

Diogo Martins Gonçalves de Moraes

**Interações Eletrostáticas de Aglomerados Moleculares
em Eletrólitos**



1910001411





T. 1410/05

**Interações Eletrostáticas de Aglomerados Moleculares
em Eletrólitos**

Diogo Martins Gonçalves de Moraes

Dissertação de Mestrado
Pós-Graduação em Biofísica Molecular

Rua Cristóvão Colombo, 2265 Jardim Nazareth

Caixa Postal 136

15054-000 - São José do Rio Preto - SP - Brasil

Telefone: (017) 221-2200

Fax: (017) 224-8692



1577.3
M827x

200901003

13/06/2005

Doação

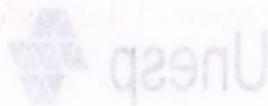
R\$ 21,00

Autor(a)

076/2005

168/05

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



Interações Eletrostáticas de Aglomerados Moleculares
em Eletrólitos

Morais, Diogo Martins Gonçalves de.

Interações eletrostáticas de aglomerados moleculares em eletrólitos / Diogo
Martins Gonçalves de Moraes. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2005
65 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Augusto Agostinho Neto

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Instituto de
Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biofísica. 2. Macromoléculas - Interações. 3. Interação eletrostática. 4.
Poisson-Boltzmann. I. Agostinho Neto, Augusto. II. Universidade Estadual
Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU - 577.352

Rua Cristóvão Colombo, 2385 Jd. Ayrão, Marília
CEP 13.083-900 - São José do Rio Preto - SP - Brasil
Telefone: (017) 331-3300
Fax: (017) 331-3300



Interações Eletrostáticas de Aglomerados Moleculares em Eletrólitos

Diogo Martins Gonçalves de Moraes

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Câmpus de São José do Rio Preto, São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Agostinho Neto

São José do Rio Preto

2005



Resumo

Interações eletrostáticas são determinantes no referente às propriedades físico-químicas de sistemas coloidais, assim como sistemas constituídos de membranas biológicas e soluções micelares. Devido a grande importância destes sistemas, modelos tratando interações eletrostáticas têm sido extensivamente estudados.

Neste trabalho, é apresentado um modelo para descrever a interação de um aglomerado carregado e membrana imersos em solução eletrolítica. A interação de uma partícula carregada que pode simular uma micela, vesícula de transporte ou proteína globular e membrana é analisada por um modelo que conduz a um problema matemático com condições de contorno.

Fazendo uso do método da função de Green, encontramos uma expressão geral para a energia potencial eletrostática da interação destes aglomerados carregados com a membrana em termos das funções de Bessel e os coeficientes de Wigner.



Agradecimentos

Gostaria de agradecer a

Prof. Dr. Augusto Agostinho Neto, pela orientação, incentivo e apoio durante todas as etapas do trabalho.

Prof. Dr. José Roberto Ruggiero e Prof. Dr. Elso Drigo Filho, pelas sugestões e críticas feitas no exame geral de qualificação.

Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro nestes dois anos de dedicação à pesquisa.

Todos os amigos do Departamento de Física, pelas ricas discussões.



Abstract

Electrostatic interactions are determinative regarding to the physical-chemistry properties of colloidal systems, as well as systems consisting of biological membranes and micellar solutions. Due to the large importance of these systems, models treating electrostatic interactions have been extensively studied. In this work, is presented a model to describe the interaction of one charged molecular agglomerate with a membrane immersed in electrolytical solution. The interaction of the charged particle (micelle, transport vesicle or globular protein) with the membrane is analyzed by a model that lead to a mathematical problem with boundary conditions. Making use of the method of Green's function, we find general expression for the electrostatic potential energy of the interaction of these charged molecular agglomerates with the membrane, in terms of the Bessel's functions and of the Wigner's coefficients.

Sumário

4 Casos Particulares

1	1.1 Interação Monopolo-Monopolo, Monopolo-Dipolo e Dipolo-Dipolo	6
	1.1 Membranas Biológicas	6
	1.2 Meio Celular	8
	1.3 Equilíbrio eletrostático	9
	1.4 Equação de Poisson-Boltzmann	12
	1.5 Aproximação de Debye-Hückel	14
2	2.1 Discussão e Resultados	17
	2.1 Objetivos do Trabalho	17
	2.2 Modelo	18
3	3.1 Interação entre Membrana e Aglomerado Carregado	20
	3.2 Funções de Green	21
	3.2.1 Introdução	21
	3.2.2 Contorno no Infinito	22

3.2.3	Superfície de Contorno	23
3.3	Solução Geral do modelo	23
3.3.1	Potencial Eletrostático	23
3.3.2	Energia Potencial Eletrostática	25
3.3.3	Expansão Multipolar da Energia	25
4	Casos Particulares	28
4.1	Interação Monopolo-Monopolo, Monopolo-Dipolo e Dipolo-Dipolo	28
4.2	Interação Dipolo-Dipolo	29
4.3	Interação Monopolo-Monopolo	31
4.3.1	Força Eletrostática	35
4.3.2	Densidade de Cargas Induzida	37
5		42
5.1	Discussão e Resultados	42
A	Expansão da Função de Green em coordenadas polares esféricas	45
B	Expressão para $Y_{nm}(\hat{r}_0 - \vec{d})k_n(\kappa \vec{r}_0 - \vec{d})$	50
C	Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel para Simetria Plana	54
C.1	Poisson-Boltzmann	54



C.2 Debye-Hückel	58
C.3 Relação entre as soluções de Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel para simetria plana	61

Capítulo 1

1.1 Membranas Biológicas

Todas as células possuem uma membrana (também chamada membrana plasmática), que separa o meio intracelular do extracelular e desempenha um papel importante no transporte de substâncias.

As células eucariotas possuem, além da membrana plasmática, um sistema de organelas constituintes de subistemas celulares. Exemplos de organelas envolvidas por membrana são: núcleo, retículo endoplasmático, mitocôndrias, cloroplastos, complexo de Golgi.

As bases estruturais da membrana são constituídas por componentes lipídicos e protéicos. Os lipídeos das membranas são moléculas anfipáticas, isto é, possuem uma extremidade hidrofílica (solúvel em meio aquoso) e uma cadeia hidrofóbica (insolúvel em meio aquoso). Entre os lipídeos frequentes nas membranas celulares encontram-se fosfolípidos (fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina, fosfatidilserina e fosfatiditreonina), esfingolipídios, glicolipídios e colesterol. Os fosfolípidos e os esfingolipídios contêm o radical fosfato e são chamados fosfolípidos.



Tabela 1.1: Composição lipídica (porcentagem do total)

Lípido	Membrana Plasmática de glândula de fígado	Membrana Plasmática de Célula Vermelha	Mitocôndria	Retículo Endoplasmático
Colésterol	17	23	38	10
Fosfolípidos	47	18	35	17
Glicolípidos	34	57	22	65
Proteínas	21	17	25	8
Carboidratos	2	5	1	0
Ácidos nucleicos	0	0	0	0

Capítulo 1

1.1 Membranas Biológicas

Todas as células possuem uma membrana (também chamada membrana plasmática), que separa o meio intracelular do extracelular e desempenha um papel importante no transporte de substâncias.

As células eucariotas possuem, além da membrana plasmática, um sistema de organelas constituintes de subsistemas celulares. Exemplos de organelas envolvidas por membrana são: núcleo, retículo endoplasmático, mitocôndrias, cloroplastos, complexo de Golgi.

As bases estruturais da membrana são constituídas por componentes lipídicos e protéicos. Os lipídios das membranas são moléculas anfipáticas, isto é, possuem uma extremidade hidrofílica (solúvel em meio aquoso) e uma cadeia hidrofóbica (insolúvel em meio aquoso). Entre os lipídios frequentes nas membranas celulares encontram-se fosfoglicerídios (fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina, fosfatidilserina e fosfatidiltreonina), esfingolipídios, glicolipídios e colesterol. Os fosfoglicerídios e os esfingolipídios contêm o radical fosfato e são chamados fosfolipídios.



Tabela 1.1: Composição lipídica (porcentagem do total)[1]

Lípido	Membrana Plasmática de célula de fígado	Membrana Plasmática de Glóbulo Vermelho	Mitocôndria	Retículo Endoplasmático
Colesterol	17	23	03	06
Fosfatidiletanolamina	07	18	35	17
Fosfatidilserina	04	07	02	05
Fosfatidilcolina	24	17	39	40
Esfingomieline	19	18	00	05
Glicolípido	07	03	-	-
Outros	22	14	21	27

A composição lipídica varia muito, conforme cada tipo de membrana. Os fosfolípidos majoritários nas membranas de células de mamíferos são: fosfatidilcolina, fosfatidilserina, esfingomieline e fosfatidiletanolamina. Os números são apresentados na tabela 1.1.

Devido à natureza anfipática e à sua forma, os lípidos quando em solução aquosa, e sob algumas condições, formam bicamadas. A parte hidrofóbica constitui o interior da bicamada e a extremidade hidrofílica mantém-se em contato com o meio aquoso (Figura 1.1).

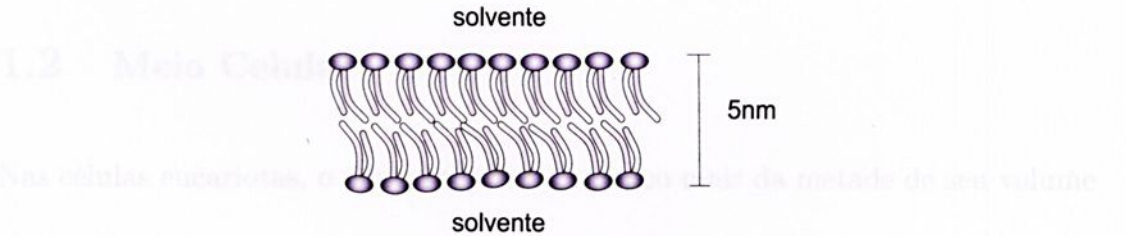


Figura 1.1: Bicamada lipídica



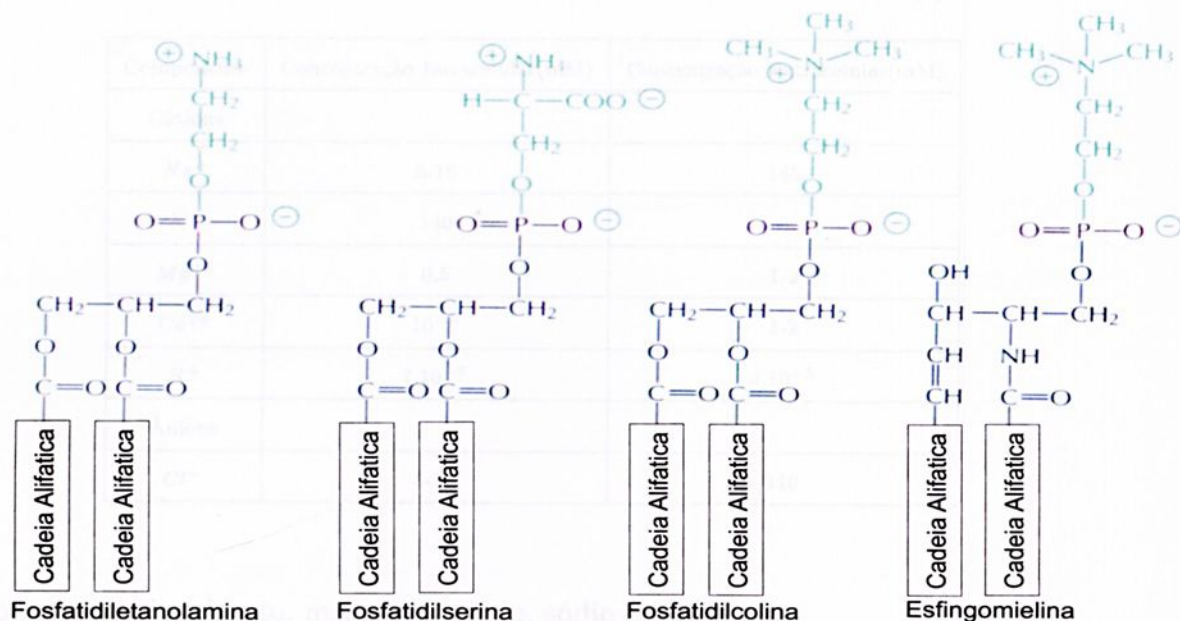


Figura 1.2: Estrutura química dos principais fosfolipídios

Todos os fosfolipídios têm ao menos dois grupos dissociáveis, o fosfato (negativo) e o nitrogênio (positivo), o que lhes confere uma carga líquida nula. No entanto, a fosfatidilserina, devido a presença do carboxilato, apresenta uma carga líquida negativa (Figura 1.2).

1.2 Meio Celular

Nas células eucariotas, o citosol representa pouco mais da metade de seu volume total e é o sítio de síntese e degradação de proteínas. É constituído de uma solução aquosa de pH 7,2, com elevada concentração de moléculas orgânicas, além de íons

Tabela 1.2: Concentração iônica de uma célula típica de mamífero[1]

Componente	Concentração Intracelular(mM)	Concentração Extracelular(mM)
Cátions		
Na^+	5-15	145
K^+	140	5
Mg^{2+}	0,5	1-2
Ca^{2+}	10^{-4}	1-2
H^+	$7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Ânions		
Cl^-	5-15	110

como potássio, cloreto, magnésio, cálcio, sódio e fosfato.

A célula, como um todo é eletricamente neutra, isto é, contém em seu interior mesmo número de cargas positivas e negativas. A tabela 1.2 mostra a composição iônica de uma célula típica de mamífero, embora a célula contenha muito outros ânions e cátions não listados, tais como HCO_3^- (bicarbonato), PO_4^{3-} (fosfato), ácidos nucleicos, proteínas, etc.

Devido à equivalência de força iônica, eletrólitos de aproximadamente $150mM$ de íons monovalentes são usados frequentemente para simular o meio celular.

1.3 Equilíbrio eletrostático

A análise de sistemas que simulam o meio celular é feita sob a hipótese de que estes se encontram em equilíbrio termodinâmico.

Ao menos no que diz respeito à interação eletromagnética, podemos verificar



em que condições o sistema estaria em equilíbrio eletrostático, lembrando, é claro, que o equilíbrio do sistema como um todo é devido a outros fatores além da interação eletromagnética.

O tempo de relaxação de um sistema sob perturbação de um campo elétrico externo ou de uma variação nos valores da densidade de cargas pode ser avaliado, a partir da equação de continuidade:

$$\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1.1)$$

Na equação acima $\vec{J}$ representa o vetor densidade de corrente. O princípio em que repousa a equação é o princípio da conservação da carga elétrica.

Se o meio que constitui o sistema apresenta características ôhmicas e isotrópicas, o vetor densidade de corrente é escrito como:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}. \quad (1.2)$$

As grandezas ρ , $\vec{J}$ e $\vec{E}$ descrevem perturbações ao sistema e σ representa a condutividade característica do meio.

Usando a lei de Gauss $\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi \frac{\rho}{\epsilon}$, temos que (1.1) se apresenta como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -4\pi \frac{\sigma}{\epsilon} \rho$$

A solução da equação acima é dada por $\rho(t) = \rho(0)e^{(-4\pi \frac{\sigma}{\epsilon} t)}$. Podemos então observar que a perturbação $\rho(t)$ decai com um tempo de relaxação $\tau = \frac{\epsilon}{4\pi\sigma}$, sendo ϵ o valor da constante dielétrica do meio.



Tabela 1.3: Condutividade Iônica na água a 25°C [11]

$NaCl$	ν	$\lambda(mSm^2mol^{-1})$
Na^+	1	5,01
Cl^-	1	7,63

Se considerarmos um eletrólito, composto por 100 mM de NaCl, temos que

$$\sigma = \Lambda_m c = (\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-) c = 1,26 S/m^1 = 1,13 \cdot 10^{10} s^{-1}.$$

Λ_m é a condutividade molar e c a concentração do sal. Os valores da condutividade dos cátions (λ_+) e dos ânions (λ_-), assim como seus respectivos coeficientes estequiométricos, são dados na Tabela 1.3.

Uma estimativa do tempo de relaxação é obtida atribuindo a ϵ o valor da constante dielétrica da água a 25°C ², e considerando o valor da condutividade característica ($1,13 \cdot 10^{10} s^{-1}$) do eletrólito, tendo portanto $\tau = 5,5 \times 10^{-10} s$.

Quando consideramos soluções que simulam meios fisiológicos, onde a concentração de sais é maior ou igual a 100 mM, temos que o tempo de relaxação do sistema após uma perturbação é ainda menor.

As informações e números apresentados permitem tratar eventos como o deslocamento de aglomerados moleculares imersos em soluções de eletrólitos com o campo e as cargas em equilíbrio eletrostático.

¹Sistema Gaussiano: $S/m = 9 \cdot 10^9 s^{-1}$

² $\epsilon = 78,5$



1.4 Equação de Poisson-Boltzmann

Considerando um meio linear e isotrópico, com constante dielétrica ϵ e densidade de cargas ρ , temos que a equação que relaciona potencial eletrostático e densidade de cargas é a equação de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -4\pi \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon} \quad (1.3)$$

Os símbolos têm significado usual, sendo ∇^2 o operador laplaciano.

Ao tratarmos um sistema composto por uma solução iônica, temos que a densidade de cargas ρ será dada pela soma das densidades das espécies iônicas presentes no sistema:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i z_i e n_i(\vec{r}) \quad (1.4)$$

O parâmetro z_i representa a valência do íon, e representa o valor da carga do elétron³ e n_i o número de íons da espécie i por unidade de volume.

Admitindo que toda interação possa ser representada pelo potencial eletrostático médio [?], temos para o potencial químico da espécie iônica i , em qualquer parte do sistema:

$$\mu_i(\vec{r}) = \mu_{0i} + kT \ln(n_i(\vec{r})) + z_i e \Psi(\vec{r}) \quad (1.5)$$

O termo μ_{0i} compreende a contribuição de uma molécula ou íon atômico no que se refere às suas propriedades intrínsecas, em termos de valores médios (graus de liberdade vibracional, rotacional e translacional, estados nucleares e eletrônicos,

³ $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ e.s.u



sendo que estes dois últimos, via de regra, são tomados no estado fundamental). O termo $kT \ln(n_i)$ compreende a contribuição entrópica coletiva, sendo k a constante de Boltzmann⁴ e $z_i e \Psi$ a contribuição dada pela interação eletrostática.

Considerando duas regiões distintas do sistema designadas por $\vec{r}_0$ e $\vec{r}$, e atribuindo o valor $\Psi(\vec{r}_0) = 0$, podemos escrever:

$$\mu_i(\vec{r}_0) = \mu_{0i} + kT \ln(n_{i0}(\vec{r}_0)) \text{ e}$$

$$\mu_i(\vec{r}) = \mu_{0i} + kT \ln(n_i(\vec{r})) + z_i e \Psi(\vec{r})$$

Admitindo o equilíbrio termodinâmico, temos que o potencial químico é o mesmo para regiões quaisquer do sistema, isto é, $\mu_i(\vec{r}_0) = \mu_i(\vec{r})$. Logo obtemos

$$n_i(\vec{r}) = n_{i0} e^{\left(\frac{-z_i e \Psi(\vec{r})}{kT}\right)} \quad (1.6)$$

conhecida como distribuição de Boltzmann para espécies iônicas, sendo n_{i0} a concentração de íons da espécie i onde o potencial eletrostático médio é nulo. Substituindo (1.6) em (1.4), obtemos:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i z_i e n_{i0} e^{\left(\frac{-z_i e \Psi(\vec{r})}{kT}\right)} \quad (1.7)$$

que é a densidade de cargas em termos das cargas dos íons, do potencial eletrostático médio, da temperatura e da concentração de íons por unidade de volume onde o potencial eletrostático médio é nulo.

Substituindo (1.7) em (1.3), obtemos:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = - \sum_i \frac{4\pi z_i e n_{i0}}{\epsilon} e^{\left(\frac{-z_i e \Psi(\vec{r})}{kT}\right)} \quad (1.8)$$

⁴ $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ ergs. K^{-1}



Esta é uma equação diferencial parcial não linear conhecida como equação de Poisson-Boltzmann. Sua solução analítica existe para casos muito específicos, como sistemas dotados de simetria cilíndrica com uma espécie iônica na solução [2], e sistemas com simetria plana contendo misturas de íons mono e bivalentes [3].

Figura 1.3: Átomos iônicos

1.5 Aproximação de Debye-Hückel

Devido à condição de eletroneutralidade da solução eletrólita, a aproximação

O efeito da força iônica do meio pode ser tratado através da teoria de Debye-Hückel, a qual permite a aplicação da equação de Poisson-Boltzmann a sistemas que podem ser adequadamente representados como um conjunto de cargas em um meio de constante dielétrica uniforme e de baixa força iônica, de forma que a energia potencial eletrostática ($z_i e \Psi(\vec{r})$) em qualquer ponto da solução seja desprezível em relação a energia térmica (kT). Em tais condições é possível tratar linearmente a distribuição iônica representada pelo fator exponencial da equação (1.8). A linearização da equação é feita através da expansão em série de Taylor do termo exponencial, e da utilização apenas do termo de primeira ordem:

$$e^{\left(\frac{-z_i e \Psi(\vec{r})}{kT}\right)} \approx \left(1 - \frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{kT}\right) \quad (1.9)$$

Substituindo então a relação (1.9) na equação (1.8), obtemos:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = - \sum_i \frac{4\pi z_i e n_{i0}}{\epsilon} + \sum_i \frac{4\pi (z_i e)^2 n_{i0}}{\epsilon kT} \Psi(\vec{r}) \quad (1.10)$$

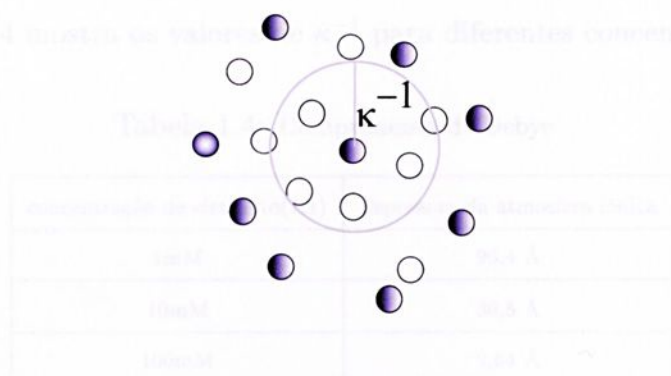


Figura 1.3: Atmosfera iônica

Devido à condição de eletroneutralidade da solução eletrolítica, o somatório do primeiro termo se anula ($\sum_i \frac{4\pi z_i e n_{i0}}{\epsilon} = 0$). Nestas condições, a equação (1.10) se reduz a equação de Helmholtz modificada,

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = \kappa^2 \Psi(\vec{r}) \quad (1.11)$$

cuja solução geral pode ser escrita em termos de funções conhecidas.

O fator

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon k T}{\sum_i 4\pi (z_i e)^2 n_{i0}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

é denominado *comprimento de Debye* [?], e está relacionado com a efetividade da blindagem produzida pela solução eletrolítica (Figura 1.3).

O aumento da concentração salina causa um decréscimo nesta grandeza, sugerindo que podemos interpretá-la como um parâmetro de escala que indica a distância em que o potencial produzido por um íon é efetivamente blindado.

A tabela 1.4 mostra os valores de κ^{-1} para diferentes concentrações.

Tabela 1.4: Comprimento de Debye

concentração de eletrólito(1:1)	Espessura da atmosfera iônica
1mM	96,4 Å
10mM	30,5 Å
100mM	9,64 Å
150mM	7,94 Å

2.1 Objetivos do Trabalho

Interações eletrostáticas são determinantes no referente às propriedades físico-químicas de sistemas coloidais, assim como sistemas constituídos por membranas biológicas e soluções micelares.

As considerações feitas no Capítulo 1 referente às propriedades de membranas e suas moléculas constituintes, assim como as propriedades de meio eletrolítico em que estas se encontram, permite a proposta de modelos que envolvem tratamento matemático para descrição quantitativa e análise de sistemas de interesse biológico.

Neste trabalho, é apresentado um modelo para descrever a interação de aglomerados moleculares carregados e membranas biológicas em eletrólitos.

A interação de uma partícula carregada que pode simular uma micela, vesícula de transporte ou proteína globular com uma membrana é analisada por um modelo que conduz a um problema matemático bem definido de contorno.

O objetivo principal do trabalho é obter a solução geral deste problema de



Capítulo 2

2.1 Objetivos do Trabalho

Interações eletrostáticas são determinantes no referente à propriedades físico-químicas de sistemas coloidais, assim como sistemas constituídos por membranas biológicas e soluções micelares.

As considerações feitas no Capítulo 1 referente às propriedades de membranas e suas moléculas constituintes, assim como às propriedades do meio eletrolítico em que estas se encontram, permite a proposta de modelos que envolve tratamento matemático para descrição quantitativa e análise de sistemas de interesse biológico.

Neste trabalho, é apresentado um modelo para descrever a interação de aglomerados moleculares carregados e membrana imersos em eletrólitos.

A interação de uma partícula carregada que pode simular uma micela, vesícula de transporte ou proteína globular com uma membrana é analisada por um modelo que conduz a um problema matemático com condições de contorno.

O objetivo principal do trabalho é obter a solução geral deste problema de



valor de contorno, o que nos permitirá avaliar o papel da interação eletrostática, descrita pelo modelo para algumas situações particulares.

2.2 Modelo

Para se fazer uma análise quantitativa de interações biomoleculares, tais como essa que nos propusemos a fazer, deve-se sempre recorrer aos modelos simplificados, uma vez que a heterogeneidade estrutural das partículas envolvidas e a não homogeneidade do meio em que estas se encontram não permitem tratamento matemático simples.

A seguir, serão apresentadas as aproximações e simplificações usadas, obtendo assim um modelo para a interação de uma membrana e um aglomerado molecular carregado, imersos em solução eletrolítica.

Vamos tratar uma solução eletrolítica como um dielétrico contínuo e os íons da solução pelo seu comportamento médio, além de considerar que sua distribuição é descrita pela estatística de Boltzmann ao redor de um aglomerado molecular carregado imerso na solução.

Feitas estas primeiras considerações, temos que o potencial eletrostático médio em todo o sistema, admitindo o equilíbrio termodinâmico, satisfaz a equação de Poisson-Boltzmann (1.8).

A fim de obtermos solução analítica para o problema de interesse, consideramos a aproximação de Debye-Hückel para o sistema. Essa consideração faz



com que o potencial eletrostático médio seja solução de uma equação diferencial parcial linear de Helmholtz (1.11), sendo escrita em termos de funções conhecidas.

Podemos verificar, em determinadas concentrações e em certas distâncias do aglomerado carregado, que o potencial eletrostático médio obtido da equação de Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel são equivalentes (Capítulo 5 - Discussão e Resultados).

Uma simplificação feita para a análise do comportamento das membranas biológicas é considerar membranas composta apenas por fosfolipídios. Os números apresentados no capítulo 1 a respeito da composição fosfolipídica de algumas células de mamíferos (Tabela 1.1) e sua estrutura química (Figura 1.2) nos sugere tratar membranas fosfolipídicas imersas em solução eletrolítica como sendo superfícies eletricamente neutras e condutoras. Isso se justifica pelo fato de termos íons dissociados na estrutura dos principais fosfolipídios, fazendo com que contraíons constituintes da solução eletrolítica sejam adsorvidos na membrana.

Fazendo tais considerações à respeito da membrana e da solução eletrolítica, temos que a interação entre um aglomerado molecular carregado e a membrana, imersos em solução, será sempre atrativa. Quando o aglomerado for carregado positivamente, teremos uma densidade de cargas induzida negativa e vice-versa. A formação da densidade de cargas induzida na membrana será sempre feita pela atração ou repulsão dos contraíons adsorvidos na membrana, dependendo da carga do aglomerado molecular com o qual está interagindo.



Capítulo 3

3.1 Interação entre Membrana e Aglomerado Carregado

Considerando a interação eletrostática de um aglomerado molecular com distribuição de carga superficial dada por $\sigma(\hat{r}_0)$ e uma superfície condutora neutra, plana e infinita, ambos imersos em solução eletrolítica (Figura 3.1), verificamos que o potencial eletrostático numa posição $\vec{r}$ do meio será devido a $\sigma(\hat{r}_0)$, juntamente com a densidade de cargas induzida na superfície condutora.

Como este potencial satisfaz a equação de Helmholtz modificada (1.11), temos o seguinte problema de valor de contorno:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) - \kappa^2 \Psi(\vec{r}) = 0, \forall \vec{r} \in V$$

$$\Psi(\vec{r} \in S) = 0$$

A solução do problema de valor de contorno será feita através do uso da função de Green, que será obtida com o uso do método das imagens.

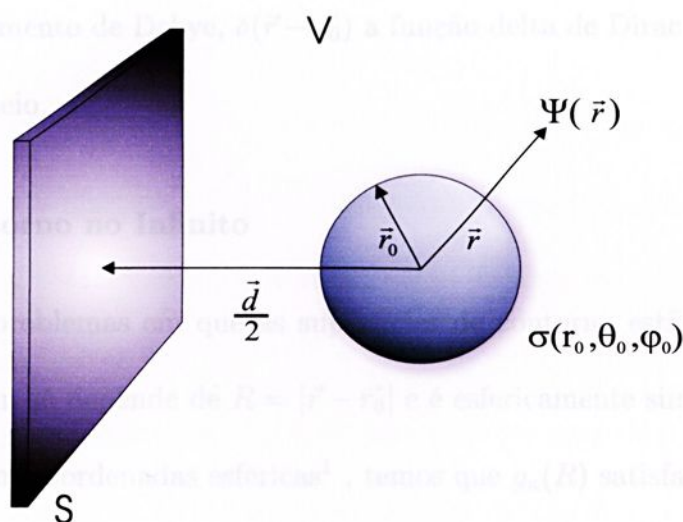


Figura 3.1: Problema de Valor de Contorno

3.2 Funções de Green

3.2.1 Introdução

Se $G(\vec{r} \setminus \vec{r}_0)$ for o campo gerado no ponto de observação $\vec{r}$ por uma fonte pontual unitária na posição $\vec{r}_0$, então o campo gerado em $\vec{r}$ por uma distribuição fonte $\rho(\vec{r}_0)$ é a soma de $G(\vec{r} \setminus \vec{r}_0)$ sobre todo o espaço de $\vec{r}_0$ ocupado pela fonte. A função G_ρ é chamada *função influência* ou *função de Green* [7].

A função de Green que descreve o potencial eletrostático em $\vec{r}$ devido à uma carga elétrica puntiforme imersa numa solução eletrolítica, satisfaz a equação não homogênea:

$$\nabla_{\vec{r}}^2 G_\kappa(\vec{r} \setminus \vec{r}_0) - \kappa^2 G_\kappa(\vec{r} \setminus \vec{r}_0) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (3.1)$$

Os símbolos têm significado usual. O operador laplaciano é representado por ∇^2 ,

κ^{-1} é o comprimento de Debye, $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$ a função delta de Dirac e ϵ a constante dielétrica do meio.

3.2.2 Contorno no Infinito

Para resolver problemas em que as superfícies de contorno estão no infinito, a função de Green só depende de $R = |\vec{r} - \vec{r}_0|$ e é esfericamente simétrica. Usando o Laplaciano em coordenadas esféricas¹, temos que $g_\kappa(R)$ satisfaz:

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) g_\kappa(R) - \kappa^2 g_\kappa(R) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \delta(\vec{R}) \quad (3.2)$$

Exceto para $\vec{r} = \vec{r}_0$, $Rg_\kappa(R)$ satisfaz a equação homogênea

$$\frac{d^2}{dR^2} (Rg_\kappa(R)) - \kappa^2 (Rg_\kappa(R)) = 0$$

cujas soluções são dadas por:

$$Rg_\kappa(R) = Ae^{-\kappa R} + Be^{\kappa R}$$

Para $R \rightarrow \infty$, temos que $g_\kappa(R)$ se anula, e para $R \rightarrow 0$ a singularidade $\frac{1}{\epsilon R}$, uma vez que o potencial tem comportamento coulombiano. Portanto fazemos $A = 1/\epsilon$ e $B = 0$ obtendo então a solução para (3.1), dada por $g_\kappa(\vec{r} \setminus \vec{r}_0) = \frac{e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{\epsilon|\vec{r}-\vec{r}_0|}$.

Nestas condições, o potencial eletrostático $\Psi(\vec{r})$ devido à distribuição de cargas superficial $\sigma(\hat{r}_0)$ de um aglomerado molecular imerso em solução eletrolítica, tal que $\nabla^2 \Psi(\vec{r}) - \kappa^2 \Psi(\vec{r}) = 0$, é dado por:

$$\Psi(\vec{r}) = \oint_{S_0} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{\epsilon|\vec{r}-\vec{r}_0|} \sigma(\hat{r}_0) dS_0 \quad (3.3)$$

¹ $\nabla_{\vec{r}}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$

3.2.3 Superfície de Contorno

Com contorno no infinito, $g_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0)$ é a função de Green apropriada. Em eletrostática, quando uma superfície de contorno é introduzida, uma contribuição ao potencial eletrostático passa a existir devido a carga induzida na superfície. Assim, podemos esperar que $G_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0) = g_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0) + F_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0)$, onde $F_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0)$ representa os efeitos do contorno. $F_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0)$ não pode ter uma singularidade dentro da região considerada, de forma que, quando $\vec{r} \rightarrow \vec{r}_0$, $G_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0) = g_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0)$. Para obter $F_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0)$ usamos o método das imagens.

3.3 Solução Geral do modelo

3.3.1 Potencial Eletrostático

Considerando o problema de valor de contorno (Figura 3.1):

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) - \kappa^2 \Psi(\vec{r}) = 0, \forall \vec{r} \in V$$

$$\Psi(\vec{r} \in S) = 0$$

admitamos que exista uma distribuição de cargas, caracterizada pela densidade $\sigma(\hat{r}_0')$, inteiramente situada na região externa a V , porém com posição simétrica à distribuição em V e tal que, juntas, produzam nos pontos da fronteira feitos pela superfície condutora plana, o mesmo potencial nulo prescrito pela condição de contorno do problema considerado. Assim, ao nosso problema de valor de contorno (Figura 3.2 a), fazemos corresponder um outro, que denominaremos problema associado (Figura 3.2 b), sem fronteiras e com a seguinte distribuição

de cargas: $\sigma(\hat{r}_0)$ em V e $\sigma(\hat{r}'_0)$ em V' .

Visto que para o problema associado é conhecida a distribuição de cargas em todo o espaço, temos a seguinte solução para o potencial do problema associado

$$\Psi(\vec{r}) = \oint_{S_0} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{\epsilon|\vec{r}-\vec{r}_0|} \sigma(\hat{r}_0) dS_0 + \oint_{S'_0} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}'-\vec{r}'_0|}}{\epsilon|\vec{r}'-\vec{r}'_0|} \sigma(\hat{r}'_0) dS'_0, \forall \vec{r} \in V \cup V',$$

onde $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{d}$, $\sigma(\hat{r}'_0) = -\sigma(\hat{r}_0)$ e V' a região do espaço complementar a V .

Notemos que $\Psi(\vec{r})$ é tal que $\nabla^2 \Psi(\vec{r}) - \kappa^2 \Psi(\vec{r}) = 0, \forall \vec{r} \in V$, visto que $\sigma(\hat{r}'_0) = 0$ para $\vec{r} \in V$ e ainda que $\Psi(\vec{r}) = 0$, para $\vec{r}$ localizado na superfície condutora plana, por construção do problema associado. Portanto, para $\vec{r}$ restrito a V , temos:

$$\Psi(\vec{r}) = \oint_{S_0} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{\epsilon|\vec{r}-\vec{r}_0|} \sigma(\hat{r}_0) dS_0 + \oint_{S'_0} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}'-\vec{r}'_0|}}{\epsilon|\vec{r}'-\vec{r}'_0|} \sigma(\hat{r}'_0) dS'_0, \forall \vec{r} \in V \quad (3.4)$$

O método acima exposto, que consiste em achar a solução de um problema de

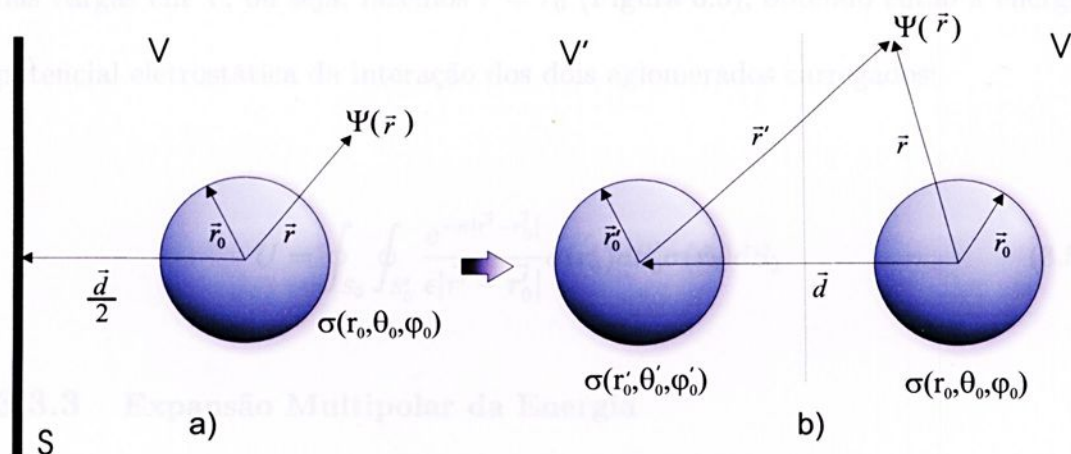


Figura 3.2: Método das Imagens

valor de contorno com condições de contorno de Dirichlet resolvendo um problema sem fronteiras com uma distribuição adicional $\sigma(\hat{r}'_0)$ na região V' externa a V é chamado método das imagens, sendo que $F_\kappa(\vec{r} \backslash \vec{r}'_0) = \frac{e^{-\kappa|\vec{r}' - \vec{r}'_0|}}{\epsilon|\vec{r}' - \vec{r}'_0|}$.

Podemos verificar que a função de Green $G_\kappa(\vec{r} \backslash \vec{r}'_0) = \frac{e^{-\kappa|\vec{r} - \vec{r}'_0|}}{\epsilon|\vec{r} - \vec{r}'_0|} + \frac{e^{-\kappa|\vec{r}' - \vec{r}'_0|}}{\epsilon|\vec{r}' - \vec{r}'_0|}$ encontrada para o nosso problema foi usada na teoria clássica de interações entre macroíons esféricos, apresentada por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO).[5]

3.3.2 Energia Potencial Eletrostática

Sendo os efeitos da densidade de carga induzida na superfície condutora plana bem representados por $\sigma(\hat{r}'_0)$ do problema associado, podemos partir para o cálculo da energia potencial eletrostática do nosso problema de interesse. Para isto, calculamos o potencial eletrostático devido a soma das cargas em V' nas posições das cargas em V , ou seja, fazemos $\vec{r} = \vec{r}'_0$ (Figura 3.3), obtendo então a energia potencial eletrostática da interação dos dois aglomerados carregados:

$$U = \oint_{S_0} \oint_{S'_0} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}' - \vec{r}'_0|}}{\epsilon|\vec{r}' - \vec{r}'_0|} \sigma(\hat{r}'_0) dS'_0 \sigma(\hat{r}_0) dS_0 \quad (3.5)$$

3.3.3 Expansão Multipolar da Energia

Conhecido a expansão da função de Green $\frac{e^{-\kappa|\vec{r}' - \vec{r}'_0|}}{\epsilon|\vec{r}' - \vec{r}'_0|}$ [Apêndice A], dada por:

$$G_\kappa(\vec{r} \backslash \vec{r}'_0) = \frac{e^{-\kappa|\vec{r}' - \vec{r}'_0|}}{\epsilon|\vec{r}' - \vec{r}'_0|} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{8\kappa}{\epsilon} i_n(\kappa|\vec{r}'_0|) k_n(\kappa|\vec{r}'|) Y_{nm}^*(\theta'_0, \phi'_0) Y_{nm}(\theta', \phi')$$

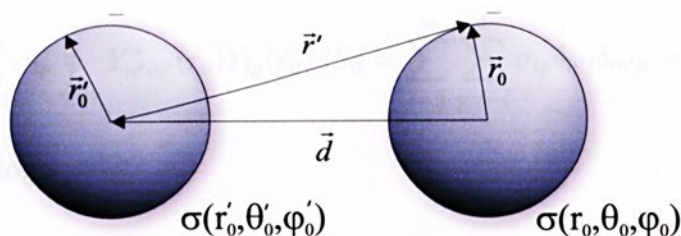


Figura 3.3: Cálculo da Energia Potencial Eletrostática

temos que a expressão (3.5) pode ser escrita como:

$$U = \oint_{S_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{8\kappa}{\epsilon} i_n(\kappa|\vec{r}'_0|) k_n(\kappa|\vec{r}'|) Y_{nm}(\hat{r}') \sigma(\hat{r}_0) dS_0 \oint_{S'_0} \sigma(\hat{r}'_0) Y_{nm}^*(\hat{r}'_0) dS'_0.$$

Lembrando que $\vec{r}' = \vec{r}_0 - \vec{d}$ e utilizando a relação (B.5) obtida no apêndice B para $k_n(\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|) Y_{nm}(\hat{r}_0 - \vec{d})$, temos que

$$\begin{aligned} U = & \frac{32\kappa\pi}{\epsilon} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (-1)^{n'} i_{n'}(\kappa|\vec{r}_0|) \oint_{S_0} Y_{n'm'}^*(\hat{r}_0) \sigma(\hat{r}_0) dS_0 \times \\ & \times \sum_{N=|n-n'|}^{n+n'} \sum_{M=-N}^N (-1)^{N+M} \left[\frac{(2n+1)(2n'+1)(2N+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} n & n' & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ & \times \begin{pmatrix} n & n' & N \\ m & m' & M \end{pmatrix} Y_{N,-M}(\hat{d}) k_N(\kappa|\vec{d}|) i_n(\kappa|\vec{r}_0|) \oint_{S'_0} Y_{nm}^*(\hat{r}'_0) \sigma(\hat{r}'_0) dS'_0 \quad (3.6) \end{aligned}$$

Expandindo $\sigma(\hat{r}_0)$ e $\sigma(\hat{r}'_0)$ em função dos Harmônicos Esféricos, temos que

$$\oint_{S_0} Y_{n'm'}^*(\hat{r}_0) \sigma(\hat{r}_0) dS_0 = \oint_{S_0} Y_{n'm'}^*(\hat{r}_0) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{p=-l}^l \sigma_{lp} Y_{lp}(\hat{r}_0) dS_0 =$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{p=-l}^l \sigma_{lp} \oint_{S_0} Y_{n'm'}^*(\hat{r}_0) Y_{lp}(\hat{r}_0) dS_0 = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{p=-l}^l \sigma_{lp} \delta_{n'l} \delta_{m'p} = \sigma_{n'm'} \quad (3.7)$$

e de forma análoga

$$\begin{aligned} \oint_{S'_0} Y_{nm}^*(\hat{r}'_0) \sigma(\hat{r}'_0) dS'_0 &= \oint_{S'_0} Y_{nm}^*(\hat{r}'_0) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{p=-l}^l \sigma_{lp} Y_{lp}(\hat{r}'_0) dS'_0 = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{p=-l}^l \sigma_{lp} \oint_{S'_0} Y_{nm}^*(\hat{r}'_0) Y_{lp}(\hat{r}'_0) dS'_0 = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{p=-l}^l \sigma_{lp} \delta_{nl} \delta_{mp} = \sigma_{nm}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde δ_{ab} é uma função delta de Kronecker, dada por $\delta_{ab} = 0$ quando $a \neq b$ e $\delta_{ab} = 1$ quando $a = b$.

Substituindo (3.7) e (3.8) em (3.6), temos que a expressão geral para a energia potencial eletrostática do problema considerado é dada por:

$$\begin{aligned} U &= \frac{32\kappa\pi}{\epsilon} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (-1)^{n'} i_{n'}(\kappa|\vec{r}_0|) i_n(\kappa|\vec{r}_0|) \sigma_{n'm'} \sigma_{nm} \times \\ &\times \sum_{N=|n-n'|}^{n+n'} \sum_{M=-N}^N (-1)^{N+M} \left[\frac{(2n+1)(2n'+1)(2N+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} n & n' & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} n & n' & N \\ m & m' & M \end{pmatrix} Y_{N,-M}(\hat{d}) k_N(\kappa|\vec{d}|) \end{aligned} \quad (3.9)$$



Capítulo 4

Casos Particulares

4.1 Interação Monopolo-Monopolo, Monopolo-Dipolo e Dipolo-Dipolo

Para n e n' variando de 0 a 1 na expressão geral para a energia (3.9), podemos obter os termos que representam as interações monopolo-monopolo, monopolo-dipolo e dipolo-dipolo:

$$\begin{aligned} U = & \frac{1}{\epsilon} \{ [16\kappa i_0(\kappa | \vec{r}_0 |) i_0(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{00} \sigma_{00} \sqrt{\pi} Y_{00}(\hat{d})] + \\ & + [16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_0(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_1(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{1,-1} \sigma_{00} \sqrt{\pi} Y_{1,-1}(\hat{d}) + \\ & + 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_0(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_1(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{10} \sigma_{00} \sqrt{\pi} Y_{10}(\hat{d}) + \\ & + 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_0(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_1(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{11} \sigma_{00} \sqrt{\pi} Y_{11}(\hat{d}) - \\ & - 16\kappa i_0(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_1(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{00} \sigma_{1,-1} \sqrt{\pi} Y_{1,-1}(\hat{d}) - \\ & - 16\kappa i_0(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_1(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{00} \sigma_{11} \sqrt{\pi} Y_{11}(\hat{d}) - \\ & - 16\kappa i_0(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_1(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{00} \sigma_{10} \sqrt{\pi} Y_{10}(\hat{d})] + \\ & + [16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{11} \sigma_{1,-1} \sqrt{\pi} Y_{00}(\hat{d}) + \\ & + 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{1,-1} \sigma_{11} \sqrt{\pi} Y_{00}(\hat{d}) - \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}_0^T |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{1,-1} \sigma_{1,-1} \frac{\sqrt{30\pi}}{5} Y_{2,-2}(\hat{d}) - \\
& - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}_0^T |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{10} \sigma_{1,-1} \frac{\sqrt{15\pi}}{5} Y_{2,-1}(\hat{d}) - \\
& - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}_0^T |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{11} \sigma_{1,-1} \frac{\sqrt{5\pi}}{5} Y_{20}(\hat{d}) - \\
& - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}_0^T |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{1,-1} \sigma_{10} \frac{\sqrt{15\pi}}{5} Y_{2,-1}(\hat{d}) - \\
& - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}_0^T |) k_0(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{10} \sigma_{10} \sqrt{\pi} Y_{00}(\hat{d}) - \\
& - 32\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}_0^T |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{10} \sigma_{10} \frac{\sqrt{5\pi}}{5} Y_{20}(\hat{d}) - \\
& - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}_0^T |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{11} \sigma_{10} \frac{\sqrt{15\pi}}{5} Y_{21}(\hat{d}) - \\
& - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}_0^T |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{1,-1} \sigma_{11} \frac{\sqrt{5\pi}}{5} Y_{20}(\hat{d}) - \\
& - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}_0^T |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{10} \sigma_{11} \frac{\sqrt{15\pi}}{15} Y_{21}(\hat{d}) - \\
& - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}_0^T |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{11} \sigma_{11} \frac{\sqrt{30\pi}}{5} Y_{22}(\hat{d}) + \dots \}
\end{aligned}$$

As funções de Bessel esféricas modificadas do primeiro e terceiro tipo são dadas por:[8]

$$i_0(z) = \frac{\sinh z}{z} \quad k_0(z) = \frac{\pi e^{-z}}{2z} \quad k_2(z) = \frac{\pi e^{-z}}{2z} (1 + 3z^{-1} + 3z^{-2})$$

$$i_1(z) = -\frac{\sinh z}{z^2} + \frac{\cosh z}{z} \quad k_1(z) = \frac{\pi e^{-z}}{2z} (1 + z^{-1})$$

4.2 Interação Dipolo-Dipolo

Se assumirmos $\vec{d}$ orientado no eixo z , temos para os harmônicos esféricos:

$$Y_{00}(\hat{d}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{21}(\hat{d}) = Y_{2,-1}(\hat{d}) = 0$$

$$Y_{10}(\hat{d}) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{22}(\hat{d}) = Y_{2,-2}(\hat{d}) = 0$$

$$Y_{11}(\hat{d}) = Y_{1,-1}(\hat{d}) = 0$$

$$Y_{2,0}(\hat{d}) = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{4\pi}}$$

Podemos então verificar que os termos que representam a energia potencial eletrostática da interação dipolo-dipolo numa solução eletrolítica são dados por:

$$\begin{aligned} U_{\text{dipolo-dipolo}} = & \frac{1}{\epsilon} \{ 8\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{11} \sigma_{1,-1} + \\ & + 8\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{1,-1} \sigma_{11} - 8\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{11} \sigma_{1,-1} - \\ & - 8\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{1,-1} \sigma_{11} - 8\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{10} \sigma_{10} - \\ & - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_2(\kappa | \vec{d} |) \sigma_{10} \sigma_{10} \} \end{aligned}$$

Multiplicando $U_{\text{dipolo-dipolo}}$ por $\frac{|\vec{r}_0||\vec{r}'_0|}{|\vec{r}_0||\vec{r}'_0|}$ e lembrando que:

$$\sigma_{n'm'} = \int Y_{n'm'}^*(\hat{r}_0) \sigma(\hat{r}_0) dS_0 \text{ e } \sigma_{nm} = \int Y_{nm}^*(\hat{r}'_0) \sigma(\hat{r}'_0) dS'_0$$

obtemos a energia em termos dos *momentos de multipolos* [6]

$$q_{n'm'} = \int Y_{n'm'}^*(\hat{r}_0) |\vec{r}_0|^{n'} \sigma(\hat{r}_0) dS_0 \text{ e } q_{nm} = \int Y_{nm}^*(\hat{r}'_0) |\vec{r}'_0|^n \sigma(\hat{r}'_0) dS'_0$$

Assim:

$$\begin{aligned} U_{\text{dipolo-dipolo}} = & \frac{1}{\epsilon |\vec{r}_0||\vec{r}'_0|} \{ 8\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa | \vec{d} |) q_{11} q_{1,-1} + \\ & + 8\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa | \vec{d} |) q_{1,-1} q_{11} - 8\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_2(\kappa | \vec{d} |) q_{11} q_{1,-1} - \\ & - 8\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_2(\kappa | \vec{d} |) q_{1,-1} q_{11} - 8\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa | \vec{d} |) q_{10} q_{10} - \\ & - 16\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_2(\kappa | \vec{d} |) q_{10} q_{10} \} \end{aligned}$$

Os valores de q_{11} , $q_{1,-1}$ e q_{10} em coordenadas cartesianas são dados por:

$$q_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(p_x - ip_y),$$

$$q_{1,-1} = +\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(p_x + ip_y),$$

$$q_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}(p_z).$$

Substituindo os valores dos momentos de multipolos em $U_{\text{dipolo-dipolo}}$ e fazendo um pequeno exercício algébrico, podemos verificar que:

$$\begin{aligned} U_{\text{dipolo-dipolo}} &= \frac{6}{\epsilon |\vec{r}_0| |\vec{r}'_0| \pi} \times \\ &\times \{ \kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_2(\kappa |\vec{d}|) [\vec{p}_{\vec{r}_0} \cdot \vec{p}_{\vec{r}'_0} - 3(\hat{d} \cdot \vec{p}_{\vec{r}_0})(\hat{d} \cdot \vec{p}_{\vec{r}'_0})] - \\ &- \kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa |\vec{d}|) [\vec{p}_{\vec{r}_0} \cdot \vec{p}_{\vec{r}'_0}] \} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Os momentos de dipolo elétrico são dados por:[6]

$$\vec{p}_{\vec{r}_0} = \oint_{S_0} \vec{r}_0 \sigma(\hat{r}_0) dS_0 \quad \vec{p}_{\vec{r}'_0} = \oint_{S'_0} \vec{r}'_0 \sigma(\hat{r}'_0) dS'_0$$

Se fizermos $\kappa \rightarrow 0$ e $\epsilon = 1$, temos:

$$\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa |\vec{d}|) \rightarrow 0,$$

$$\kappa i_1(\kappa | \vec{r}_0 |) i_1(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_2(\kappa |\vec{d}|) \rightarrow \frac{|\vec{r}_0| |\vec{r}'_0| \pi}{6 |\vec{d}|^3},$$

Nestas condições, podemos verificar de (4.1) que:

$$U_{\text{dipolo-dipolo}, \kappa=0} = \frac{\vec{p}_{\vec{r}_0} \cdot \vec{p}_{\vec{r}'_0} - 3(\hat{d} \cdot \vec{p}_{\vec{r}_0})(\hat{d} \cdot \vec{p}_{\vec{r}'_0})}{|\vec{d}|^3},$$

que é a energia potencial eletrostática da interação de dois dipolos no vácuo.

4.3 Interação Monopolo-Monopolo

Ainda assumindo $\vec{d}$ orientado no eixo z, podemos obter da expansão de multipolos para a Energia Potencial, o termo que descreve a interação monopolo-monopolo:

$$U_{\text{monopolo-monopolo}} = \frac{16\kappa}{\epsilon} i_0(\kappa | \vec{r}_0 |) i_0(\kappa | \vec{r}'_0 |) k_0(\kappa |\vec{d}|) \sigma_{00} \sigma_{00} \sqrt{\pi} Y_{00}(\hat{d})$$

Se quisermos tratar a interação de dois aglomerados moleculares uniformemente carregados, imersos em solução eletrolítica, fazemos:

$$\sigma_{0'0'} = \int Y_{0'0'}^*(\hat{r}_0) \sigma(\hat{r}_0) dS_0 = \frac{Q}{\sqrt{4\pi}} \text{ e } \sigma_{00} = \int Y_{00}^*(\hat{r}_0') \sigma(\hat{r}_0') dS_0' = \frac{Q'}{\sqrt{4\pi}}$$

e obtemos:

$$U_{\text{monopolo-monopolo}} = \frac{2\kappa}{\pi\epsilon} i_0(\kappa | \vec{r}_0 |) i_0(\kappa | \vec{r}_0' |) k_0(\kappa |\vec{d}|) QQ' \quad (4.2)$$

Se fizermos $\kappa \rightarrow 0$ e $\epsilon = 1$, temos:

$$\kappa i_0(\kappa | \vec{r}_0 |) i_0(\kappa | \vec{r}_0' |) k_0(\kappa |\vec{d}|) \rightarrow \frac{\pi}{2|\vec{d}|}$$

Nestas condições, podemos verificar de (4.2) que:

$$U_{\text{monopolo-monopolo}, \kappa=0} = \frac{QQ'}{|\vec{d}|},$$

que é a energia potencial eletrostática da interação de dois monopolos no vácuo.

Para tratar a interação da membrana com um aglomerado uniformemente carregado, fazemos:

$$\sigma_{0'0'} = \int Y_{0'0'}^*(\hat{r}_0) \sigma(\hat{r}_0) dS_0 = \frac{Q}{\sqrt{4\pi}} \text{ e } \sigma_{00} = \int Y_{00}^*(\hat{r}_0') \sigma(\hat{r}_0') dS_0' = -\frac{Q}{\sqrt{4\pi}}.$$

Assim:

$$U_{\text{monopolo-monopolo}} = -\frac{2\kappa}{\pi\epsilon} i_0(\kappa | \vec{r}_0 |) i_0(\kappa | \vec{r}_0' |) k_0(\kappa |\vec{d}|) Q^2 \quad (4.3)$$

sendo Q a carga do aglomerado carregado.

Podemos observar em (Figura 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4) valores para a energia potencial eletrostática da interação de aglomerados com cargas de 5e e 10e com a membrana.

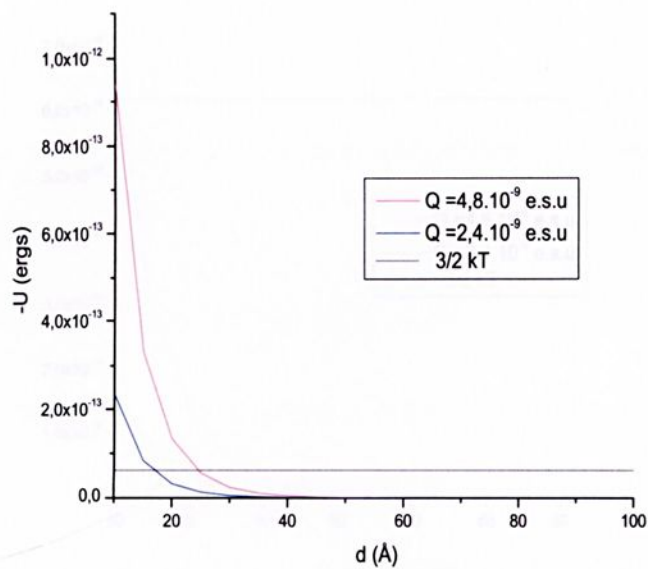


Figura 4.1: Energia potencial eletrostática, $|\vec{r}_0| = 5\text{\AA}$, $\kappa = 0, 126\text{\AA}^{-1}$

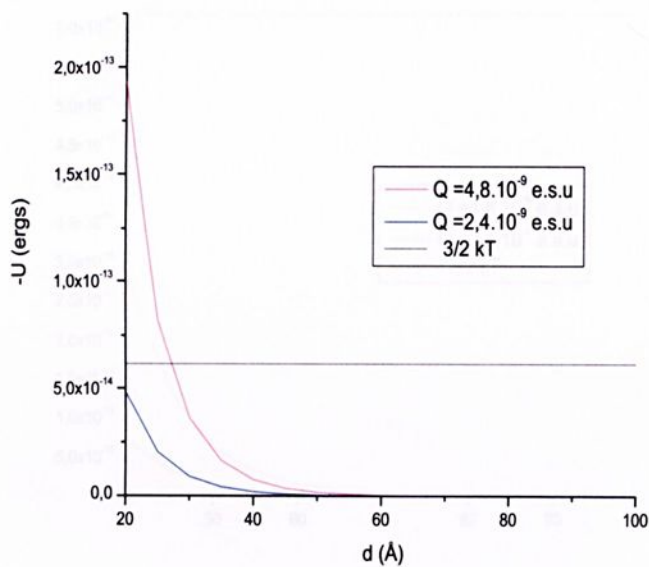


Figura 4.2: Energia potencial eletrostática, $|\vec{r}_0| = 10\text{\AA}$, $\kappa = 0, 126\text{\AA}^{-1}$

4.3.1 Força Eletrostática

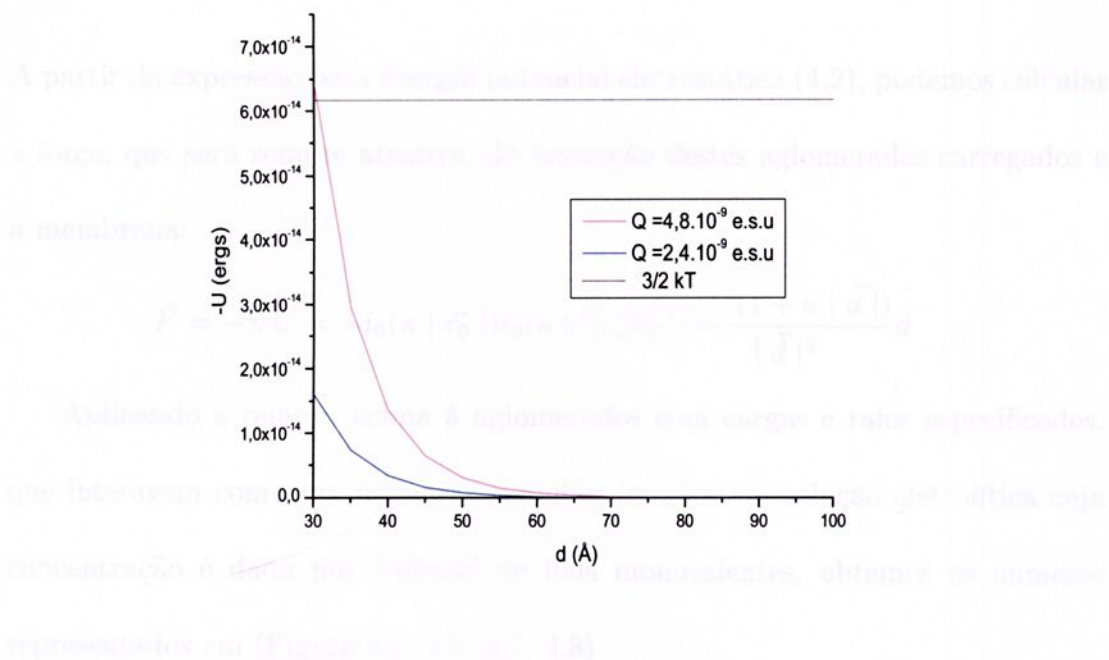


Figura 4.3: Energia potencial eletrostática, $|\vec{r}_0| = 15 \text{ \AA}$, $\kappa = 0,126 \text{ \AA}^{-1}$

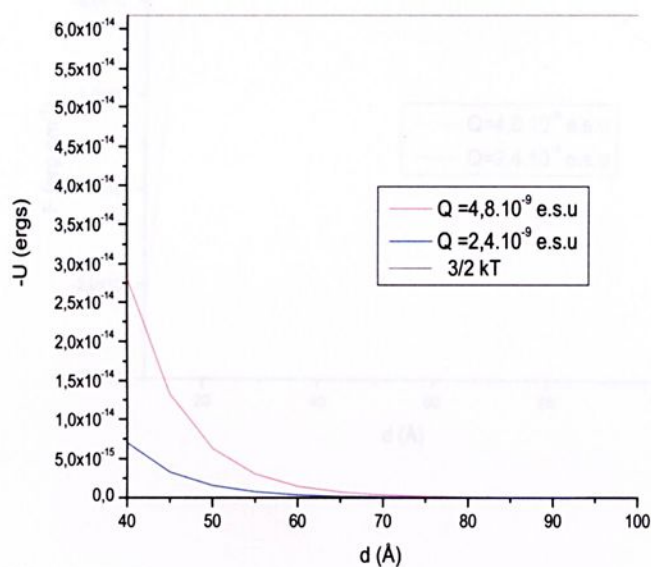


Figura 4.4: Energia potencial eletrostática, $|\vec{r}_0| = 20 \text{ \AA}$, $\kappa = 0,126 \text{ \AA}^{-1}$

4.3.1 Força Eletrostática

A partir da expressão para energia potencial eletrostática (4.2), podemos calcular a força, que será sempre atrativa, da interação destes aglomerados carregados e a membrana:

$$\vec{F} = -\nabla U = -i_0(\kappa \mid \vec{r}_0 \mid) i_0(\kappa \mid \vec{r}_0 \mid) Q^2 \frac{e^{-\kappa d}(1 + \kappa \mid \vec{d} \mid)}{\mid \vec{d} \mid^2} \hat{d}$$

Aplicando a relação acima à aglomerados com cargas e raios especificados, que interagem com uma membrana, ambos imersos em solução eletrolítica cuja concentração é dada por 150mM de íons monovalentes, obtemos os números representados em (Figura 4.5, 4.6, 4.7, 4.8)

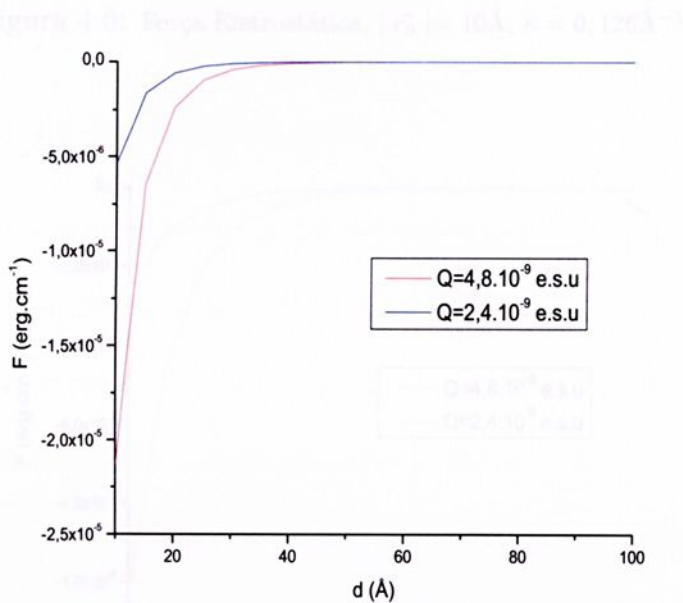


Figura 4.5: Força Eletrostática, $\mid \vec{r}_0 \mid = 5\text{\AA}$, $\kappa = 0,126\text{\AA}^{-1}$

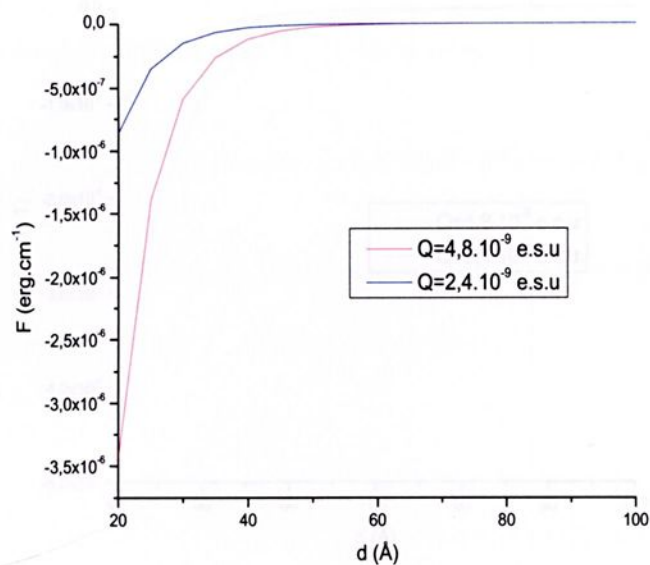


Figura 4.6: Força Eletrostática, $|\vec{r}_0| = 10 \text{ Å}$, $\kappa = 0, 126 \text{ Å}^{-1}$

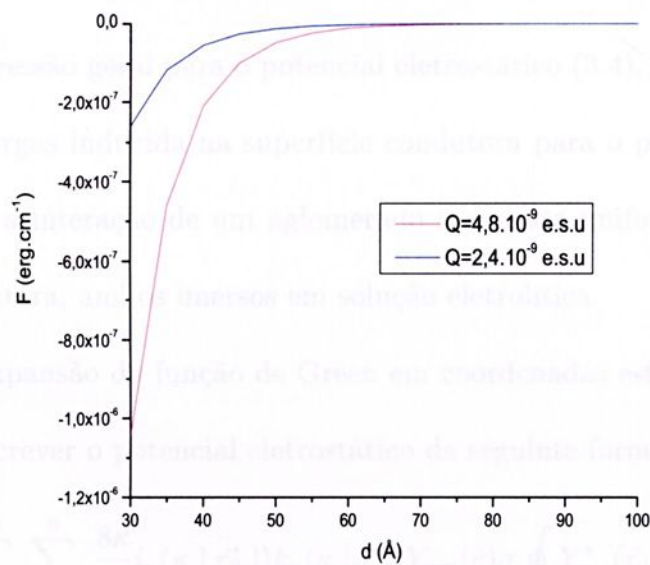


Figura 4.7: Força Eletrostática, $|\vec{r}_0| = 15 \text{ Å}$, $\kappa = 0, 126 \text{ Å}^{-1}$

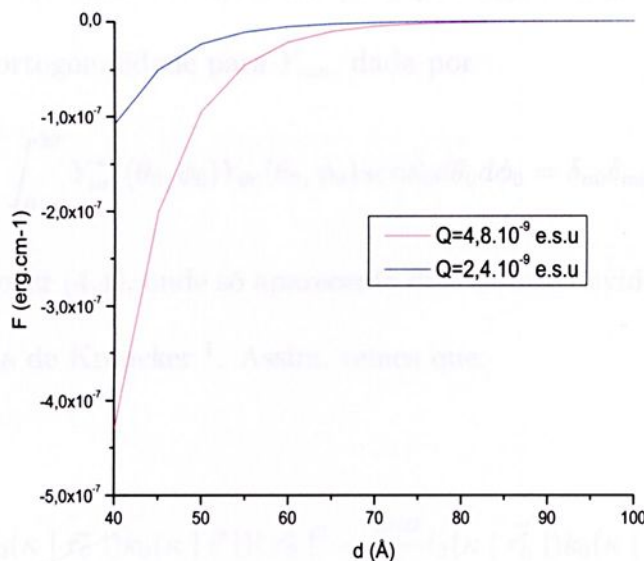


Figura 4.8: Força Eletrostática, $|\vec{r}_0| = 20\text{\AA}$, $\kappa = 0,126\text{\AA}^{-1}$

4.3.2 Densidade de Cargas Induzida

A partir da expressão geral para o potencial eletrostático (3.4), podemos obter a densidade de cargas induzida na superfície condutora para o problema particular que envolve a interação de um aglomerado carregado uniformemente e uma superfície condutora, ambos imersos em solução eletrolítica.

Usando a expansão da função de Green em coordenadas esféricas (Apêndice A), podemos escrever o potencial eletrostático da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) = & \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{8\kappa}{\epsilon} i_n(\kappa |\vec{r}_0|) k_n(\kappa |\vec{r}|) Y_{nm}(\hat{r}) \sigma \oint Y_{nm}^*(\hat{r}_0) d\Omega_0 - \\ & - \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{8\kappa}{\epsilon} i_n(\kappa |\vec{r}_0|) k_n(\kappa |\vec{r}|) Y_{nm}(\hat{r}) \sigma \oint Y_{nm}^*(\hat{r}_0') d\Omega_0' \end{aligned} \quad (4.4)$$

Multiplicando e dividindo a expressão (4.4) por Y_{00} , e usando a condição de normalização e ortogonalidade para Y_{nm} , dada por

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{nm}^*(\theta_0, \phi_0) Y_{00}(\theta_0, \phi_0) \sin\theta_0 d\theta_0 d\phi_0 = \delta_{n0} \delta_{m0}$$

podemos reescrever (4.4), onde só aparecerão dois termos devido às propriedades das funções delta de Kroncker ¹. Assim, temos que:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{8\kappa\sigma}{\epsilon} i_0(\kappa |\vec{r}_0|) k_0(\kappa |\vec{r}|) |\vec{r}_0|^2 - \frac{8\kappa\sigma}{\epsilon} i_0(\kappa |\vec{r}_0|) k_0(\kappa |\vec{r}|) |\vec{r}_0'|^2 \quad (4.5)$$

Substituindo em (4.5) os valores das funções de Bessel esféricas modificadas, assim com a expressão para a densidade superficial de cargas:

$$\sigma = \frac{Q}{4\pi|\vec{r}_0|^2}, |\vec{r}_0| = |\vec{r}_0'| \quad i_0(\kappa |\vec{r}_0|) = \frac{\sinh\kappa|\vec{r}_0|}{\kappa|\vec{r}_0|}$$

$$k_0(\kappa |\vec{r}|) = \frac{\pi e^{-\kappa|\vec{r}|}}{2\kappa|\vec{r}|} \quad k_0(\kappa |\vec{r}|) = \frac{\pi e^{-\kappa|\vec{r}|}}{2\kappa|\vec{r}|}$$

temos:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{Q}{\epsilon} \frac{\sinh\kappa |\vec{r}_0|}{\kappa |\vec{r}_0|} \left\{ \frac{e^{-\kappa|\vec{r}|}}{|\vec{r}|} - \frac{e^{-\kappa|\vec{r}'|}}{|\vec{r}'|} \right\} \quad (4.6)$$

A densidade de cargas induzida na superfície condutora pode ser calculada pela derivada normal de $\Psi(\vec{r})$ na superfície:

$$\sigma_{ind} = -\frac{\epsilon}{4\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial \hat{n}} \Big|_{|\vec{r}|=|\vec{d}|/2\cos\theta} =$$

$$= -\frac{\epsilon}{4\pi} \left[\left(\frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial \phi} \hat{\phi} \right) \cdot (-\cos\theta \hat{r} + \sin\theta \hat{\theta}) \right] \Big|_{|\vec{r}|=|\vec{d}|/2\cos\theta}$$

¹ $\delta_{ab} = 0$ quando $a \neq b$ e $\delta_{ab} = 1$ quando $a = b$

onde $\vec{d}$ tem a direção do eixo z e $\hat{n} = -\hat{z} = -\cos\theta\hat{r} + \sin\theta\hat{\theta}$ (Figura 4.9).

Lembrando que $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{d}$ (Figura 4.9), fazemos:

$|\vec{r}'|^2 = |\vec{d}|^2 + |\vec{r}|^2 - 2|\vec{r}||\vec{d}|\cos\theta$ obtendo então:

$$\sigma_{ind} = -\frac{Q \sinh(\kappa |\vec{r}_0|)}{4\pi\kappa |\vec{r}_0|} \left\{ (1 + \kappa |\vec{r}_0|) \cos\theta \frac{e^{-\kappa|\vec{r}|}}{|\vec{r}|^2} + \left[\kappa + \frac{1}{(|\vec{d}|^2 + |\vec{r}|^2 - 2|\vec{r}||\vec{d}|\cos\theta)^{\frac{1}{2}}} \right] \times \right. \\ \left. \times (|\vec{r}| \cos\theta - |\vec{d}|) \frac{e^{-\kappa(|\vec{d}|^2 + |\vec{r}|^2 - 2|\vec{r}||\vec{d}|\cos\theta)^{\frac{1}{2}}}}{(|\vec{d}|^2 + |\vec{r}|^2 - 2|\vec{r}||\vec{d}|\cos\theta)} \right\}_{|\vec{r}|=|\vec{d}|/2\cos\theta}$$

Logo, para $|\vec{r}| = |\vec{d}|/2\cos\theta$:

$$\sigma_{ind} = -\frac{Q}{\pi |\vec{d}|^2} \frac{\sinh(\kappa |\vec{r}_0|)}{\kappa |\vec{r}_0|} \cos^2\theta (2\cos\theta + \kappa |\vec{d}|)$$

Conhecendo os valores de Q , $|\vec{d}|$, $|\vec{r}_0|$ (Figura 4.9) e κ (1.12), obtemos a densidade de cargas induzida na superfície da membrana do problema considerado.

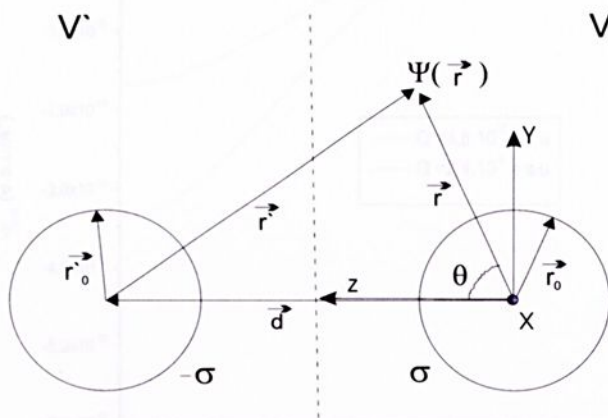


Figura 4.9: Densidade de Cargas Induzida

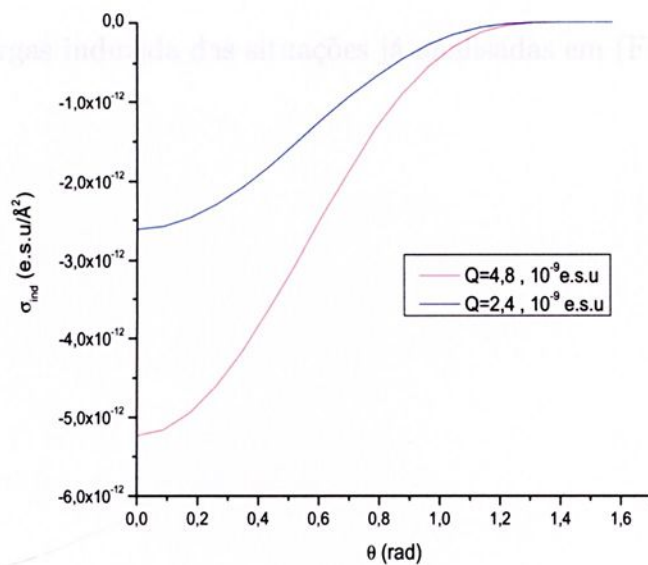


Figura 4.10: $|\vec{d}| = 20 \text{ \AA}$, $|\vec{r}_0| = 5 \text{ \AA}$, $\kappa = 0,126 \text{ \AA}^{-1}$

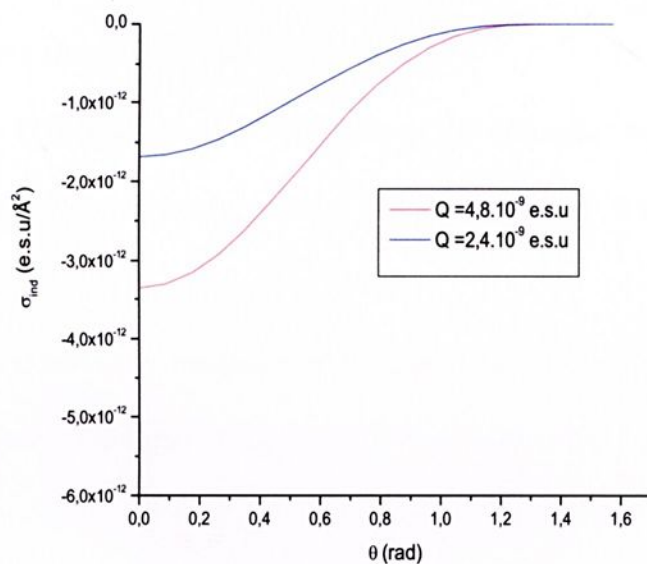


Figura 4.11: $|\vec{d}| = 25 \text{ \AA}$, $|\vec{r}_0| = 10 \text{ \AA}$, $\kappa = 0,126 \text{ \AA}^{-1}$

Nos gráficos (Figura 4.10) e (Figura 4.11) são apresentados os valores para a densidade de cargas induzida das situações já analisadas em (Figura 4.1) e (Figura 4.2).

Capítulo 5

5.1 Discussão e Resultados

O estudo da interação entre aglomerados moleculares carregados em eletrólitos foi feito usando a equação de Debye-Hückel. Desde que o potencial reduzido ($\Phi = \frac{e\psi}{k_B T}$) seja da ordem de unidade, e não necessariamente $\Phi \ll 1$, as duas equações, Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel, são praticamente equivalentes para descrever os sistemas que abordamos.

No apêndice C, o fato acima é verificado numa situação bem definida, facilitada pelo fato da escala de comprimento, representada por λ , ser a mesma para as duas equações.

Esta possibilidade nem sempre existe, visto o caso de espécies iônicas [3]. Enquanto que para a equação de Debye-Hückel o parâmetro λ é definido por

$$\lambda = \left(\frac{e\epsilon^2}{\sum_i 4\pi (z_i e)^2 n_{i0}} \right)^{1/2}$$

o parâmetro correspondente para a equação de Poisson-Boltzmann é

$$\lambda = \left(\frac{e\epsilon^2}{2\pi l^{-1} (3n_{+0} + n_{-0} + n_{+2})} \right)^{1/2}$$

Capítulo 5

5.1 Discussão e Resultados

O estudo da interação entre aglomerados moleculares carregados em eletrólitos foi feito usando a equação de Debye-Hückel. Desde que o potencial reduzido ($\Phi = \frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{kT}$) seja da ordem de unidade, e não necessariamente $\Phi \ll 1$, as duas equações, Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel, são praticamente equivalentes para descrever os sistemas que abordamos.

No apêndice C, o fato acima é verificado numa situação bem definida, facilitada pelo fato da escala de comprimento, representada por λ , ser a mesma para as duas equações.

Esta possibilidade nem sempre existe, visto o caso de 4 espécies iônicas [3]. Enquanto que para a equação de Debye-Hückel o parâmetro λ é definido por

$$\lambda = \left(\frac{\epsilon kT}{\sum_i 4\pi (z_i e)^2 n_{i0}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

o parâmetro correspondente para a equação de Poisson-Boltzmann é

$$\lambda = \left(\frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 (3n_{-2} + n_{-1} + n_{+2})} \right)^{\frac{1}{2}}$$



que coincidem quando $n_{-2} = n_{+2}$ e $n_{-1} = n_{+1}$, mas não em outras situações.

O sistema analisado no apêndice C mostra que não se faz necessária a hipótese que $\Phi \ll 1$ para que as descrições via equação de Poisson-Boltzmann ou Debye-Hückel ofereçam praticamente os mesmos resultados na análise de um dado sistema.

A escolha da equação linear para descrição de sistemas de interesse é motivada antes de tudo, uma vez que em tal descrição as hipóteses abrangem sistemas interessantes, por apresentar grande simplicidade. O método da função de Green sempre pode ser utilizado.

A complexidade dos sistemas biológicos impede uma comparação direta dos resultados obtidos usando o modelo com o que ocorre no âmagio celular.

A análise experimental em sistemas semelhantes a estruturas biológicas permite uma comparação mais direta dos resultados do modelo com as medidas experimentais. A hipótese que a membrana celular é uma superfície condutora está fundamentada em experimentos com sistemas contendo micelas zwitteriônicas e eletrólitos.

O trabalho intitulado "A Theoretical Analysis of ion uptake by zwitterionic micelles", apresentado no XXXIII congresso da SBBQ em Caxambú (05/2004) por um grupo da bioquímica da USP permite inferir que a superfície de uma membrana composta de anfífilos zwitteriônicos em eletrólito se comporta como uma superfície condutora.

O teste entre duas hipóteses limites: a da localização dos íons adsorvidos



ou que os íons adsorvidos se comportam como íons livres na superfície, feito na análise teórica, favorece esta última hipótese para a maioria das espécies iônicas testadas.

O resultado que a interação entre uma superfície condutora e um aglomerado carregado é sempre atrativo e aglomerados com cargas de mesmo sinal é repulsivo está em acordo com os fenômenos da fagocitose e do brotamento (budding). O brotamento envolve uma organela recoberta por membrana com composição igual a da membrana plasmática e portanto com uma carga efetiva de mesmo sinal que resulta em uma interação eletrostática repulsiva.

Pode-se especular, ancorado nos resultados apresentados pelo modelo, que uma proteína com propriedades citolíticas, por exemplo fosfolipases de venenos, tem que apresentar uma carga efetiva resultante em pH da ordem de 7 para se aproximar da membrana celular, enquanto a fosfolipase eletricamente neutra não deve apresentar a capacidade de destruir membranas.

Os valores para a energia de interação e para a força entre a membrana e o aglomerado oferecem a ordem de grandeza das distâncias em que tal interação é efetiva.



Apêndice A

Expansão da Função de Green em coordenadas polares esféricas

Sendo $g_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0)$ a função de Green que satisfaz a equação de Helmholtz modificada, tal que $\vec{r}_0$ representa a posição da fonte pontual (aparece na EDP como um parâmetro) e $\vec{r}$ a variável em relação à qual é efetuada a diferenciação, temos que:

$$\nabla_{\vec{r}}^2 g_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0) - \kappa^2 g_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (\text{A.1})$$

Escrevendo a função delta de Dirac em coordenadas polares esféricas ¹ e usando a relação de completeza para os harmônicos esféricos, dada por

$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n Y_{nm}(\theta, \phi) Y_{nm}^*(\theta_0, \phi_0) = \delta(\cos\theta - \cos\theta_0) \delta(\phi - \phi_0)$ [6] , temos que

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \frac{1}{r^2} \delta(r - r_0) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n Y_{nm}(\theta, \phi) Y_{nm}^*(\theta_0, \phi_0). \quad (\text{A.2})$$

Então a função de Green, considerada função de $\vec{r}$, pode ser expandida

$$g_{\kappa}(\vec{r} \setminus \vec{r}_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_{nm}(r \setminus r_0, \theta_0, \phi_0) Y_{nm}(\theta, \phi) \quad (\text{A.3})$$

¹ $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \frac{1}{r^2} \delta(r - r_0) \delta(\cos\theta - \cos\theta_0) \delta(\phi - \phi_0)$



Substituindo (A.3) e (A.2) em (A.1) obtemos:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \nabla_{\vec{r}}^2 A_{nm}(r \setminus r_0, \theta_0, \phi_0) Y_{nm}(\theta, \phi) - \kappa^2 A_{nm}(r \setminus r_0, \theta_0, \phi_0) Y_{nm}(\theta, \phi) = \\ = -\frac{4\pi\delta(r-r_0)}{\epsilon r^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n Y_{nm}(\theta, \phi) Y_{nm}^*(\theta_0, \phi_0) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Escrevendo o operador Laplaciano em coordenadas polares esféricas ², e lembrando que as funções harmônicas esféricas são soluções da equação

$$-\left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_{nm}(\theta, \phi) = n(n+1) Y_{nm}(\theta, \phi) [6],$$

obtemos de (A.4) a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{n(n+1)}{r^2} - \kappa^2 \right] A_{nm}(r \setminus r_0, \theta_0, \phi_0) Y_{nm}(\theta, \phi) = \\ = -\frac{4\pi\delta(r-r_0)}{\epsilon r^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n Y_{nm}(\theta, \phi) Y_{nm}^*(\theta_0, \phi_0). \end{aligned}$$

Multiplicando ambos os membros por $Y_{n'm'}^*(\theta, \phi)$ e integrando em θ e ϕ ,

obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{n(n+1)}{r^2} - \kappa^2 \right] A_{nm}(r \setminus r_0, \theta_0, \phi_0) \delta_{n'n} \delta_{m'm} = \\ = -\frac{4\pi\delta(\vec{r}-\vec{r}_0)}{\epsilon r^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n Y_{nm}^*(\theta_0, \phi_0) \delta_{n'n} \delta_{m'm}, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

sendo que, pela condição de normalização e ortogonalidade de $Y_{nm}(\theta, \phi)$, fizemos:

$$\delta_{n'n} \delta_{m'm} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{nm}(\theta, \phi) Y_{n'm'}^*(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi [6].$$

$\delta_{n'n}$ e $\delta_{m'm}$ são as funções delta de Kronecker, dadas por $\delta_{ab} = 0$ quando $a \neq b$ e

$\delta_{ab} = 1$ quando $a = b$

$$^2 \nabla_{\vec{r}}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Assim temos de (A.5) que

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \left(\frac{n'(n'+1)}{r^2} + \kappa^2 \right) \right] A_{n'm'}(r \setminus r_0, \theta_0, \phi_0) =$$

$$= -\frac{4\pi\delta(r-r_0)}{\epsilon r^2} Y_{n'm'}^*(\theta_0, \phi_0).$$

Portanto:

$$A_{nm}(r \setminus r_0, \theta_0, \phi_0) = g_n(r, r_0) Y_{nm}^*(\theta_0, \phi_0), \quad (\text{A.6})$$

onde $g_n(r, r_0)$ satisfaz a equação radial

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \left(\frac{n(n+1)}{r^2} + \kappa^2 \right) \right] g_n(r, r_0) = -\frac{4\pi\delta(r-r_0)}{\epsilon r^2} \quad (\text{A.7})$$

Por definição, a função delta de Dirac $\delta(r-r_0)$ é nula quando $r \neq r_0$. [6]

Assim, para $r > r_0$ ou $r < r_0$, $g_n(r, r_0)$ satisfaz a equação

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \left(\frac{n(n+1)}{r^2} + \kappa^2 \right) \right] g_n(r, r_0) = 0$$

Fazendo $g_n(r, r_0) \equiv y(x)$, onde $x = \kappa r$, temos

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} - \left(1 + \frac{n(n+1)}{x^2} \right) \right] y(x) = 0,$$

que é a equação de Bessel esférica modificada, cujas soluções particulares são

$i_n(x) = \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{\frac{1}{2}} I_{n+\frac{1}{2}}(x)$, sendo $I_{n+\frac{1}{2}}(x)$ função de Bessel modificada do primeiro tipo e

$k_n(x) = \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{\frac{1}{2}} K_{n+\frac{1}{2}}(x)$, sendo $K_{n+\frac{1}{2}}(x)$ função de Bessel modificada do terceiro tipo. [8]

Temos que $i_n(x)$ é finita na origem, mas infinita no infinito e $k_n(x)$ infinita na origem, porém zero no infinito. (Figura A.1)

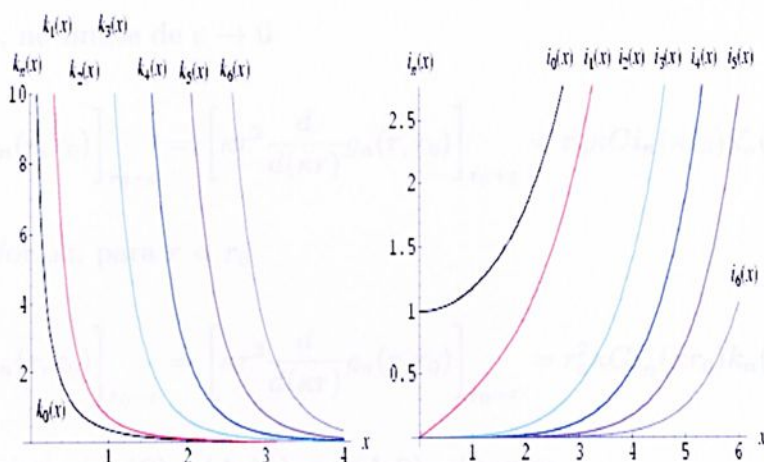


Figura A.1: Funções de Bessel Esféricas Modificadas

Uma condição de contorno para $g_n(r, r_0)$ é ser finita quando $r \rightarrow 0$ e desaparecer quando $r \rightarrow \infty$, ou seja, quando $r = 0$, $g_n = Ai_n(\kappa r)$ e quando $r \rightarrow \infty$, $g_n = Bk_n(\kappa r)$. Então, a simetria da função de Green requer que

$$g_n(r, r_0) = Ci_n(\kappa r_0)k_n(\kappa r) \quad (\text{A.8})$$

Para determinar a constante C , devemos considerar o efeito da função delta em (A.7). Se multiplicarmos ambos os membros em (A.7) por r^2 e integrarmos no intervalo $(r_0 - \varepsilon, r_0 + \varepsilon)$, onde ε é muito pequeno, obtemos

$$\left[r^2 \frac{d}{dr} g_n(r, r_0) \right]_{r_0 - \varepsilon}^{r_0 + \varepsilon} - \int_{r_0 - \varepsilon}^{r_0 + \varepsilon} (l(l+1) + \kappa^2 r^2) g_n(r, r_0) dr = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \int_{r_0 - \varepsilon}^{r_0 + \varepsilon} \delta(r - r_0) dr.$$

Como $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{r_0 - \varepsilon}^{r_0 + \varepsilon} (l(l+1) + \kappa^2 r^2) g_n(r, r_0) dr = 0$ e $\int_{r_0 - \varepsilon}^{r_0 + \varepsilon} \delta(r - r_0) dr = 1$, temos que

$$\left[r^2 \frac{d}{dr} g_n(r, r_0) \right]_{r_0 - \varepsilon}^{r_0 + \varepsilon} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \text{ (descontinuidade de salto, quando } r = r_0). \quad (\text{A.9})$$

Para $r > r_0$, no limite de $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\left[r^2 \frac{d}{dr} g_n(r, r_0) \right]_{r_0+\varepsilon} = \left[\kappa r^2 \frac{d}{d(\kappa r)} g_n(r, r_0) \right]_{r_0+\varepsilon} = r_0^2 \kappa C i_n(\kappa r_0) k'_n(\kappa r_0) \quad (\text{A.10})$$

Da mesma forma, para $r < r_0$

$$\left[r^2 \frac{d}{dr} g_n(r, r_0) \right]_{r_0-\varepsilon} = \left[\kappa r^2 \frac{d}{d(\kappa r)} g_n(r, r_0) \right]_{r_0-\varepsilon} = r_0^2 \kappa C i'_n(\kappa r_0) k_n(\kappa r_0) \quad (\text{A.11})$$

Substituindo (A.10) e (A.11) em (A.9), obtemos

$$\kappa C r_0^2 [i_n(\kappa r_0) k'_n(\kappa r_0) - i'_n(\kappa r_0) k_n(\kappa r_0)] = -\frac{4\pi}{\epsilon} \quad (\text{A.12})$$

Temos que $[i_n(\kappa r_0) k'_n(\kappa r_0) - i'_n(\kappa r_0) k_n(\kappa r_0)]$ é o já conhecido Wronskiano das duas soluções $i_n(\kappa r_0)$ e $k_n(\kappa r_0)$, dado por

$$W[i_n(\kappa r_0), k_n(\kappa r_0)] = -\frac{\pi}{2(\kappa r_0)^2} [8] \quad (\text{A.13})$$

Portanto, ao substituir (A.13) em (A.12), encontramos $C = \frac{8\kappa}{\epsilon}$. Assim, temos de (A.8), (A.6) e (A.3) que

$$g_n(r, r_0) = \frac{8\kappa}{\epsilon} i_n(\kappa r_0) k_n(\kappa r), \quad A_{nm}(r \setminus r_0, \theta_0, \phi_0) = \frac{8\kappa}{\epsilon} i_n(\kappa r_0) k_n(\kappa r) Y_{nm}^*(\theta_0, \phi_0)$$

e finalmente:

$$G_\kappa(\vec{r} \setminus \vec{r}_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{8\kappa}{\epsilon} i_n(\kappa \mid \vec{r}_0 \mid) k_n(\kappa \mid \vec{r} \mid) Y_{nm}^*(\theta_0, \phi_0) Y_{nm}(\theta, \phi)$$

Apêndice B

Expressão para $Y_{nm}(\vec{r}_0 - \vec{d})k_n(\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|)$

A partir da representação integral para a função de Bessel cilíndrica do terceiro tipo:

$$K_\nu(z) = \frac{\Gamma(\frac{1}{2})(\frac{z}{2})^\nu}{\Gamma(\nu + \frac{1}{2})} \int_1^\infty e^{-zt}(t^2 - 1)^{\nu - \frac{1}{2}} dt, [9]$$

encontraremos uma relação para $k_n(\kappa|\vec{r}'|)Y_{nm}(\hat{r}')$, onde $k_n(\kappa|\vec{r}'|)$ é a função de Bessel esférica modificada do terceiro tipo.

Fazendo $\nu = n + \frac{1}{2}$ e $z = \kappa|\vec{r}'|$, lembrando que $\Gamma(\frac{1}{2}) = \pi^{\frac{1}{2}}$ e $\Gamma(n + 1) = n!$ temos que:

$$K_{n+\frac{1}{2}}(\kappa|\vec{r}'|) = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}(\frac{\kappa|\vec{r}'|}{2})^{n+\frac{1}{2}}}{n!} \int_1^\infty e^{-\kappa|\vec{r}'|t}(t^2 - 1)^n dt.$$

Integrando por partes n vezes temos:

$$K_{n+\frac{1}{2}}(\kappa|\vec{r}'|) = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}(\frac{\kappa|\vec{r}'|}{2})^{\frac{1}{2}}}{n!(-2)^n} \int_1^\infty e^{-\kappa|\vec{r}'|t} \frac{d^n}{dt^n} (1 - t^2)^n dt.$$



Usando a fórmula de Rodrigues ¹, podemos escrever a relação anterior como

$$K_{n+\frac{1}{2}}(\kappa|\vec{r}'|) = \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\kappa|\vec{r}'|}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \int_1^\infty e^{-\kappa|\vec{r}'|t} P_n(t) dt. \quad (\text{B.1})$$

Na equação acima, $P_n(t)$ representa os polinômios de Legendre.

Se D denotar $\left(\frac{d}{dz}\right)$ e f for uma função polinomial, então $f(t).e^{zt} = f(D)e^{zt}$. Aplicando esta relação em (B.1),

$$K_{n+\frac{1}{2}}(\kappa|\vec{r}'|) = (-1)^n \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\kappa|\vec{r}'|}{2}\right)^{\frac{1}{2}} P_n\left(\frac{d}{d\kappa|\vec{r}'|}\right) \int_1^\infty e^{-\kappa|\vec{r}'|t} dt.$$

Lembrando que as funções de Bessel esféricas modificadas do terceiro tipo são dadas por $k_n(\kappa|\vec{r}'|) = \left(\frac{\pi}{2\kappa|\vec{r}'|}\right)^{\frac{1}{2}} K_{n+\frac{1}{2}}(\kappa|\vec{r}'|)$, temos que

$$k_n(\kappa|\vec{r}'|) = (-1)^n P_n\left(\frac{d}{d\kappa|\vec{r}'|}\right) k_0(\kappa|\vec{r}'|)$$

Como $\frac{d}{d\kappa|\vec{r}'|} = \frac{\nabla_{\vec{r}'}}{\kappa} \cdot \hat{r}'$, podemos reescrever a relação acima como

$$k_n(\kappa|\vec{r}'|) = (-1)^n P_n\left(\frac{\nabla_{\vec{r}'}}{\kappa} \cdot \hat{r}'\right) k_0(\kappa|\vec{r}'|)$$

Usando o teorema de adição das funções harmônicas esféricas

$\frac{2n+1}{4\pi} P_n(\hat{u} \cdot \hat{v}) = \sum_{m=-n}^n Y_{nm}^*(\hat{v}) Y_{nm}(\hat{u})$, e a propriedade $P_n(\hat{u} \cdot \hat{u}) = 1$, podemos escrever

$$\frac{2n+1}{4\pi} P_n(\hat{r}' \cdot \hat{r}') k_n(\kappa|\vec{r}'|) = \frac{2n+1}{4\pi} (-1)^n P_n\left(\frac{\nabla_{\vec{r}'}}{\kappa} \cdot \hat{r}'\right) k_0(\kappa|\vec{r}'|),$$

e assim

$$\sum_{m=-n}^n Y_{nm}^*(\hat{r}') Y_{nm}(\hat{r}') k_n(\kappa|\vec{r}'|) = (-1)^n \sum_{m=-n}^n Y_{nm}^*(\hat{r}') Y_{nm}\left(\frac{\nabla_{\vec{r}'}}{\kappa}\right) k_0(\kappa|\vec{r}'|)$$

$$^1 P_n(t) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dt^n} (t^2 - 1)^n$$



Comparando os coeficientes de $Y_{nm}^*(\hat{r}')$ vamos obter

$$Y_{nm}(\hat{r}')k_n(\kappa|\vec{r}'|) = (-1)^n Y_{nm}\left(\frac{\hat{\nabla}_{\vec{r}'}}{\kappa}\right)k_0(\kappa|\vec{r}'|). \quad (\text{B.2})$$

Fazendo $\vec{r}' = \vec{r}_0 - \vec{d}$ e lembrando que $\nabla_{\vec{r}'} = \nabla_{\vec{r}_0} = -\nabla_{\vec{d}}$, temos de (B.2) que

$$Y_{nm}(\vec{r}_0 - \vec{d})k_n(\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|) = Y_{nm}\left(\frac{\hat{\nabla}_{\vec{d}}}{\kappa}\right)k_0(\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|). \quad (\text{B.3})$$

Como

$$\begin{aligned} k_0(\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|) &= \left(\frac{\pi}{2\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|}\right)^{\frac{1}{2}} K_{\frac{1}{2}}(\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|) = \\ &= \left(\frac{\pi}{2\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|}\right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \int_1^\infty e^{-\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|t} dt = \frac{\pi}{2} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|}}{\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|}, \end{aligned}$$

podemos obter a expansão de $\frac{e^{-\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|}}{\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|}$ [Apêndice A], e então

$$k_0(\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|) = 4\pi \sum_{n'=0}^\infty \sum_{m'=-n'}^{n'} i_{n'}(\kappa|\vec{r}_0|) k_{n'}(\kappa|\vec{d}|) Y_{n'm'}^*(\hat{r}_0) Y_{n'm'}(\hat{d})$$

Aplicando (B.2) na expansão acima para $k_{n'}(\kappa|\vec{d}|) Y_{n'm'}(\hat{d})$, obtemos

$$k_0(\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|) = 4\pi \sum_{n'=0}^\infty \sum_{m'=-n'}^{n'} i_{n'}(\kappa|\vec{r}_0|) Y_{n'm'}^*(\hat{r}_0) (-1)^{n'} Y_{n'm'}\left(\frac{\hat{\nabla}_{\vec{d}}}{\kappa}\right) k_0(\kappa|\vec{d}|) \quad (\text{B.4})$$

Substituindo (B.4) em (B.3) temos

$$\begin{aligned} Y_{nm}(\vec{r}_0 - \vec{d})k_n(\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|) &= \\ &= 4\pi \sum_{n'=0}^\infty \sum_{m'=-n'}^{n'} (-1)^{n'} i_{n'}(\kappa|\vec{r}_0|) Y_{n'm'}^*(\hat{r}_0) Y_{nm}\left(\frac{\hat{\nabla}_{\vec{d}}}{\kappa}\right) Y_{n'm'}\left(\frac{\hat{\nabla}_{\vec{d}}}{\kappa}\right) k_0(\kappa|\vec{d}|) \end{aligned}$$

onde o produto dos harmônicos esféricos é dado pela relação de composição

$$Y_{nm}\left(\frac{\hat{\nabla}_{\vec{d}}}{\kappa}\right) Y_{n'm'}\left(\frac{\hat{\nabla}_{\vec{d}}}{\kappa}\right) = \sum_{N=|n-n'|}^{n+n'} \sum_{M=-N}^N (-1)^M \left[\frac{(2n+1)(2n'+1)(2N+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} n & n' & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n & n' & N \\ m & m' & M \end{pmatrix} Y_{N-M}(\frac{\hat{\nabla} \vec{d}}{\kappa}), [10]$$

$$\text{sendo } \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} = (-1)^{a-b-\gamma} \sqrt{\Delta(abc)} \sqrt{(a+\alpha)!(a-\alpha)!(b+\beta)!(b-\beta)!(c+\gamma)!(c-\gamma)!} \times$$

$$\times \sum_t (-1)^t [t!(c-b+t+\alpha)!(c-a+t-\beta)!(a+b-c-t)!(a-t-\alpha)!(b-t+\beta)!]^{-1} e$$

$$\Delta(abc) = \frac{(a+b-c)!(b+c-a)!(c+a-b)!}{(a+b+c+1)!}$$

Aplicando a relação (B.2) para $Y_{N-M}(\frac{\hat{\nabla} \vec{d}}{\kappa}) k_0(\kappa|\vec{d}|)$, temos finalmente que:

$$Y_{nm}(\vec{r}_0 - \vec{d}) k_n(\kappa|\vec{r}_0 - \vec{d}|) =$$

$$= 4\pi \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (-1)^{n'} i_{n'}(\kappa|\vec{r}_0|) Y_{n'm'}^*(\hat{r}_0) \times$$

$$\times \sum_{N=|n-n'|}^{n+n'} \sum_{M=-N}^N (-1)^{N+M} \left[\frac{(2n+1)(2n'+1)(2N+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} n & n' & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n & n' & N \\ m & m' & M \end{pmatrix} Y_{N,-M}(\hat{d}) k_N(\kappa|\vec{d}|) \quad (B.5)$$

Apêndice C

Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel para Simetria Plana

C.1 Poisson-Boltzmann

A equação de Poisson-Boltzmann tem sido usada como um modelo para descrever propriedades elétricas de superfícies carregadas em contato com soluções iônicas; íons sendo descritos como pontos de cargas e o meio como um dielétrico contínuo homogêneo.

Apresentamos aqui a solução analítica da equação de Poisson-Boltzmann para um sistema com simetria plana em um eletrólito constituído por íons monovalentes.

Usando o sistema de unidades Gaussiano, temos:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = - \sum_i \frac{4\pi z_i e n_{i0}}{\epsilon} e^{\left(\frac{-z_i e \Psi(\vec{r})}{kT}\right)} \quad (\text{C.1})$$

sendo ∇^2 o operador laplaciano, $\Psi(\vec{r})$ o potencial eletrostático, e a carga do elétron, z_i a valência do íon de espécie i , ϵ a constante dielétrica do meio, n_{i0} o número de íons por unidade de volume, k a constante de Boltzmann e T a



temperatura absoluta.

Para um sistema com simetria planar o potencial é uma função de uma coordenada, neste caso, z , e a equação C.1 pode ser escrita como:

$$\frac{d^2\Psi(\vec{r})}{dz^2} = - \sum_i \frac{4\pi z_i e n_{i0}}{\epsilon} e^{\left(\frac{-z_i e \Psi(\vec{r})}{kT}\right)} \quad (C.2)$$

Definindo $z = \xi\lambda$, cujo parâmetro de escala $\lambda = \left(\frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 n_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ tem dimensões de comprimento, n_0 a unidade de concentração, que no sistema gaussiano de unidades é dado por $n_0 = 6,02 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, correspondendo à concentração milimolar, e usando o potencial reduzido $\Phi = \frac{e\Psi(\vec{r})}{kT}$ podemos escrever C.2 com parâmetros sem dimensões:

$$\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} = -\frac{1}{2} \sum_i z_i n_i e^{-z_i \Phi} \quad (C.3)$$

Na equação acima, fizemos $\frac{n_{i0}}{n_0} = n_i$, sendo este um número puro que corresponde à concentração milimolar da i -ésima espécie iônica.

Multiplicando ambos os membros da equação C.3 por $\frac{d\Phi}{d\xi}$, temos:

$$2 \frac{d\Phi}{d\xi} \frac{d^2\Phi}{d\xi^2} = \sum_i n_i (-z_i) \frac{d\Phi}{d\xi} e^{-z_i \Phi}$$

Logo, podemos verificar que:

$$\frac{d}{d\xi} \left[\left(\frac{d\Phi}{d\xi} \right)^2 - \sum_i n_i e^{-z_i \Phi} \right] = 0$$

Portanto:

$$\left(\frac{d\Phi}{d\xi} \right)^2 - \sum_i n_i e^{-z_i \Phi} = c \text{ (constante)} \quad (C.4)$$



Tratando em primeiro lugar de situações em que o potencial eletrostático médio pode ser considerado constante em pontos afastados da membrana e para estes pontos admitindo $\Phi = 0$, temos que:

$$c = \sum_i n_i$$

Assim podemos escrever a equação C.4 da seguinte forma:

$$\frac{d\Phi}{d\xi} = \pm \left\{ \sum_i n_i (e^{-z_i \Phi} - 1) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.5})$$

Com a condição de eletroneutralidade ($n_1 + n_{-1} = 0$), podemos escrever a equação C.5 da seguinte forma:

$$\frac{d\Phi}{d\xi} = \pm 2(n_1)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{\Phi}{2}\right) \quad (\text{C.6})$$

Se $\Phi < 0$, Φ é monotonicamente crescente, isto é,

$\frac{d\Phi}{d\xi} > 0$, e se $\Phi > 0$, monotonicamente decrescente, isto é, $\frac{d\Phi}{d\xi} < 0$.

Satisfazendo as duas condições acima, podemos reescrever a equação C.6:

$$\frac{d\Phi}{d\xi} = -2(n_1)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{\Phi}{2}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \operatorname{cosech}\left(\frac{\Phi}{2}\right) d\Phi = -2(n_1)^{\frac{1}{2}} d\xi \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln\left[\operatorname{tagh}\left(\frac{\Phi}{4}\right)\right] = -(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi + d) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \operatorname{tagh}\left(\frac{\Phi}{4}\right) = e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi + d)}.$$



Para $\Phi < 0$, temos:

$$\begin{aligned}
 -\operatorname{tagh}\left(\frac{\Phi}{4}\right) &= e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)} \Rightarrow \\
 \Rightarrow \frac{\Phi}{4} &= -\operatorname{arctagh}[e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)}] \Rightarrow \\
 \Rightarrow \frac{\Phi}{4} &= -\frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{1 + e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)}}{1 - e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)}} \right\} \Rightarrow \\
 \Rightarrow \Phi &= \ln \left\{ \frac{1 - e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)}}{1 + e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)}} \right\}^2 = \ln \left\{ \frac{\cosh(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d) - 1}{\cosh(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d) + 1} \right\} \quad (C.7)
 \end{aligned}$$

Para $\Phi > 0$, temos:

$$\begin{aligned}
 \operatorname{tagh}\left(\frac{\Phi}{4}\right) &= e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)} \Rightarrow \\
 \Rightarrow \frac{\Phi}{4} &= \operatorname{arctagh}[e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)}] \Rightarrow \\
 \Rightarrow \frac{\Phi}{4} &= \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{1 + e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)}}{1 - e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)}} \right\} \Rightarrow \\
 \Rightarrow \Phi &= \ln \left\{ \frac{1 + e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)}}{1 - e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d)}} \right\}^2 = \ln \left\{ \frac{\cosh(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d) + 1}{\cosh(n_1)^{\frac{1}{2}}(\xi+d) - 1} \right\} \quad (C.8)
 \end{aligned}$$

Considerando uma superfície plana com densidade de carga negativa, temos que:

$$\frac{d\Phi}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = \frac{e\lambda}{kT} \frac{4\pi |\sigma|}{\epsilon}$$

Partindo da equação (C.7) para o potencial negativo, neste caso, podemos encontrar a constante de integração d .

$$\frac{d\Phi}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = \frac{2n_1^{\frac{1}{2}}}{\sinh(n_1)^{\frac{1}{2}}(d)} = \frac{e\lambda}{kT} \frac{4\pi |\sigma|}{\epsilon} \Rightarrow$$



$$\begin{aligned}
\Rightarrow d &= (n_1)^{-\frac{1}{2}} \operatorname{arcsenh} \frac{n_1^{\frac{1}{2}} kT\epsilon}{e\lambda 2\pi |\sigma|} = \\
&= (n_1)^{-\frac{1}{2}} \ln \left[\frac{n_1^{\frac{1}{2}} kT\epsilon}{e\lambda 2\pi |\sigma|} + \sqrt{\left(\frac{n_1^{\frac{1}{2}} kT\epsilon}{e\lambda 2\pi |\sigma|} \right)^2 + 1} \right] \\
&\approx (n_1)^{-\frac{1}{2}} \ln \left[\frac{n_1^{\frac{1}{2}} kT\epsilon}{e\lambda \pi |\sigma|} \right]
\end{aligned}$$

Como $\lambda = \left(\frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 n_0} \right)^{\frac{1}{2}}$, temos que:

$$d \approx (n_1)^{-\frac{1}{2}} \ln \left[\frac{2}{|\sigma|} \sqrt{\frac{2n_0 n_1 kT\epsilon}{\pi}} \right] \quad (\text{C.9})$$

substituindo (C.9) em (C.7), obtemos:

$$\Phi = 2 \ln \left\{ \frac{1 - e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}} \xi \left(\frac{|\sigma|}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2n_0 n_1 kT\epsilon}} \right)}}{1 + e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}} \xi \left(\frac{|\sigma|}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2n_0 n_1 kT\epsilon}} \right)}} \right\} \quad (\text{C.10})$$

C.2 Debye-Hückel

Apresentamos também a solução analítica da equação de Poisson-Boltzmann linearizada, também conhecida como equação de Debye-Hückel, para um sistema com simetria plana em um eletrólito constituído por íons monovalentes.

Usando o sistema de unidades Gaussiano, temos:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = \sum_i \frac{4\pi (z_i e)^2 n_{i0}}{\epsilon kT} \Psi(\vec{r}) \quad (\text{C.11})$$

Para um sistema com simetria planar o potencial é uma função de uma coordenada, neste caso, z , e a equação C.11 pode ser escrita como:

$$\frac{d^2 \Psi(\vec{r})}{dz^2} = \sum_i \frac{4\pi (z_i e)^2 n_{i0}}{\epsilon kT} \Psi(\vec{r}) \quad (\text{C.12})$$



Definindo $z = \xi\lambda$, cujo parâmetro de escala $\lambda = (\frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 n_0})^{\frac{1}{2}}$ tem dimensões de comprimento, n_0 a unidade de concentração, que no sistema gaussiano de unidades é dado por $n_0 = 6,02 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, correspondendo à concentração milimolar, e usando o potencial reduzido $\Phi = \frac{e\Psi(\vec{r})}{kT}$ podemos escrever C.12 com parâmetros sem dimensões:

$$\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_i \Phi \quad (\text{C.13})$$

Na equação acima, fizemos $\frac{n_{i0}}{n_0} = n_i$, sendo este um número puro que corresponde à concentração milimolar da i -ésima espécie iônica.

Multiplicando ambos os membros da equação C.13 por $\frac{d\Phi}{d\xi}$, temos:

$$2 \frac{d\Phi}{d\xi} \frac{d^2\Phi}{d\xi^2} = \sum_i n_i z_i^2 \frac{d\Phi}{d\xi} \Phi$$

Logo, podemos verificar que:

$$\frac{d}{d\xi} \left[\left(\frac{d\Phi}{d\xi} \right)^2 - \sum_i \frac{n_i}{2} (z_i \Phi)^2 \right] = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{d\Phi}{d\xi} \right)^2 - \sum_i \frac{n_i}{2} (z_i \Phi)^2 = c^2 \text{ (constante)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{d\Phi}{d\xi} = \pm \{c^2 + a\Phi^2\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.14})$$

sendo $a = \sum_i \frac{n_i}{2} z_i^2$

Fazendo $\Phi = ca^{-\frac{1}{2}} \sinh\theta$, a equação (C.14) é imediatamente integrável com resultado:

$$\theta = \pm a^{\frac{1}{2}} (\xi - \xi_0)$$

O potencial reduzido Φ , com o sinal da densidade de cargas na membrana incorporado pelas condições de contorno, pode se apresentar nas formas equivalentes:

$$\Phi = ca^{-\frac{1}{2}} \operatorname{senha}^{\frac{1}{2}}(\xi - \xi_0)$$

$$\Phi = Ae^{a^{\frac{1}{2}}\xi} + Be^{-a^{\frac{1}{2}}\xi}$$

Se a análise se refere a um sistema constituído por uma membrana com densidade superficial de cargas imersa em solução eletrolítica, e se para pontos afastados da membrana o potencial eletrostático se anula, a forma mais conveniente é: $\Phi = Ae^{a^{\frac{1}{2}}\xi} + Be^{-a^{\frac{1}{2}}\xi}$

Para $\xi \rightarrow \infty$, temos $\Phi \rightarrow 0$. Desta forma, tomamos $A = 0$.

Para $\xi = 0$, temos:

$$\frac{d\Phi}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = -a^{\frac{1}{2}}B = -\frac{e\lambda}{kT} \frac{4\pi\sigma}{\epsilon} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow B = a^{-\frac{1}{2}} \frac{e\lambda}{kT} \frac{4\pi\sigma}{\epsilon}$$

Portanto:

$$\Phi = a^{-\frac{1}{2}} \frac{e\lambda}{kT} \frac{4\pi\sigma}{\epsilon} e^{-a^{\frac{1}{2}}\xi} \quad (\text{C.15})$$

Substituindo $\lambda = \left(\frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 n_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ em (C.15) e considerando uma solução eletrolítica de íons monovalentes, temos que $a = n_1$ e (C.15) pode ser escrita como:

$$\Phi = 2\sigma \sqrt{\frac{\pi}{2n_0 n_1 kT \epsilon}} e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}}\xi} \quad (\text{C.16})$$

C.3 Relação entre as soluções de Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel para simetria plana

A solução da equação de Poisson-Boltzmann para $\Phi < 0$ (C.10) é dada por:

$$\Phi_{PB} = 2 \ln \left\{ \frac{1 - e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}} \xi \left(\frac{|\sigma|}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2n_0 n_1 k T \epsilon}} \right)}}{1 + e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}} \xi \left(\frac{|\sigma|}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2n_0 n_1 k T \epsilon}} \right)}} \right\} \quad (C.17)$$

Fazendo $x = -e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}} \xi \left\{ \frac{|\sigma|}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2n_0 n_1 k T \epsilon}} \right\}}$ e expandindo

$2 \ln \left\{ \frac{1+x}{1-x} \right\} = 4x + \frac{4}{3}x^3 + \dots$ obtemos:

$$\Phi_{PB} = -2 \left| \sigma \right| e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}} \xi} \sqrt{\frac{\pi}{2n_0 n_1 k T \epsilon}} - \frac{4}{3} \left\{ e^{-(n_1)^{\frac{1}{2}} \xi} \frac{|\sigma|}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2n_0 n_1 k T \epsilon}} \right\}^3 - \dots \quad (C.18)$$

Chamando (C.16) de Φ_{DH} , podemos escrever (C.18), para a densidade de cargas da superfície negativa como:

$$\Phi_{PB} = \Phi_{DH} + \frac{1}{48} \Phi_{DH}^3 + \dots = \Phi_{DH} \left\{ 1 + \frac{\Phi_{DH}^2}{48} + \dots \right\}$$

Fazendo $\frac{\Phi_{DH}^2}{48} \ll 1$ podemos avaliar para quais valores de ξ há concordância entre Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel. Assim:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_{DH}^2}{48} \ll 1 &\Rightarrow \\ \Rightarrow \xi &\gg \frac{(n_1)^{-\frac{1}{2}} \ln \frac{\pi \sigma^2}{24 n_0 n_1 k T \epsilon}}{2} \end{aligned} \quad (C.19)$$

Considerando uma membrana com densidade superficial de cargas dada por

$\sigma = -3.10^4 \text{ e.s.u./cm}^2$ imersa em solução eletrolítica, verificamos, usando a relação

(C.19), para quais valores de ξ e z (Tabela C.1), considerando a membrana na origem, Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel concordam na descrição do comportamento do sistema.

Tabela C.1:

n_1	150mM	100mM	10mM	1mM
$\xi \gg$	-0,037	-0,025	0,28	2,05
$z \gg$	-3,56Å	-2,4Å	26,9Å	197,2Å

[1] Alberts, B. et al. The Cell, New York: Garland Science, 2002.

[2] Katchalsky, I., Alexanderowicz, Z., Kedem, O. Polyelectrolyte Solutions. In: Chemical Physics of Ionic Solutions. New York: Wiley, 1966.

[3] Teso, A., Drigo, Fabio, F. Agostino, Natali, A. Solution of the Poisson-Boltzmann Equation for Systems with Four Ionic Species. J. Math. Biol. 35, 814-824.

[4] Hill, T. L. An Introduction to Statistical Thermodynamics. New York: Dover Publications, Inc. 1986.

[5] Verwey, E. J. W., Overbeek, J. Th. G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. New York: Elsevier Publishing Company, Inc. 1943.

[6] Jackson, J. D. Classical Electrodynamics. New York: John Wiley & sons, 1975.

[7] Merse, P. M., Feibach, F. Methods of Theoretical Physics. New York: McGraw-Hill Book Company, 1953.

[8] Abramowitz, M., Stegun, I. A. Handbook of Mathematical Functions. New York: Dover, 1963.

- [9] Watson, G.N.A. *Treatise on the Theory of Bessel Functions*. Cambridge University Press, 1966.
- [10] Weizsäcker, A. *Mécanique Quantique-tome 2*. Paris: Dunod, 1954.
- [11] Atkins, P.W. *Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1982.

Referências Bibliográficas

- [1] Alberts, B., et al. **The Cell**. New York: Garland Science, 2002.
- [2] Katchalsky, A., Alexandrowicz, Z., Kedem, O. **Polyelectrolyte Solutions**. In **Chemical Physics of Ionic Solutions**. New York: Wiley, 1996.
- [3] Teso, A., Drigo Filho, E., Agostinho Neto, A. **Solution of the Poisson-Boltzmann Equation for System with Four Ionic Species**. *J. Math. Biol.*:35,814-824.
- [4] Hill, T., L. **An Introduction to Statistical Thermodynamics**. New York: Dover Publications, Inc. 1986.
- [5] Verwey, E. J. W., Overbeek, J. Th. G. **Theory of the Stability of Lyophobic Colloids**. New York: Elsevier Publishing Company, Inc. 1948.
- [6] Jackson, J. D. **Classical Electrodynamics**. New York: John Wiley & sons, 1975.
- [7] Morse, P. M., Feshbach, F. **Methods of Theoretical Physics**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1953.
- [8] Abramowitz, M., Stegun, I., A. **Handbook of Mathematical Functions**. New York: Dover, 1965.

- [9] Watson, G.N. **A Treatise on the Theory of Bessel Functions**. Cambridge: University Press, 1966.
- [10] Messiah, A. **Mécanique Quantique-tome 2**. Paris: Dunod, 1964
- [11] Atkins, P.W. **Physical Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 1998.



