considerados da mesma espécie química que os contraíons, não há distinção entre eles. A geometria do sistema é semelhante ao caso sem sal, representado na Figura 1, porém haverá a presença adicional de microíons negativos provenientes da dissociação salina.

Neste caso, temos dois tipos de microíons dissolvidos no solvente, os cátions (contraíons e íons positivos de sal, que são considerados da mesma espécie química),

caracterizados pela concentração $n_+(x)$, e os ânions (íons negativos do sal, chamados também de coíons, pois têm carga de mesmo sinal do plano) caracterizados por $n_-(x)$. A energia potencial eletrostática associada é dada por $U_i(x) = z_i q \Psi(x)$ com valências $z_+ = +1$ e $z_- = -1$, pois os cátions e os ânions são monovalentes. Para $x \rightarrow \infty$ ambas as concentrações de microíons $n_{\pm}(x)$ convergem para uma constante, n_s , associada à concentração macroscópica de sal adicionado. Temos então que as suas densidades são dadas pelos fatores de Boltzmann associados $e^{-U_i(x)/k_B T}$,

$$n_i(x) = n_s e^{-z_i q \Psi(x)/k_B T}, \quad (18)$$

onde i pode ser $+$ ou $-$, referente aos cátions ou ânions, respectivamente.

De acordo com as condições de contorno na Eq. (18), estabelecemos o zero do potencial em $x = \infty$, isto é $\Psi(x \rightarrow \infty) = 0$. A densidade total de cargas é dada por

$$\rho(x) = \sum_i q z_i n_i(x) = q n_s \sum_i z_i e^{-z_i \psi(x)} = -2q n_s \operatorname{sh} \psi(x), \quad (19)$$

onde $\psi(x) \equiv q \Psi(x)/(k_B T)$ é o potencial eletrostático adimensional, como definido na seção 3. Substituindo a Eq. (19) na equação de Poisson (5), obtemos a EPB para este problema

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -4\pi l_B \sum_i z_i n_i(x) = \kappa_D^2 \operatorname{sh} \psi(x), \quad \text{para } x > 0, \quad (20)$$

onde o comprimento de Bjerrum l_B foi definido na seção 3 e o inverso do comprimento de blindagem de Debye–Hückel é dado agora por $\kappa_D \equiv \sqrt{8\pi l_B n_s}$. Note que, em comparação com o problema sem adição de sal, fizemos a substituição $n_0 \rightarrow 2n_s$ na definição de κ_D .

A EPB na presença de sal, Eq. (20), deve ser resolvida com as seguintes condições de contorno:

- $\psi(x \rightarrow \infty) = 0$: o potencial eletrostático é definido como zero para $x = \infty$ para que ambas as concentrações de microíons sejam n_s . Isto implica em densidade de carga nula para $x \rightarrow \infty$, isto é $\rho(x \rightarrow \infty) = -q n_s + q n_s = 0$, associada à eletroneutralidade do sal adicionado.
- $\psi'(x \rightarrow \infty) = 0$: o campo elétrico se anula para $x \rightarrow \infty$, pois a carga total integrada de microíons $\int_0^\infty \rho(x) dx = q \int_0^\infty [n_+(x) - n_-(x)] dx = q|\sigma|$, é igual e de sinal oposto à carga uniforme do plano.

- $\psi'(x = 0) = 4\pi l_B |\sigma|$, devido à aplicação da lei de Gauss eletrostática à superfície carregada em $x = 0$, cuja densidade uniforme de cargas é $q\sigma < 0$.

Utilizando novamente a identidade matemática $d^2\psi/dx^2 = \frac{1}{2}d[\psi'^2]/d\psi$, onde $\psi'(x) \equiv d\psi(x)/dx$, podemos reescrever a Eq. (20) como

$$\frac{d[\psi'^2]}{d\psi} = 2\kappa_D^2 \text{sh } \psi. \quad (21)$$

Integrando esta equação diferencial para ψ , $\int_{\psi'^2(\infty)}^{\psi'^2(x)} d\psi'^2 = 2\kappa_D^2 \int_{\psi(\infty)}^{\psi(x)} \text{sh } \psi d\psi$, com as condições de contorno impostas para $x \rightarrow \infty$, obtemos

$$\psi'(x) = \frac{d\psi}{dx} = \kappa_D \sqrt{2 \text{ch } \psi - 2} = -2\kappa_D \text{sh} \left(\frac{\psi}{2} \right), \quad (22)$$

onde a escolha de sinal foi efetuada levando-se em conta que $\psi < 0$. No entanto, para $x = 0$, $\psi'(x = 0) = 4\pi l_B |\sigma| = 2/b$, onde $b = 1/(2\pi l_B |\sigma|)$ é o comprimento de Gouy–Chapman, definido anteriormente, resultando no potencial eletrostático no plano carregado em $x = 0$, $\psi_0 \equiv \psi(x = 0) = -2\text{arcsch}(1/\kappa_D b) < 0$.

Para obtermos a solução $\psi(x)$ da equação diferencial original (20), basta invertermos a relação $\int_{\psi_0}^{\psi(x)} d\psi / \text{sh}(\psi/2) = 2 \ln \text{th}(\psi/4) \Big|_{\psi_0}^{\psi(x)} = -2\kappa_D \int_0^x dx$, que nos fornece

$$\text{th}[\psi(x)/4] = e^{-\kappa_D x} \text{th}(\psi_0/4) \leq 0. \quad (23)$$

Note que no limite $|\psi(x)| \ll 1$ — válido quando $|\psi_0| \ll 1 \rightarrow \kappa_D b \gg 1$ — temos $\psi(x) \approx 4e^{-\kappa_D x} \text{th}(\psi_0/4)$, produzindo um decaimento exponencial característico de um tratamento linearizado, conforme Eq. (10). Diferentemente da situação na qual há apenas contraíons, a linearização fornecerá, neste caso, o resultado assintótico correto no regime dominado pelo sal adicionado, válido quando $\kappa_D b \gg 1$.

Utilizando a identidade $\text{arch}x = \frac{1}{2} \ln[(1+x)/(1-x)]$, temos que as concentrações de cátions e ânions, $n_{\pm}(x) = n_s e^{\mp\psi(x)}$, são dadas por

$$n_{\pm}(x) = n_s \left[\frac{1 - e^{-\kappa_D x} \text{th}(\psi_0/4)}{1 + e^{-\kappa_D x} \text{th}(\psi_0/4)} \right]^{\pm 2}. \quad (24)$$

Utilizando a identidade trigonométrica $\text{sh } 4x = 4 \text{th } x (1 + \text{th}^2 x) / (1 - \text{th}^2 x)^2$, temos que a densidade total de cargas $\rho(x) = q[n_+(x) - n_-(x)]$ é dada por

$$\rho(x) = -8qn_s e^{-\kappa_D x} \text{th}(\psi_0/4) \frac{[1 + e^{-2\kappa_D x} \text{th}^2(\psi_0/4)]}{[1 - e^{-2\kappa_D x} \text{th}^2(\psi_0/4)]^2}. \quad (25)$$

Podemos observar que, para a mesma geometria, a adição de sal monovalente com cátions de mesma espécie química dos contraíons da solução nos dá um resultado muito diferente e bem menos trivial. No entanto, no regime dominado pelo sal adicionado ($\kappa_D b \gg 1$), poderíamos ter utilizado a versão linearizada para obter a solução assintótica com decaimento exponencial $\propto e^{-\kappa_D x}$.

5 Dois planos infinitos uniformemente carregados sem adição de sal

Consideremos o problema de dois planos infinitos, cada um com densidade de carga superficial uniforme negativa $q\sigma < 0$, separados por uma distância $2L$ e em contato com solvente polar (contraíons positivos dissolvidos em água) — para o caso sem adição de sal. O sistema está representado esquematicamente na Figura 4.

A concentração de contraíons, $n(x)$, e a densidade total de cargas, $\rho(x)$, são dadas por

$$n(x) = n_0 e^{-\psi(x)}, \quad \rho(x) = qn_0 e^{-\psi(x)}, \quad (26)$$

onde n_0 é a concentração de contraíons no plano mediano localizado em $x = 0$ — a qual será determinada posteriormente — que está associada à escolha do zero do potencial eletrostático, $\psi(x = 0) = 0$.

Temos, portanto, a seguinte EPB para este caso,

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -4\pi l_B n_0 e^{-\psi(x)}, \quad (27)$$

expressa em termos de parâmetros convenientes, analogamente às seções anteriores. Empregando os mesmos artifícios utilizados previamente, obtemos a equação

$$\frac{d[\psi'^2]}{d\psi} = -2\kappa_D^2 e^{-\psi}, \quad (28)$$

onde definimos o inverso do comprimento de blindagem de Debye–Hückel $\kappa_D \equiv \sqrt{4\pi l_B n_0}$ em termos da concentração n_0 de contraíons no plano mediano localizado em $x = 0$.

O sistema possui simetria de inversão $x \rightarrow -x$, portanto, basta resolvermos o problema para $0 < x < L$. As condições de contorno neste intervalo são:

- $\psi'(x = 0) = 0$: o campo eletrostático é nulo em $x = 0$, pois a carga total dos contraíons do plano $x = 0$ até $x = L$ é igual e de sinal contrário à carga superficial do plano carregado localizado em $x = L$.

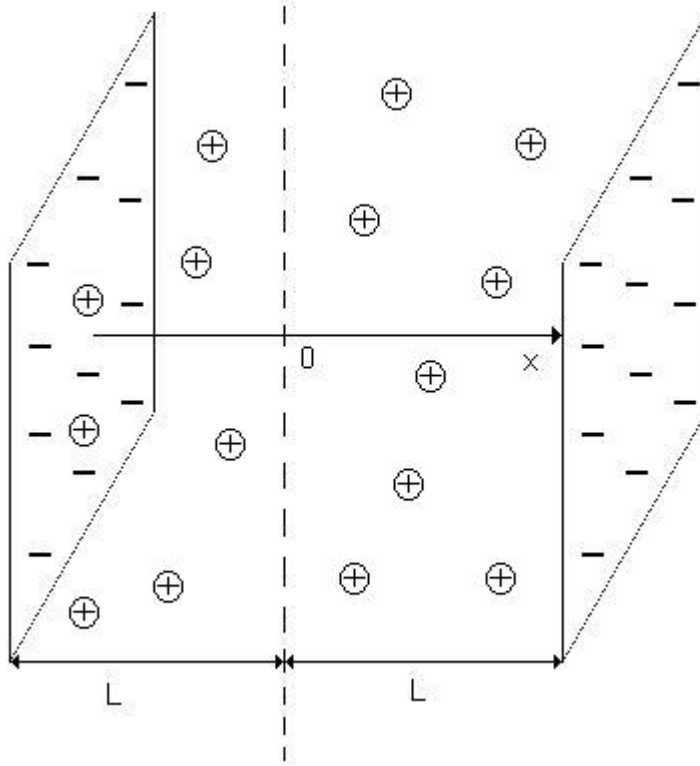


Figura 4: Dois planos infinitos negativamente carregados com água e contraíons positivos na região $-L < x < L$. As regiões $|x| \geq L$ são impenetráveis ao solvente e nos planos $x = \pm L$ há uma densidade de carga superficial uniforme $q\sigma < 0$ — tomada como negativa, sem perda de generalidade. Devido à sua simetria, só há dependência das propriedades do sistema com a coordenada x perpendicular aos planos carregados. Além disso, há também simetria de inversão $x \rightarrow -x$.

- $\psi(x = 0) = 0$: o potencial eletrostático é definido como zero para $x = 0$ para que a concentração de contraíons em $x = 0$ seja n_0 , o qual será determinado posteriormente pelas condições de contorno.
- $\psi'(x = L) = -4\pi l_B |\sigma|$, devido à aplicação da lei de Gauss da eletrostática ao plano carregado localizado em $x = L$.

Integrando a Eq. (28) com as condições de contorno para $x = 0$, obtemos

$$\psi'(x) = \frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{2}\kappa_D \sqrt{e^{-\psi} - 1}, \quad (29)$$

onde a escolha de sinal foi efetuada levando-se em conta que $\psi'(x) < 0$ no intervalo $0 < x < L$. Ao integrarmos a equação diferencial acima, obtemos

$$\arctan \sqrt{e^{-\psi(x)} - 1} = -\frac{1}{2} \int_{\psi(0)=0}^{\psi(x)} \frac{d\psi}{\sqrt{e^{-\psi} - 1}} = \frac{\kappa_D x}{\sqrt{2}},$$

ou seja, $e^{-\psi(x)} = 1 + \tan^2(\kappa_D x / \sqrt{2}) = 1 / \cos^2(\kappa_D x / \sqrt{2})$. Desta forma, ao isolarmos $\psi(x)$, obtemos a solução exata para o potencial eletrostático adimensional,

$$\psi(x) = \ln \left[\cos^2 \left(\kappa_D x / \sqrt{2} \right) \right]. \quad (30)$$

Substituindo a Eq. (30) na Eq. (26), obtemos a concentração local de contraíons

$$n(x) = \frac{n_0}{\cos^2(\kappa_D x / \sqrt{2})}. \quad (31)$$

Como era esperado, a densidade de contraíons é maior próxima aos planos e o potencial eletrostático é mínimo no plano mediano localizado em $x = 0$.

Diferenciando a Eq. (30) com relação a x e aplicando a condição de contorno na superfície do plano carregado, obtemos

$$\psi'(x = L) = -\sqrt{2}\kappa_D \tan \left(\kappa_D L / \sqrt{2} \right) = -4\pi l_B |\sigma| = -2/b, \quad (32)$$

que fornece a equação de autovalores para o inverso do comprimento de blindagem, $\tan(\kappa_D L / \sqrt{2}) = \sqrt{2} / (\kappa_D b)$. Se resolvermos essa equação para κ_D , podemos determinar a concentração de contraíons no plano mediano $n_0 = \kappa_D^2 / (4\pi l_B)$, de tal forma que o potencial eletrostático $\psi(x)$ e o perfil de densidade de contraíons $n(x)$ podem ser conhecidos fixando-se os valores de b e L .

6 Dois planos infinitos uniformemente carregados com adição de sal

Do ponto de vista geométrico este caso é semelhante àquele da seção anterior, porém agora há adição de sal monovalente, que constituirá um eletrólito forte que se dissocia completamente em água. Uma representação esquemática do sistema é análoga à da Figura 4, porém agora há a presença adicional de coíons na região entre os planos carregados $-L < x < L$.

A EPB que descreve o sistema é idêntica à Eq. (20) para o caso de um plano na presença de sal,

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -4\pi l_B \sum_i z_i n_i(x) = \kappa_D^2 \text{sh } \psi(x), \quad \text{para } -L < x < L, \quad (33)$$

onde o inverso do comprimento de blindagem de Debye–Hückel é expresso novamente em termos da concentração macroscópica do sal adicionado, $\kappa_D \equiv \sqrt{8\pi l_B n_s}$.

Neste caso, no entanto, não temos qualquer referência para o zero do potencial, já que estamos confinados a uma região finita. No entanto, como há simetria de inversão $x \rightarrow -x$, basta resolvermos o problema para $0 < x < L$, cujas condições de contorno são:

- $\psi'(x = 0) = 0$: o campo elétrico para $x = 0$ se anula, pois a densidade de carga integrada dos microíons $\int_0^L \rho(x) dx = q \int_0^L [n_+(x) - n_-(x)] dx = q|\sigma|$, é igual e contrária à carga do plano localizado em $x = L$.
- $\psi'(x = L) = -4\pi l_B |\sigma|$, devido à aplicação da lei de Gauss eletrostática à superfície carregada em $x = L$, cuja densidade uniforme de cargas é $q\sigma < 0$.

A solução é análoga ao caso de apenas um plano na presença de sal monovalente,

$$\frac{d[\psi'^2]}{d\psi} = 2\kappa_D^2 \text{sh } \psi, \quad (34)$$

mas devido às condições de contorno serem distintas, obtemos

$$\psi'(x) = \frac{d\psi}{dx} = -\kappa_D \sqrt{2 \text{ch } \psi - 2 \text{ch } \psi_0}, \quad (35)$$

onde a escolha de sinal foi efetuada levando-se em conta que $\psi'(x) < 0$ no intervalo $0 < x < L$ e $\psi_0 \equiv \psi(x = 0)$ é o potencial eletrostático no plano mediano localizado em $x = 0$.

Integrando a equação diferencial acima, obtemos

$$\int_{\psi_0}^{\psi(x)} \frac{d\psi}{\sqrt{2 \text{ch } \psi - 2 \text{ch } \psi_0}} = \frac{F \left(\arccos \left[\text{sh } \frac{\psi_0}{2} / \text{sh } \frac{\psi(x)}{2} \right] \middle| 1 / \text{ch}^2 \frac{\psi_0}{2} \right)}{\text{ch } \frac{\psi_0}{2}} = -\kappa_D x, \quad (36)$$

onde $F(\psi|m) \equiv \int_0^\psi d\theta / \sqrt{1 - m \sin^2 \theta}$ é a integral elíptica incompleta de primeiro tipo [13, 14, 15, 16].

A integral elíptica incompleta de primeiro tipo pode ser invertida [12], fornecendo a solução exata para o problema

$$\psi(x) = -2 \operatorname{arcsch} \left[\operatorname{sh} \frac{\psi_0}{2} / \operatorname{cn} \left(\kappa_D x \operatorname{ch} \frac{\psi_0}{2} \left| \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{\psi_0}{2}} \right. \right) \right], \quad (37)$$

onde cn é a amplitude do cosseno das funções elípticas de Jacobi [13, 14, 15, 16]. O potencial eletrostático ψ_0 no plano mediano é expresso em termos de (κ_D, b, L) resolvendo-se simultaneamente o sistema de equações de autovalores

$$\sqrt{2 \operatorname{ch} \psi_L - 2 \operatorname{ch} \psi_0} = \frac{2}{\kappa_D b}, \quad \psi_L = -2 \operatorname{arcsch} \left[\operatorname{sh} \frac{\psi_0}{2} / \operatorname{cn} \left(\kappa_D L \operatorname{ch} \frac{\psi_0}{2} \left| \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{\psi_0}{2}} \right. \right) \right],$$

obtidas pelas condições de contorno em $x = L$.

Obtemos, portanto, as soluções explícitas para as densidades de microíons,

$$n_{\pm}(x) = n_s \exp \left\{ \pm 2 \operatorname{arcsch} \left[\operatorname{sh} \frac{\psi_0}{2} / \operatorname{cn} \left(\kappa_D x \operatorname{ch} \frac{\psi_0}{2} \left| \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{\psi_0}{2}} \right. \right) \right] \right\}. \quad (38)$$

Podemos observar que apenas a inclusão de um outro plano carregado no sistema e a adição de sal monovalente conduz a um problema não-trivial do ponto de vista matemático.

7 Conclusão

Iniciou-se a familiarização da aluna com a resolução da EPB através do estudo do sistema de um plano infinito carregado imerso em solução aquosa, sem e com adição de sal, e também do estudo do sistema de dois planos infinitos carregados imersos em solução aquosa, sem e com adição de sal.

Foi possível, através da aproximação de Poisson–Boltzmann, obter expressões analíticas para o potencial eletrostático e para a densidade de cargas livres para cada sistema depois de algumas manipulações algébricas, e foi constatada a não trivialidade dos resultados mesmo para sistemas muito simples. Por exemplo, ao adicionarmos um sal monovalente com cátions de mesma espécie química dos contraíons, as equações já se tornaram complicadas, como no caso dos dois planos infinitos, cuja solução para o potencial eletrostático é expresso em termos de uma integral elíptica.

Um resultado importante que obtivemos é que a linearização da EPB não é válida para um plano infinito imerso em água na ausência de sal, que foi verificado comparando as soluções obtidas através da linearização com o tratamento exato. Desta forma não aplicamos, para os outros casos, a linearização da EPB.

Consideramos que, durante o período de seis meses, obtivemos grandes avanços na familiarização da bolsista com a EPB, expandindo seu conhecimento nesta área, bem como aumentando o anseio e a curiosidade por assuntos mais profundos, o que facilitará e motivará seus estudos para a tese de mestrado.

Referências

- [1] W. M. Gelbart, R. F. Bruinsma, P. A. Pincus e V. A. Parsegian, *Physics Today* **53**(9), 38 (2000).
- [2] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2a. edição (Academic Press, London) 1992. Capítulo 12.
- [3] S. A. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes* (Westview Press, Boulder) 2003. Seções 5.5 e 7.5.
- [4] G. B. Benedek e F. M. H. Villars, *Physics with Illustrative Examples from Medicine and Biology*, vol. 3, 2a. edição (Springer-Verlag, New York) 2000. Seção 3.1.C.
- [5] P. Nelson, *Biological Physics: Energy, Information, Life* (W. H. Freeman, New York) 2004. Seções 7.4 e 8.3.
- [6] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics* (Dover Publications, New York) 1986.
- [7] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper and Row, New York) 1976.
- [8] P. Debye e E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
- [9] G. Gouy, *J. Phys. Paris* **9**, 457 (1910); *Ann. Phys.* **7**, 129 (1917); D. L. Chapman, *Philos. Mag.* **25**, 475 (1913).
- [10] http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius, acessado em dezembro de 2007.
- [11] Y. Levin, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 1577 (2002); Y. Levin, *Braz. J. Phys.* **34**, 1158 (2004).

- [12] M. N. Tamashiro e H. Schiessel, *Phys. Rev. E* **68**, 066106 (2003).
- [13] Higher Transcendental Functions, Bateman Manuscript Project, editado por A. Erdélyi, W. Magnus, F. Oberhettinger e F. G. Tricomi (McGraw-Hill, New York) 1953. Vol. II.
- [14] Handbook of Mathematical Functions, editado por M. Abramowitz e I. A. Stegun (Dover, New York) 1970.
- [15] P. F. Byrd e M. D. Friedman, Handbook of Elliptic Integrals for Engineers and Scientists, 2a. edição (Springer-Verlag, Berlin) 1971.
- [16] I. S. Gradshteyn e I. M. Ryzhik, Table of Integrals, Series, and Products, 5a. edição, editado por Alan Jeffrey (Academic Press, San Diego) 1994.