

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Dissertação de Mestrado

**Íons em interfaces dielétricas de fluidos imiscíveis:
efeitos do tamanho iônico e curvatura interfacial**

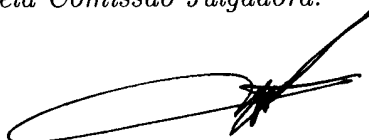
Autora

Maíra Alves Constantino

Orientador

Mário Noboru Tamashiro

*Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação
de Mestrado defendida pela aluna Maíra Alves Constantino
e aprovada pela Comissão Julgadora.*



9 de agosto de 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C766i Constantino, Maíra Alves
Íons em interfaces dielétricas de fluidos imiscíveis :
efeitos do tamanho iônico e curvatura interfacial / Maíra
Alves Constantino. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

Orientador: Mário Noboru Tamashiro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Física estatística. 2. Termodinâmica.
3. Físico-química. I. Tamashiro, Mário Noboru.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Ions at dielectric interfaces between immiscible fluids : ionic-size and interfacial-curvature effects
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Statistical physics
 - 2. Thermodynamics
 - 3. Physical chemistry
- **Área de Concentração:** Física Estatística e Termodinâmica
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**
 - Prof. Mário Noboru Tamashiro
 - Prof. David Mendez Soares
 - Prof. Vera Bohomoletz Henriques
- **Data da Defesa:** 15-07-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **MAÍRA ALVES CONSTANTINO – RA 024483** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15 / 07 / 2010.

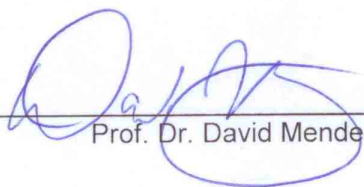
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Mário Noboru Tamashiro - Orientador da Candidata
DFA/IFGW/UNICAMP



Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques – IF/USP



Prof. Dr. David Mendez Soares – DFA/IFGW/UNICAMP

Não fique triste quando ninguém notar o que fez de bom. Afinal, o sol faz um enorme espetáculo ao nascer e, mesmo assim, a maioria de nós continua dormindo.

Charles Chaplin

Agradecimentos

Primeiramente eu gostaria de agradecer a minha família, por toda criação carinhosa e dedicada que me fez chegar até aqui hoje. Gostaria de agradecer principalmente ao apoio nos momentos mais difíceis e por estarem sempre presentes em cada uma das minhas conquistas.

Gostaria de agradecer também ao meu namorado e companheiro Gustavo, que esteve presente em toda minha formação acadêmica, me ajudando durante todas as minhas dificuldades. Obrigada pelas dicas sobre textos em latex e pelas discussões frutíferas sobre eletrostática.

Agradeço ao meu orientador pela oportunidade de realizar este trabalho e por todo o crescimento científico que obtive nesta etapa da minha formação.

Agradeço também aos meus amigos por todo apoio e por todas as risadas, baladas, discussões sobre tese, física, matemática entre outros temas variados. Essa amizade que cultivamos foi essencial para tornar esses dois anos mais agradáveis e divertidos.

Finalmente, gostaria de agradecer ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Resumo

Obtivemos a energia livre eletrostática de íons próximos a uma interface dielétrica planar e esférica entre fluidos imiscíveis utilizando a teoria de dielétrico contínuo. Para a geometria planar, o íon foi modelado como uma esfera dielétrica com densidade de carga superficial uniforme e fixa. Para evitar a polarização de cargas na interface iônica, consideramos não haver contraste dielétrico entre o interior do íon e o meio dielétrico externo em que ele está presente (aproximação de dielétrico misto), permitindo uma solução exata do problema eletrostático utilizando o método de carga imagem. Mostramos que resultados publicados anteriormente na literatura para este modelo subestimam a energia livre eletrostática associada a íons não-polarizáveis por uma ordem de magnitude, especialmente quando há penetração iônica parcial na interface. Para a geometria esférica, o íon é modelado tanto como pontual quanto como uma esfera com densidade de carga superficial uniforme e fixa cujo interior é novamente modelado utilizando a aproximação de dielétrico misto. Mostramos que as energias livres eletrostáticas dos íons pontual e de raio finito para a interface esférica são numericamente idênticas na ausência de penetração na interface e são sempre inferiores à energia livre eletrostática associada com a interface planar.

Abstract

We obtain the electrostatic free energy of ions near a planar and spherical dielectric interface between immiscible fluids within the framework of the classical continuum dielectric theory. For the planar geometry, the ion is modeled as a dielectric sphere with a fixed uniform surface charge density. In order to avoid the generation of additional induced charges on the ionic surface, it is assumed there is no dielectric contrast between the ion core and the external dielectric medium where it is embedded (mixed-dielectric model), which allows an exact solution of the electrostatic problem by the image-charge method. It is shown that earlier results reported in the literature, especially when there is partial ionic penetration into the interface, underestimate the electrostatic free energy associated with nonpolarizable ions by an order of magnitude. For the spherical geometry, the ion is modeled as punctual and as a dielectric sphere with a fixed uniform surface charge density whose core is again modeled as a mixed dielectric. It is shown that the electrostatic free energies of the point-like and the finite-sized ions for the spherical interface are numerically the same in the absence of penetration into the interface and that they are always lower than the electrostatic free energy associated with the planar interface.

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
1 Introdução	1
2 Interface dielétrica planar	17
2.1 Energia livre eletrostática em interface dielétrica	18
2.2 Método das imagens em interface dielétrica	21
2.2.1 Potencial eletrostático para $h \geq a$	21
2.2.2 Potencial eletrostático para $h = 0$	24
2.2.3 Potencial eletrostático para $0 < h \leq a$	28
2.3 Energia livre eletrostática	30
2.3.1 Energia livre eletrostática para $h \geq a$	30
2.3.2 Energia livre eletrostática para $h = 0$	33
2.3.3 Energia livre eletrostática para $0 < h \leq a$	34
2.4 Perfil da energia livre eletrostática	35
3 Interface dielétrica esférica: íon pontual	39
3.1 Descrição do sistema	39
3.2 Potencial eletrostático	40
3.2.1 Íon localizado fora da esfera dielétrica, $b > R$	41
3.2.2 Íon localizado dentro da esfera dielétrica, $b < R$	45
3.3 Cargas de polarização	46

3.4	Energia livre eletrostática sem penetração	48
3.5	Energia livre eletrostática com penetração	51
3.6	Perfil da energia livre eletrostática	53
4	Interface dielétrica esférica: íon de raio finito	61
4.1	Potencial eletrostático	61
4.1.1	Potencial eletrostático sem penetração	62
4.1.2	Potencial eletrostático com penetração	63
4.2	Energia livre eletrostática	64
4.2.1	Energia livre eletrostática sem penetração	65
4.2.2	Energia livre eletrostática com penetração	67
4.3	Perfil da energia livre eletrostática	68
5	Considerações finais	71
A	Equação de Poisson–Boltzmann modificada	75
B	Cargas na superfície de uma cavidade esférica	79
B.1	Descrição do sistema na ausência de interface dielétrica adicional	79
B.1.1	Potencial eletrostático	80
B.2	Descrição do sistema na presença de interface dielétrica adicional	82
	Referências Bibliográficas	85

Capítulo 1

Introdução

O interesse por eletrostática começou em tempos remotos, devido à observação de eventos naturais como relâmpagos, a atração entre dois corpos após um deles ter sido atritado, entre outros. Mesmo após o pleno desenvolvimento da teoria eletrostática, ainda existem alguns fenômenos não explicados e que são investigados por pesquisadores de diversas áreas como química, biologia e física, além de terem grande importância industrial e tecnológica, como por exemplo na indústria alimentícia, petrolífera, eletrônica, farmacêutica, biotecnológica, etc.

As nuvens de partículas carregadas são um exemplo de um sistema eletrostático estudado atualmente por estarem presentes no dia a dia da fabricação industrial de alimentos e remédios. Quando partículas em ambiente seco sofrem muitas colisões entre si, como em tempestades de areia ou quando são movimentadas bruscamente durante o pouso de um helicóptero em terreno árido, tornam-se carregadas, produzindo explosões ou luminescência. No entanto, pouco se sabe sobre o mecanismo de acúmulo de cargas por estas partículas, devido à falta de explicação para duas etapas deste processo: partículas isolantes descarregadas transferindo cargas (quando, por definição, não têm portadores de carga) e materiais isolantes idênticos sofrendo carregamento durante colisão (quando sabemos que isolantes carregados, ao entrarem em contato, tendem a neutralizar-se). Um artigo recente da revista Nature [1] modela que este processo poderia ocorrer, considerando a presença de um campo eletrostático externo que polariza a partícula dielétrica, o qual está presente em diversas situações de ocorrência deste fenômeno*. Segundo os autores, durante

*Apesar de não ser relevante para este processo em particular, devido a sua baixa intensidade, cabe mencionar que em condições de céu limpo há um campo elétrico na superfície terrestre, apontando para

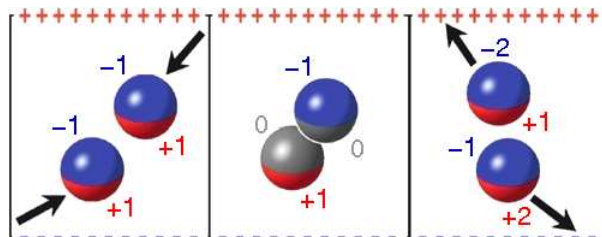


Figura 1.1: Mecanismo de carregamento proposto para partículas colidindo na presença de um campo eletrostático externo. Painel esquerdo: partículas polarizadas pelo campo eletrostático externo. Painel central: as partículas polarizadas colidem, neutralizando os hemisférios adjacentes. Painel direito: após a separação, as partículas são polarizadas novamente pelo campo eletrostático externo. Desta maneira, partículas inicialmente neutras, mas polarizadas, ganham uma unidade de carga após cada colisão (extraído de [1]).

a primeira colisão, as partículas neutralizam os hemisférios adjacentes e ao separarem-se são repolarizadas, como esquematizado na Fig. 1.1. Desta forma, partículas neutras polarizadas ganham uma unidade de carga a cada colisão. No entanto, tendo em vista que isolantes não possuem portadores de carga livre, o modelo, tal como foi proposto, deve ser tomado com um certo ceticismo, pois não esclarece como a transferência de cargas entre as partículas ocorre no nível microscópico. Entretanto, se houver uma fina camada condutora adsorvida na superfície das partículas, o modelo poderia ser mais plausível. Além disso, o campo elétrico gerado pela eletrificação das partículas se opõe ao campo externo imposto, o que enfraqueceria o efeito à medida que mais partículas se tornassem carregadas [5].

O processo de carregamento por indução (colisão e/ou fricção) mencionado acima é comumente chamado de carregamento triboelétrico, e a luminescência resultante, denominada de triboluminescência. Ela é muitas vezes acompanhada da produção de raios-x, como observado pelos autores de um artigo recente [6] ao removerem fita adesiva comum de uma superfície num ambiente de vácuo. O aparecimento de raios-x está provavelmente relacionado com a geração e a transferência de cargas transientes durante o processo de descolamento da fita adesiva.

baixo, cujo valor é da ordem de 100 V/m [2], [3, capítulo 9]. A manutenção das cargas que geram este campo elétrico representa um processo dinâmico, ainda não totalmente esclarecido, havendo controvérsias sobre o mecanismo de acúmulo das cargas. Acredita-se que, nas proximidades da superfície terrestre, as constantes descargas por relâmpagos contrabalançam uma corrente elétrica oposta, razoavelmente constante, da ordem de 1800 A [4]. Este equilíbrio dinâmico mantém o gradiente de potencial elétrico invariante. Caso não houvesse esta reposição de cargas negativas na superfície terrestre pelos relâmpagos, ela se tornaria eletricamente neutra em poucos minutos.

Outro exemplo menos óbvio onde efeitos eletrostáticos estão presentes, pois ocorrem no nível microscópico, é o estudo da coalescência de bolhas. Bolhas estão presentes em diversos líquidos do nosso cotidiano, como em shampoos, cremes de barbear, nos oceanos, entre outros. Em muitos casos observamos elas se fundirem, diminuindo sua quantidade com o tempo. A este processo se dá o nome de coalescência e há muito tempo sabe-se que a presença de alguns eletrólitos (soluções de sais, ácidos ou bases dissociadas) reduz esse processo, como aliás ocorre de fato na beira do mar. No entanto, a adição da maioria dos sais inorgânicos em água aumenta a sua tensão superficial, o que nos faria acreditar que sua presença agiria de forma a desestabilizar bolhas. Portanto, o efeito de sais na estabilização de bolhas não é bem compreendido até os dias de hoje. Um grupo da Universidade Nacional da Austrália estudou experimentalmente o efeito de eletrólitos na estabilização de bolhas [7], mostrando que alguns inibem a coalescência e outros não produzem nenhum efeito, conforme Fig. 1.2. Por meio dos dados obtidos, eles concluíram que a presença de

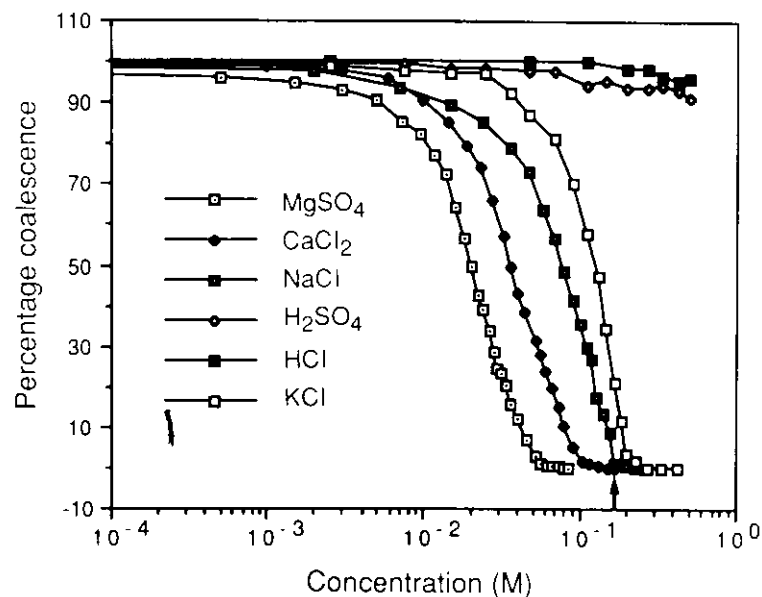


Figura 1.2: Porcentagem de coalescência em função da concentração de diversos eletrólitos em solução aquosa. 0% corresponde à total inibição da coalescência (extraído de [7]).

alguns eletrólitos age de forma a reduzir a força atrativa entre as bolhas e que essa redução acontece quando há a mistura de ânions e cátions com propriedades empíricas diferentes (atribuídas pelos próprios autores por α e β). Henry e Craig publicaram um artigo re-

cente [8], estabelecendo que a correspondência entre o papel dos íons na coalescência de bolhas e as propriedades empíricas α e β é a sua partição na região interfacial. Enquanto os íons α são repelidos da região interfacial, os íons β são atraídos, como pode ser visto na Fig. 1.3. Quando ambos os íons são repelidos da região interfacial (eletrólito $\alpha\alpha$) ou atraídos para ela (eletrólito $\beta\beta$), há inibição da coalescência. Já quando um íon é atraído e o outro é repelido (eletrólito $\alpha\beta$ ou $\beta\alpha$), a coalescência não é inibida ou é pouco inibida. Segundo os autores, a afinidade iônica pela região interfacial está relacionada com a série de Hofmeister ou série liotrópica, explicada posteriormente no texto. Além disso, eles afirmam que a correspondência entre a inibição de coalescência de bolhas e a partição iônica não pode ser explicada pelo efeito resultante do eletrólito sobre a tensão superficial termodinâmica (ou seja, em equilíbrio termodinâmico) e já existem trabalhos baseados em medidas experimentais mostrando que o gradiente de tensão superficial não está correlacionado com a inibição da coalescência de bolhas [9]. Eles então propõem que esta correspondência deve ocorrer devido a um gradiente de tensão superficial fora do equilíbrio, já que a interface água-ar é móvel e a coalescência de bolhas é um processo dinâmico, fora do equilíbrio.

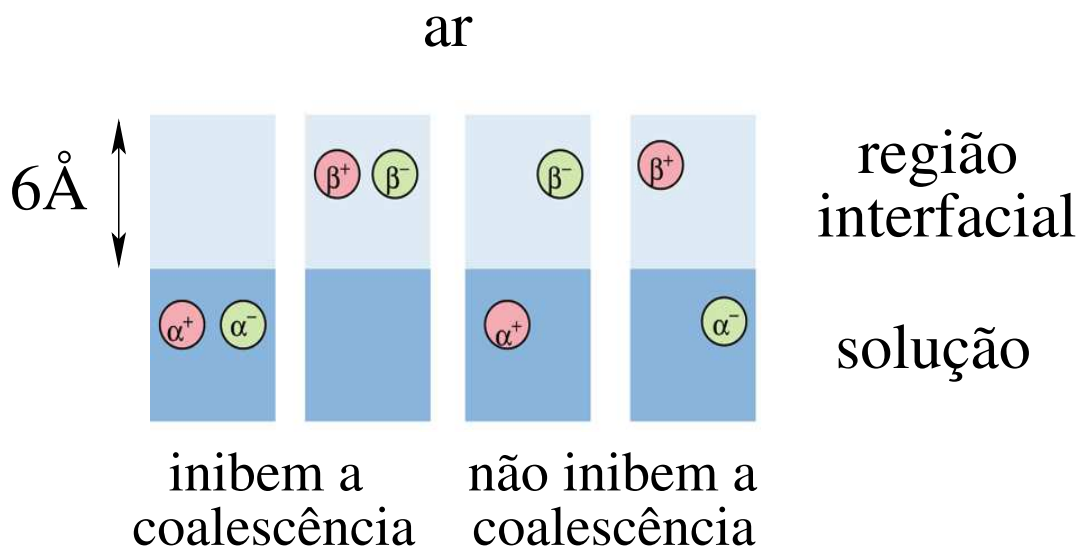


Figura 1.3: Partição iônica na interface água-ar e sua correspondência com a coalescência de bolhas. Na ref. [8], os autores estimam que a largura da região interfacial é de 6Å. Cátions e ânions α são repelidos da região interfacial. Cátions e ânions β se acumulam na região interfacial. Eletrólitos $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$ inibem a coalescência. Eletrólitos $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ não inibem a coalescência ou a inibem pouco (adaptado de [8]).

Por outro lado, muitos sistemas biológicos são constituídos por soluções aquosas de macromoléculas — como, por exemplo, proteínas e DNA — ou agregados supramoleculares, que em geral podem se tornar carregados em escala mesoscópica (1–1000 nm). Tais sistemas são também chamados de suspensões coloidais iônicas, consistindo de uma fase sólida dispersa em uma fase líquida contendo íons dissolvidos. Investigar as interações microscópicas das partículas coloidais em solução iônica é crucial para entender como elas se comportam coletivamente, o que determina suas propriedades macroscópicas. Para diversos sistemas essas propriedades provêm de processos eletroquímicos e físicos ao longo de interfaces dielétricas, que são as regiões de contato entre dois meios de constantes dielétricas distintas. Os agregados supramoleculares, por exemplo, têm tipicamente constante dielétrica baixa, $\epsilon \approx 2\text{--}5$, enquanto o solvente em que estão inseridos geralmente tem constante dielétrica muito maior, como a água ($\epsilon \approx 80$ a temperatura ambiente), conforme mostra a Fig. 1.4 para uma micela, composta pela auto-associação de moléculas anfifílicas quando imersas em solução aquosa.

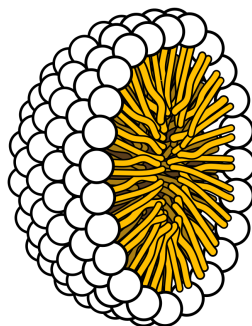


Figura 1.4: Corte transversal de uma micela, formada pela auto-associação de moléculas anfifílicas em solução aquosa. Comumente, micelas são formadas a partir de anfifílicos com apenas uma cauda hidrofóbica, os chamados surfactantes ou agentes tensoativos. Na figura acima as moléculas anfifílicas são representadas por fosfolípidios, constituídos por uma cabeça polar hidrofílica (esfera branca) e duas caudas hidrofóbicas formadas pelas suas cadeias hidrocarbônicas (parte amarela). De forma mais frequente, fosfolípidios tendem a se agregar em bicamadas — que, por sua vez podem formar vesículas uni- ou multilamelares — ao invés de micelas, mas quando suas caudas são suficientemente curtas, há também a formação de micelas [10, pg. 555]. Desta forma, o agregado supramolecular se arranja de tal modo que a porção hidrofóbica das moléculas anfifílicas não entre em contato com a água, que circunda a estrutura assim formada [11]. As cadeias hidrocarbônicas tem constante dielétrica muito inferior à da água, formando um contraste dielétrico água-interior da micela (figura extraída de http://en.wikipedia.org/wiki/Lipid_bilayer).

As regiões de propriedades dielétricas distintas alteram a maneira com que as cargas, como íons ou partículas coloidais carregadas, interagem entre si, devido à indução de cargas nas interfaces dielétricas. Relacionados com a presença de íons em interfaces dielétricas, podemos citar diversos problemas de aplicação tecnológica e interesse multidisciplinar, como: desenvolvimento de filtros óticos [12], química ambiental marítima [13] e atmosférica [14, 15] e purificação da água [16].

Uma das propriedades macroscópicas que tem sido bastante estudada em soluções eletrolíticas, para interfaces líquido-líquido [17–19] e água-vapor [20, 21], é a tensão superficial, por sua importância industrial na fabricação de alimentos, remédios e cosméticos. A tensão superficial surge devido ao desequilíbrio das forças atrativas das moléculas na superfície do líquido. As moléculas superficiais fazem um número menor de ligações intermoleculares do que as interioranas (cercadas por moléculas por todos os lados), resultando numa força que as puxa em direção ao interior do líquido. Dessa forma, a tensão superficial da água pura age de modo a criar uma resistência à penetração de partículas para o interior do líquido e também à sua capacidade de espalhar-se, evitando por exemplo a formação de bolhas e espumas.

Emulsões são representadas por produtos como manteiga, leite, maionese, margarina, cosméticos, etc. e podem consistir tanto de suspensões de partículas sólidas (suspensões coloidais), como de uma mistura estável de dois líquidos imiscíveis, em que um deles (fase dispersa) está em forma de gotículas dentro do outro (fase contínua). No entanto, com o tempo essas gotículas tendem a sofrer coalescência, diminuindo o prazo de validade dos produtos acima mencionados. Neste contexto, existem diversas pesquisas experimentais e teóricas estudando a estabilidade coloidal em suspensões [22–24], como pode ser visto nos exemplos da Fig. 1.5. Estes correspondem a micrografias de esferas de acrílico (polimetacrilato de metila), positivamente carregadas, suspensas em óleo (solvente de baixa constante dielétrica, $\varepsilon \approx 5,6$) em contato com água. Devido à forte repulsão eletrostática entre as esferas carregadas, elas se ordenam em uma fase cristalina — micrografia (A) à esquerda. De acordo com os autores deste trabalho, há uma carga líquida positiva na região aquosa, devido à partição preferencial de microíons — notadamente H^+ e Br^- , neste caso — entre as duas fases imiscíveis. Como o H^+ solvatado provavelmente tem um raio menor do que Br^- , ele possui uma maior afinidade pela água, que possui maior constante dielétrica. Os autores argumentam que a zona de depleção de partículas nas proximidades da interface água-óleo — micrografia (B) à esquerda — ocorre devido à repulsão eletrostática das esferas de acrílico pela carga positiva líquida da água, argumentando que o

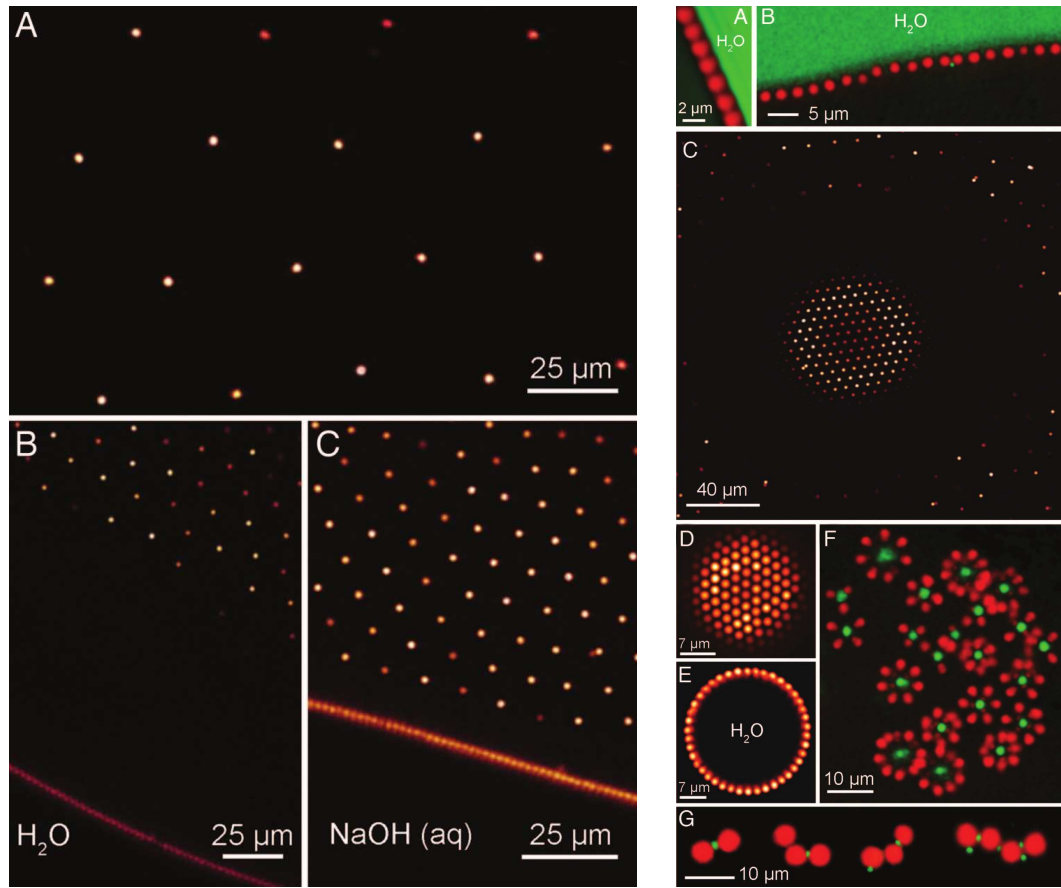
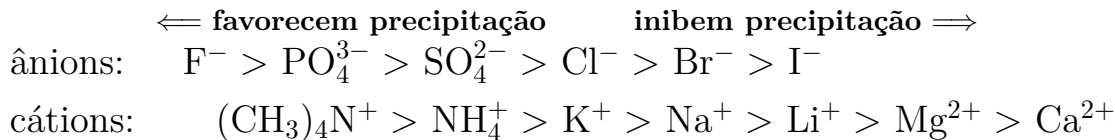


Figura 1.5: Figuras à esquerda: micrografia de esferas de acrílico (polimetacrilato de metila), raio $1,08 \mu\text{m}$, suspensas em óleo em contato com água. (A) Imagem, focada em um plano longe da interface, da disposição das partículas coloidais em óleo. (B) Monocamada de partículas seguida de uma longa zona de depleção perto da interface água-óleo. (C) Com NaOH adicionado em água, a zona de depleção se reduz consideravelmente. Figuras à direita: quando ocorrerem regiões em verde, elas estão associadas à água (marcada com corantes fluorescentes), enquanto partículas vermelhas ou alaranjadas representam esferas de acrílico (raio $1,08 \mu\text{m}$). (A,B) Micrografia, perpendicular à interface, de partículas permanentemente ligadas à interface água-óleo. (C) Superfície superior de uma gota de água hemisférica na parede da célula de amostra, vista a partir do óleo. Note a existência de uma zona de depleção no óleo. (D,E) Gota de água flutuante coberta por uma rede hexagonal de partículas. (D) representa a superfície e (E) um corte transversal passando pelo centro da gota. (F) Pequenas gotas de água cobertas por partículas. (G) Partículas ligadas por gotas de água menores (extraídos de [22]).

potencial eletrostático em questão é da ordem de 100 mV. Além disso, esta carga líquida da solução aquosa pode ser controlada pela variação de pH, que desloca a dissociação e a partição de equilíbrio dos íons OH^- e H^+ na interface água-óleo. Desta maneira, ao solvatar uma base em água, o pH se eleva, diminuindo a carga positiva líquida da água e consequentemente enfraquecendo a repulsão sofrida pelas esferas de acrílico (carregadas positivamente) devido à interface, resultando numa redução da região de depleção no óleo — micrografia (C) à esquerda. Além desta zona de depleção nas proximidades da interface água-óleo, há a formação de uma monocamada de partículas adsorvidas, como pode ser visto nas micrografias (B) e (C) à esquerda e (A) e (B) à direita. Inicialmente as esferas de acrílico, carregadas positivamente — bem como seus contraíons associados negativos — por estarem no meio de constante dielétrica menor, são atraídos para a interface, devido à geração de cargas-imagem de sinal oposto. Ao alcançarem a interface, os contraíons são preferencialmente transferidos à fase aquosa [23], permanecendo, no entanto, próximos à interface, devido a sua atração coulombiana pelas esferas de acrílico. Assim, a contribuição da monocamada adsorvida de esferas de acrílico à carga líquida na interface é nula, pois na verdade ela é cancelada pelos contraíons que as mantêm ligadas à interface. Por esta razão esta monocamada não deve contribuir para a formação da zona de depleção no óleo, comentada anteriormente.

Outras pesquisas produzem resultados interessantes, como o trabalho de K. D. Danov e colaboradores. Eles publicaram um artigo [25] que, além de desenvolver uma teoria quantitativa para o tratamento de íons próximos a interfaces de dois líquidos imiscíveis, concluem que a formação de emulsões é favorecida quando a fase dispersa possui constante dielétrica maior do que a da fase contínua. Ao estudar um modelo para partículas coloidais carregadas próximas à interface água-óleo, J. Zwanikken e R. van Roij [26] descobriram que a aversão de íons por óleo produz uma deformação na interface, afetando a distribuição iônica na solução.

Apesar destes estudos mais recentes sobre o comportamento de suspensões coloidais iônicas, uma pesquisa pioneira nesta área foi publicada em 1888 por Hofmeister [27]. Ele observou experimentalmente que íons diferentes produziam efeitos distintos na precipitação de proteínas em solução. Após estudá-los, os organizou em uma série empírica de acordo com o efeito de cada um na estabilização de suspensões de proteínas. Essa série foi chamada de série de Hofmeister — ou série liotrópica [28–31] — e está apresentada a seguir em sua forma reduzida:



Íons à esquerda de Cl^- e de K^+ são chamados *cosmotrópicos polares* e correspondem aos íons tipo α na Fig. 1.3. Eles são formadores de estruturas polares com a água — portanto, são fortemente hidratados — estabilizam a conformação nativa de proteínas, reduzem tanto a tensão superficial como a solubilidade de proteínas, promovendo a sua agregação e consequente precipitação, efeito chamado de *salting-out*.[†] Já íons à direita de Cl^- e de K^+ são chamados *caotrópicos*, correspondendo aos íons tipo β na Fig. 1.3. Eles perturbam as estruturas formadas pela água, desestabilizam a conformação nativa de proteínas, aumentam tanto a tensão superficial como a solubilidade de proteínas, inibindo a sua agregação, efeito chamado de *salting-in*. Justamente por terem pouco efeito na estabilização de proteínas, os íons Cl^- e K^+ são utilizados para separar estas duas classes distintas na série de Hofmeister [29].

Já em 1910, Heydweiller publicou suas observações a respeito do aumento da tensão superficial da água com a adição de eletrólitos simples [33]. Em particular, ele observou que há uma grande variação do excesso de tensão superficial com o tipo de ânion solvatado, enquanto que, para cátions, essa variação é pequena. Tanto as observações experimentais de Hofmeister quanto as de Heydweiller são consideradas um enigma até os dias de hoje.

Apenas em 1923 foi publicada uma das primeiras teorias para descrever o comportamento de eletrólitos em solução, por Debye e Hückel (DH) [34, 35]. Para isso eles consideraram que todos os íons em conjunto geram um campo eletrostático médio $\Psi(\mathbf{r})$ — ou seja, trata-se de uma aproximação de campo médio — ao invés de considerar os campos eletrostáticos produzidos por cada íon individualmente. Para obter o potencial eletrostático médio e a distribuição iônica do sistema ao redor de um íon fixo, eles utilizaram uma ferramenta muito usada atualmente em problemas de dinâmica molecular e biofísica, a equação de Poisson–Boltzmann (EPB) [11, capítulo 12], [36], [37, seção 3.1.C], [38, seções 5.5 e 7.5], [39, seções 7.4 e 8.3]. Ela utiliza o fator de Boltzmann para definir a distribuição de cargas livres da equação de Poisson que, por sua vez, relaciona o potencial eletrostático médio com a distribuição de cargas livres. A distribuição de íons utilizando o fator de Boltzmann, $\exp[-U/(k_B T)]$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura, é definida, rigo-

[†] Apesar desta nomenclatura ser amplamente empregada, há uma recomendação da IUPAC para que ela seja evitada [32].

rosamente, em termos do potencial de força média U [35], mas na EPB ele é aproximado pela energia eletrostática associada ao potencial eletrostático médio, $U = q\Psi(\mathbf{r})$. Como a EPB em simetria esférica não possui solução analítica fechada, eles apresentaram sua solução linearizada. Com este modelo, DH introduziram o conceito de blindagem eletrostática, promovida pelos íons móveis e chegaram à conclusão que a interação eletrostática diminui a energia livre do sistema em relação à situação em que a distribuição iônica é tomada sem flutuações. Extensões e generalizações da teoria de DH são ainda formuladas hoje em dia [40].

Outras teorias surgiram após a teoria de DH, como as de Wagner [41] e Onsager e Samaras [42] (WOS). Eles modificaram o modelo de Gouy-Chapman [43, 44] — que incorpora à solução eletrolítica uma superfície carregada, plana e infinita — através da inclusão adicional de uma interface dielétrica plana, um passo a mais para alcançar um modelo que explicasse os efeitos observados por Heydweiller. O resultado teórico teve grande concordância com as observações experimentais de Heydweiller, mas apenas no limite de baixas concentrações de eletrólito. Eles verificaram que a causa do aumento da tensão superficial com a adição de eletrólitos era a existência de uma zona de depleção de íons nas proximidades da interface água-vapor, proveniente das interações repulsivas das cargas-imagem formadas na interface. Fisicamente, quando há uma carga livre presente em um meio dielétrico, este é inteiramente polarizado, criando dipolos elétricos induzidos em todo o meio. No entanto, as cargas adjacentes dos dipolos se cancelam, resultando num excesso de cargas polarizadas apenas nas interfaces dielétricas. Deste modo, a carga induzida na interface é apenas a carga efetiva líquida dos dipolos elétricos no interior das áreas pontilhadas da Fig. 1.6. A resultante líquida dessas cargas pode ser positiva ou negativa, dependendo do sinal da carga livre inicial e se $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ ou $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, como pode ser visto na Fig. 1.6.

Entretanto, experimentos [45] e simulações de dinâmica molecular recentes [46–50] divulgaram que os haletos de raio e polarizabilidade maiores podem atravessar a interface dielétrica água-ar, podendo até ser adsorvidos nela, contrariando as expectativas teóricas de WOS [41, 42]. A Fig. 1.7 extraída da Ref. [45] apresenta a concentração de íons na interface dielétrica água-ar para dois sais de potássio, KBr e KI, obtidas ao incidir um feixe de elétrons na interface com energia cinética de 200 eV (correspondente a uma profundidade de duas a três camadas atômicas). A concentração de ânions na interface é superior à encontrada no interior do líquido, indicando que os ânions Br^- e I^- se acumulam na interface água-ar.

A Fig. 1.8 mostra a concentração de alguns halogênios na interface água-ar para si-

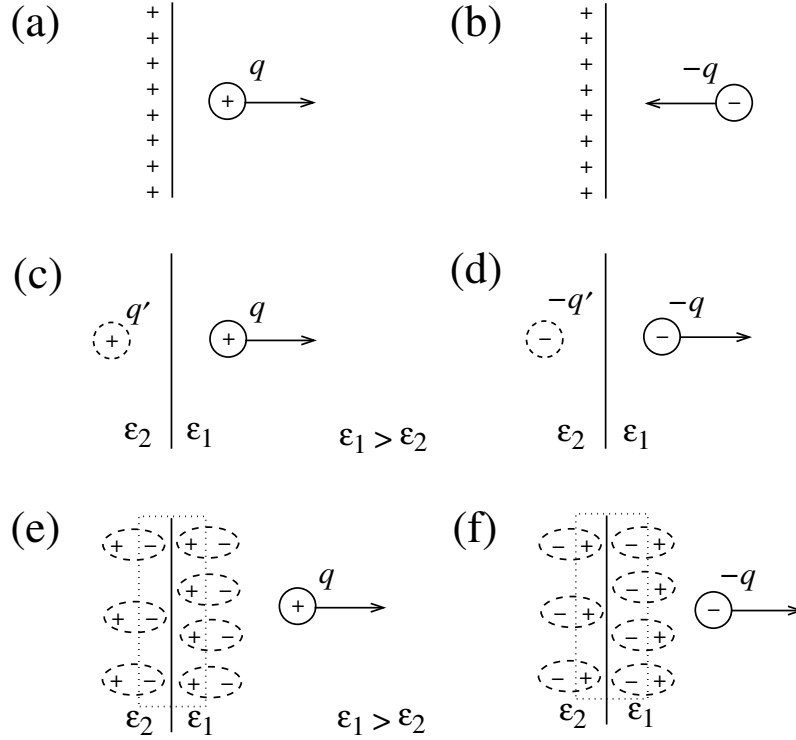


Figura 1.6: Representação bidimensional de um íon esférico de carga $\pm q$ próximo a um plano carregado positivamente para os casos (a) e (b) e a uma interface planar entre dois meios de constantes dielétricas ε_1 e ε_2 , com $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ para os casos (c), (d), (e), (f). Os casos (c) e (d) estão representados em termos das cargas-imagem, já os casos (e) e (f) estão representados em termos das cargas de polarização na interface dielétrica. Como $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, o meio I (à direita) é mais polarizável que o meio II (à esquerda), resultando num excesso de cargas polarizadas no meio I (cargas dentro da área pontilhada). (a): o íon positivo é repellido da superfície positiva; (b): o íon negativo é atraído para a superfície positiva; (c): o íon positivo é repellido da interface dielétrica devido a carga imagem q' positiva; (d): o íon negativo é repellido da interface dielétrica devido a carga imagem $-q'$ negativa; (e): o íon positivo é repellido da interface dielétrica devido ao excesso positivo de cargas polarizadas na interface; (f): o íon negativo é repellido da interface dielétrica devido ao excesso negativo de cargas polarizadas na interface.

mulações de dinâmica molecular [46]. Enquanto o íon halogênio de raio e polarizabilidade menor (fluoreto, F^-) é repellido da interface, o iodeto, I^- , cujo raio e polarizabilidade são maiores, é atraído. Podemos observar que o acúmulo de ânions na interface vai aumentando gradativamente com o aumento do raio e da polarizabilidade iônica.

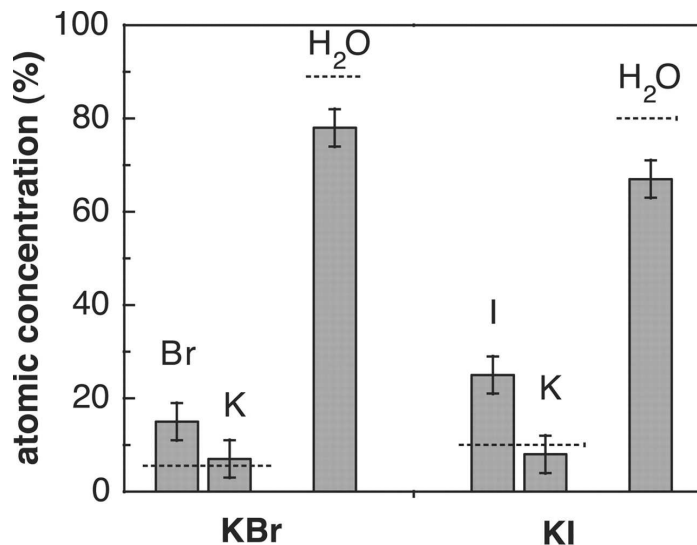


Figura 1.7: Concentração atômica na interface água-ar de dois sais de potássio dissolvidos em água. A energia cinética do feixe de elétrons foi 200 eV, correspondente a uma profundidade de duas a três camadas atômicas da interface. As linhas horizontais são as concentrações esperadas longe da interface dielétrica (extraído de [45]).

É importante ressaltar que Frumkin, já em 1924, havia feito menção à existência de íons que poderiam atravessar ou adsorver-se em interfaces dielétricas — em oposição às previsões teóricas de WOS [41, 42] — ao estudar experimentalmente a diferença de potencial de superfície (potencial de contato) ao longo da interface água-vapor [51]. Com esses resultados em mente, Levin e colaboradores formularam um modelo [52–54] que incorpora a solvatação e a polarizabilidade iônicas, além da energia de cavitação. Assim, eles parecem ter conseguido colocar fim ao mistério de Hofmeister e Heydweiller [55–57], conforme indica a Fig. 1.9 extraída da Ref. [53].

A obtenção do potencial de contato, que é a diferença de potencial eletrostático na interface entre dois meios imiscíveis, também faz parte do conjunto de pesquisas nesta área. Zhou, Stell e Friedman (ZSF) publicaram um modelo teórico cujo principal resultado é a presença de eletrólitos alterar completamente o potencial de contato, mesmo quando a sua concentração é extremamente pequena [58]. Por parecer um resultado no mínimo curioso, pois poderia explicar a homeopatia — terapia alternativa que fornece ao paciente concentrações extremamente diluídas dos agentes que produzem os sintomas que ele está sentindo — Levin sugeriu um novo modelo [59] que acabou demonstrando que este resultado

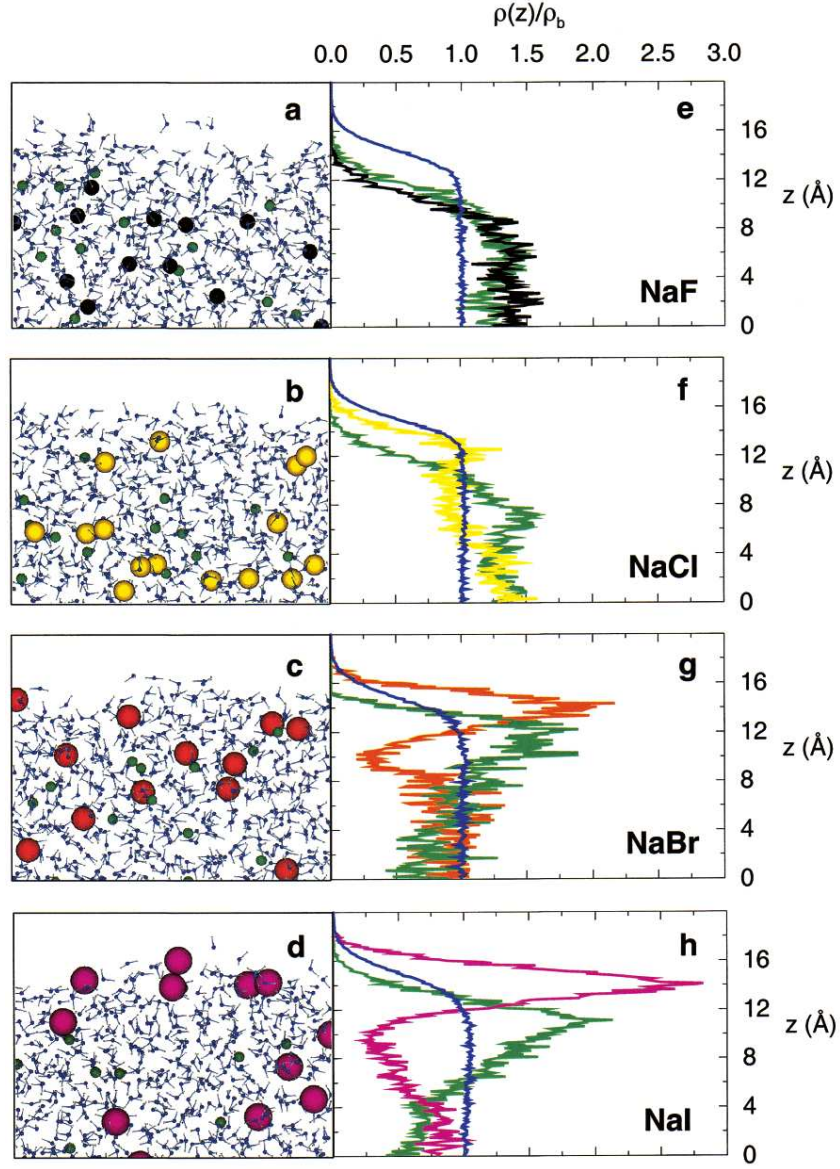


Figura 1.8: **a-d** Configurações instantâneas (*snapshots*) das interfaces solução-ar a partir de simulações de dinâmica molecular para diversas soluções aquosas de sais de sódio. **e-h** Densidade, $\rho(z)$, dos átomos de oxigênio da água e dos íons em função da distância z do centro da solução até a interface, normalizada pela densidade aparente da água, ρ_b . Esquema de cores: átomo de oxigênio da água, azul; átomo de hidrogênio da água, cinza; íon sódio, verde; íons cloreto, amarelo; íons brometo, laranja; íons iodeto, magenta (extraído de [46]).

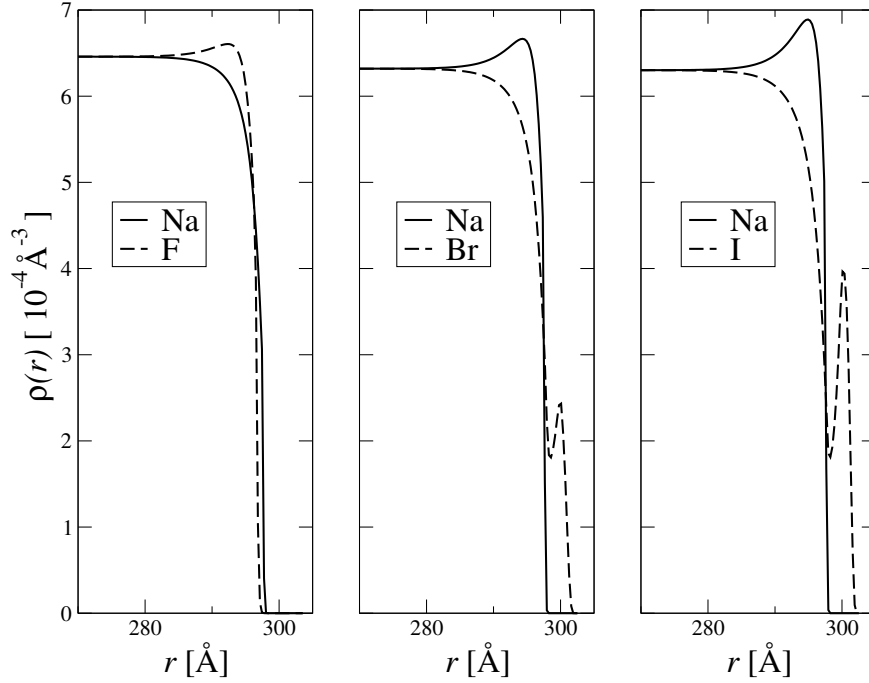


Figura 1.9: Perfil das densidades de sais de sódio (NaF, NaBr e NaI) em concentração de 1M, em função da distância da interface água-ar, localizada em $r = 300\text{\AA}$. A curva sólida é do cátion Na^+ e as tracejadas dos ânions. Note a semelhança da evolução destes perfis com aqueles apresentados na Fig. 1.8. Para os três eletrólitos, há sempre um excesso de ânions sobre cátions na região externa da interface, embora para os dois últimos sais (NaBr e NaI), haja um pequeno acúmulo de cátions Na^+ na região interna da interface. No último caso, há uma considerável concentração de íons iodeto na parte externa da interface (extraído de [53]).

estava equivocado, devido à utilização inadequada do ensemble grande-canônico no lugar do canônico no limite de baixas concentrações de eletrólitos, em particular, no limite de diluição infinita.

Neste amplo contexto geral até aqui apresentado, para descrever teoricamente o comportamento de soluções eletrolíticas nas proximidades de interfaces dielétricas, utiliza-se uma EPB modificada — conforme apresentada sucintamente no apêndice A. Como mencionado anteriormente, a EPB fornece o potencial eletrostático médio e os perfis de densidade iônica de um sistema de muitos corpos interagentes, mas para levar em conta o efeito da interface dielétrica é necessário inserir nos fatores de Boltzmann da EPB a energia livre

eletrostática de um único íon próximo à interface. É esta contribuição que leva em conta o efeito da presença da interface no sistema, como pode ser visto na dedução da EPB modificada a partir das equações de Euler–Lagrange resultantes da minimização do funcional grande canônico do sistema [18, 19]. O potencial eletrostático médio e os perfis de densidade iônica resultantes da solução da EPB modificada são utilizados, então, para obter outras propriedades termodinâmicas do sistema, como, por exemplo, tensão superficial, potencial de contato e densidade de carga líquida adsorvida na interface, comentados brevemente no apêndice A.

Nesta dissertação de mestrado, vamos apresentar a energia livre eletrostática de um íon de carga superficial homogênea e não-polarizável, próximo e atravessando uma interface dielétrica (a) planar e (b) esférica. Para ambos os casos consideramos que o íon possui constante dielétrica igual à do meio em que ele está inserido, inclusive durante a penetração interfacial, cujas partes presentes em cada meio assumem suas constantes dielétricas (aproximação de dielétrico misto). Note que neste modelo idealizado a carga superficial do íon é um excesso de cargas inseridas artificialmente, como se elas estivessem sendo fixas permanentemente em sua superfície. Desta forma estas cargas não podem movimentar-se, daí a utilização do termo “carga não-polarizável”. Já o interior do íon, que não possui excesso de cargas, é semi-polarizável, pois possui constante dielétrica igual a do meio em que o íon está inserido. No entanto, como não há contraste dielétrico entre o interior do íon e o meio externo, não há cargas polarizadas adicionais na superfície do íon, que poderiam surgir devido à presença da carga fixa superficial. Kharkats e Ulstrup (KU) [60] apresentaram a energia livre eletrostática associada a este modelo para uma interface planar. No entanto, o resultado por eles obtido está incompleto, devido à desconsideração da energia interna do íon. O cálculo correto deste modelo foi efetuado pela autora desta dissertação e seu orientador em uma publicação recente [61] como parte do trabalho desenvolvido nesta tese e será apresentado em detalhe no capítulo 2. Apesar de outros trabalhos também já terem sido publicados para a simetria esférica [25, 62–71], nenhum deles apresentou a energia livre eletrostática de um íon de tamanho finito, tanto próximo como atravessando uma interface dielétrica esférica. Estes casos inéditos serão apresentados no capítulo 4, além de revisitarmos no capítulo 3 os cálculos do íon pontual próximo a uma interface dielétrica esférica.

Cabe aqui uma ressalva prévia ao modelo teórico a ser investigado. Além da óbvia natureza artificial da aproximação de dielétrico misto que adotaremos na região de penetração — a relevância do estudo do modelo está no fato dele fornecer limites inferiores para a

energia associada a um íon não-polarizável, que será discutida nas considerações finais, capítulo 5 e no apêndice B— neste modelo idealizado o raio a a ser adotado para o íon não representa seu raio cristalográfico real, mas deve ser interpretado como um raio efetivo fenomenológico que leva em consideração a camada de hidratação iônica. Se o raio cristalográfico fosse utilizado nas expressões obtidas, os valores de energia de hidratação seriam superestimados, assim como no modelo de Born de solvatação iônica [72], a ser comentado no início do capítulo 2. Assim, ao efetuar possíveis comparações com medidas experimentais, devemos utilizar, por exemplo, os raios iônicos obtidos por Latimer *et al.* [73] através do ajuste de medidas experimentais de energias de hidratação dos íons ao modelo de Born [72].

Capítulo 2

Interface dielétrica planar

Neste capítulo vamos obter a energia livre eletrostática de um íon esférico de tamanho finito próximo a uma interface plana entre dois meios dielétricos distintos. Quando o íon está muito afastado da interface dielétrica, podemos desprezar seus efeitos e as energias livres eletrostáticas serão associadas apenas às auto-energias do íon imerso em meios dielétricos infinitos. A diferença de energia eletrostática para estas duas situações assintóticas se reduz à energia de solvatação de Born [72], que é uma aproximação para a energia necessária para descarregar o íon em uma região, transferi-lo para outra região de constante dielétrica distinta e recarregá-lo novamente. Como nesta situação os meios podem ser tomados infinitos, o resultado não depende da natureza do íon (apêndice B). O íon será modelado como uma esfera uniformemente carregada apenas em sua superfície, cuja constante dielétrica de seu interior é igual à do meio em que ela está inserida. Embora tal problema nesta aproximação já tenha sido abordado na literatura [60], iremos constatar incorreções nos resultados já publicados. Apesar deste modelo ser extremamente idealizado, ele será adotado por conveniência. Caso houvesse contraste dielétrico entre as regiões interna e externa à esfera, haveria adicionalmente a indução de cargas ligadas em sua superfície, o que tornaria os cálculos mais complexos. Tal investigação constitui uma familiarização e preparação para o caso mais complicado a ser tratado posteriormente, dos efeitos de contraste dielétrico em interfaces de simetria esférica. Além disso, resultados em geometria planar têm implicações, por exemplo, na tensão superficial de interfaces água-vapor, tema de interesse atual [52–57].

2.1 Energia livre eletrostática em interface dielétrica

A energia livre eletrostática* de um sistema de volume V pode ser obtida a partir da integral volumétrica [74, §10], [75, seção 4.7]

$$W = \frac{1}{2} \int_V \rho(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (2.1)$$

onde ρ é a densidade volumétrica de carga livre e Ψ é o potencial eletrostático total. Tal expressão é válida tanto para um sistema no vácuo como para um sistema representado por um meio dielétrico linear.

A partir da definição do campo eletrostático $\mathbf{E} = -\nabla\Psi$ e da equação de Maxwell que relaciona ρ com o campo de deslocamento, $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$, para um meio dielétrico linear e isotrópico de constante dielétrica local $\varepsilon(\mathbf{r})$,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot (\varepsilon\mathbf{E}) = \varepsilon\nabla \cdot \mathbf{E} + \mathbf{E} \cdot \nabla\varepsilon = 4\pi\rho, \quad (2.2)$$

temos a equação de Poisson generalizada para um meio dielétrico linear, isotrópico e inhomogêneo,

$$\nabla^2\Psi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} - \frac{\nabla\Psi \cdot \nabla\varepsilon}{\varepsilon}. \quad (2.3)$$

Combinando-a com a regra da cadeia

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\varepsilon\Psi\nabla\Psi) &= \varepsilon\nabla \cdot (\Psi\nabla\Psi) + \Psi\nabla\Psi \cdot \nabla\varepsilon \\ &= \varepsilon|\nabla\Psi|^2 + \varepsilon\Psi\nabla^2\Psi + \Psi\nabla\Psi \cdot \nabla\varepsilon, \end{aligned} \quad (2.4)$$

podemos expressar o integrando da Eq. (2.1) como

$$\rho\Psi = \frac{\varepsilon|\nabla\Psi|^2}{4\pi} - \frac{\nabla \cdot (\varepsilon\Psi\nabla\Psi)}{4\pi}, \quad (2.5)$$

o que nos permite reescrever a energia eletrostática (2.1) sob a forma

$$W = \frac{1}{2} \int_V \rho(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{8\pi} \int_V \varepsilon(\mathbf{r}) |\nabla\Psi|^2 d^3\mathbf{r} - \frac{1}{8\pi} \int_V \nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \Psi\nabla\Psi] d^3\mathbf{r}$$

*A energia é livre, pois possui contribuições energéticas (entálpicas) e entrópicas [74, §10]. Na maior parte das vezes que nos referimos à energia eletrostática, estaremos implicitamente considerando a energia *livre* eletrostática.

$$= \frac{1}{8\pi} \int_V \varepsilon(\mathbf{r}) |\nabla \Psi|^2 d^3\mathbf{r} - \frac{1}{8\pi} \int_{\partial V} \varepsilon(\mathbf{r}) \Psi \nabla \Psi \cdot d\mathbf{S}, \quad (2.6)$$

onde utilizamos o teorema do divergente na última transformação.

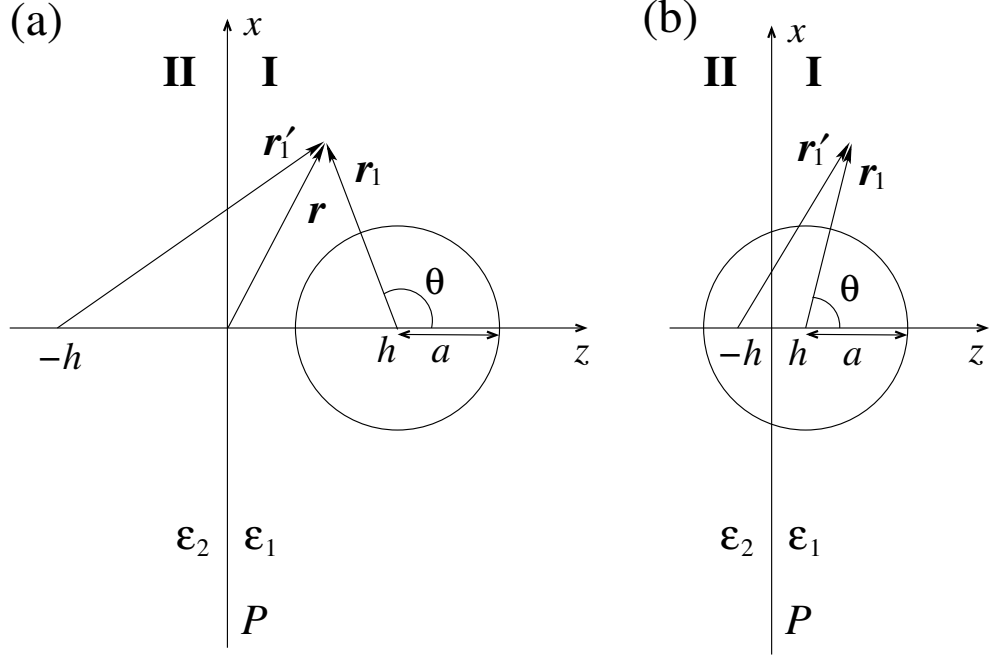


Figura 2.1: Representação bidimensional (corte transversal no plano $y = 0$) de íon esférico de raio a , carga q e densidade de carga superficial uniforme $\sigma = q/4\pi a^2$, próximo a interface plana P entre dois meios de constantes dielétricas ε_1 e ε_2 . Nos dois casos apresentados o centro iônico localiza-se na região I a uma distância $h > 0$ da interface na coordenada $(0, 0, h)$. (a): $h \geq a$, o íon está inteiramente imerso na região I; (b): $a \geq h \geq 0$, o íon penetrou parcialmente na região II.

Conforme já mencionado anteriormente, vamos modelar o íon como uma esfera dielétrica de raio a e carga total q uniformemente distribuída em sua superfície, cujo interior possui constante dielétrica igual à do meio em que ela está imersa. Conforme mostra a Fig. 2.1, o íon encontra-se nas proximidades da interface plana P que separa duas regiões de constantes dielétricas distintas ε_1 e ε_2 . Mesmo quando o centro iônico localiza-se na região I a uma distância $h > 0$ da interface, devemos considerar dois casos distintos. No primeiro caso (Fig. 2.1a, $h \geq a$) o íon está completamente imerso na região I, enquanto no segundo caso (Fig. 2.1b, $a \geq h \geq 0$) o íon está penetrando na região II, mas ainda encontra-se parcialmente na região I.

Se a Eq. (2.6) for integrada sobre um volume infinito V_∞ , a integral de superfície se anula, pois $\nabla\Psi(\mathbf{r})$ se anula em ∂V_∞ . Por outro lado, se integrarmos sobre um volume infinitesimal $\tilde{V}$ sobre a casca esférica onde está presente a carga livre do íon, o primeiro termo da Eq. (2.6) se anula e temos apenas a contribuição sobre a superfície $\tilde{S} \equiv \partial\tilde{V}$ que delimita o volume $\tilde{V}$. Desta forma, para o problema em questão, podemos calcular a energia eletrostática através de diversas formas distintas,

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \int_V \rho(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int_{V_\infty} \rho(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int_{\tilde{V}} \rho(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{8\pi} \int_{V_\infty} \varepsilon(\mathbf{r}) |\nabla\Psi|^2 d^3\mathbf{r} = -\frac{1}{8\pi} \int_{\tilde{S}=\partial\tilde{V}} \varepsilon(\mathbf{r}) \Psi \nabla\Psi \cdot d\tilde{\mathbf{S}}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde o vetor $d\tilde{\mathbf{S}}$ aponta para fora do volume $\tilde{V}$. A primeira forma da Eq. (2.7) é o caminho mais simples para o cálculo da energia livre eletrostática, dado que $\rho(\mathbf{r}) = \sigma\delta(|\mathbf{r}_1| - a)$, precisamos somente obter o potencial eletrostático em cima da superfície iônica.

No entanto, KU calcularam a energia livre eletrostática para o caso correspondente à Fig. 2.1a, a partir da última forma da Eq. (2.7) dada pela integral de superfície. Para verificarmos seus cálculos, também calculamos a energia livre eletrostática a partir da última forma da Eq. (2.7) que pode ser separada em duas contribuições,

$$W = \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_{S_{1>}} \Psi_{1>} \nabla\Psi_{1>} \cdot d\mathbf{S}_{>} + \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_{S_{1<}} \Psi_{1<} \nabla\Psi_{1<} \cdot d\mathbf{S}_{<}, \quad (2.8)$$

a primeira na superfície $S_{1>}$ que delimita a região I fora do íon ($z > 0, r_1 > a$), que é sobre a superfície esférica do íon por fora (apontando para seu centro, $d\mathbf{S}_{>} = -\hat{\mathbf{r}}dS$) e a segunda na superfície $S_{1<}$ que delimita a região I dentro do íon ($z > 0, r_1 < a$), que é sobre a superfície esférica do íon por dentro (apontando para fora, $d\mathbf{S}_{<} = \hat{\mathbf{r}}dS$). Note que o sentido dos vetores associados às superfícies $S_{1>}$ e $S_{1<}$ são contrários ao sentido dos vetores análogos que delimitam o volume $\tilde{V}$, o que justifica a inversão de sinais da última forma da Eq. (2.7) para a Eq. (2.8).

Para calcularmos a energia eletrostática W através das três formas alternativas da Eq. (2.7), precisamos obter, portanto, o potencial eletrostático separadamente em cada região: $\Psi_{1>}(z > 0, r_1 > a)$, $\Psi_{1<}(z > 0, r_1 < a)$ e $\Psi_2(z < 0)$. Para isso utilizaremos o método das imagens aplicado a uma interface dielétrica [75, seção 4.4, p.154], apresentado a seguir.

2.2 Método das imagens em interface dielétrica

Quando há cargas livres próximas a uma interface entre dois meios de constantes dielétricas distintas, há a indução de carga ligada na interface, além dos dipolos induzidos no volume. Calcular esta distribuição de carga superficial diretamente a partir da equação de Poisson (2.3) não é trivial, por isso utilizamos o método de carga imagem [75, seção 4.4, p.154]. Este método consiste em encontrar uma outra distribuição de cargas — chamada tradicionalmente carga imagem, mas poderíamos utilizar a nomenclatura carga virtual — que forneça as mesmas condições de contorno do problema original. A validade desse método é assegurada pelo teorema da unicidade da solução da equação de Laplace ou de Poisson, tanto para condições de contorno de Neumann como de Dirichlet [75, seção 1.9, p.37]. Em nosso caso, a densidade superficial de carga livre sobre o íon e o campo elétrico associado são especificados, constituindo portanto condições de contorno de Neumann. Desta forma, veremos que o potencial eletrostático na região I pode ser interpretado como sendo gerado pelo próprio íon de carga q e pela sua carga imagem q' , enquanto na região II o potencial seria gerado apenas pela sua carga imagem q'' . Iremos encontrar os valores das cargas imagens q' e q'' em termos de q e das constantes dielétricas para a configuração da Fig. 2.1a.

Além disso, é um resultado conhecido de Física básica que o potencial eletrostático de uma casca esférica uniformemente carregada de carga total q , na região exterior à casca, coincide com o potencial eletrostático de uma carga puntiforme de mesmo valor localizada em seu centro de simetria, desde que não hajam inomogeneidades dielétricas. Na região interior à casca, o potencial eletrostático é constante. Podemos, assim, na região externa, considerar que toda a carga da superfície do íon esférico de raio finito a está concentrada e localizada em seu centro, ou seja, se estivermos fora da região ocupada pelo íon, tudo se passa como se tivéssemos uma carga puntiforme q localizada em $(x, y, z) = (0, 0, h)$. Na região ocupada pelo íon, o campo elétrico gerado pela sua própria carga livre superficial é nulo. Este resultado clássico será combinado com o método tradicional de carga imagem para se obter a solução exata do problema investigado.

2.2.1 Potencial eletrostático para $h \geq a$

Utilizando o método de carga imagem em simetria plana [75, seção 4.4, p.154] na região I, podemos substituir a carga induzida na interface por uma carga q' situada em $(0, 0, -h)$. Ou seja, na região I ($z > 0$) para $r_1 \geq a$, o potencial e o campo eletrostático

associado serão gerados por duas cargas pontuais q e q' localizadas em $(0, 0, \pm h)$ num meio infinito de constante dielétrica ε_1 ,

$$\Psi_{1>} = \frac{1}{\varepsilon_1} \left(\frac{q}{r_1} + \frac{q'}{r'_1} \right), \quad \mathbf{E}_{1>} = -\nabla \Psi_{1>} = \frac{1}{\varepsilon_1} \left(\frac{q\hat{\mathbf{r}}_1}{r_1^2} + \frac{q'\hat{\mathbf{r}}'_1}{r'^2_1} \right), \quad (2.9)$$

onde $\mathbf{r}_1 \equiv \mathbf{r} - h\hat{\mathbf{z}}$, $\mathbf{r}'_1 \equiv \mathbf{r} + h\hat{\mathbf{z}}$ e $\hat{\mathbf{r}}_1 \equiv \mathbf{r}_1/r_1$, $\hat{\mathbf{r}}'_1 \equiv \mathbf{r}'_1/r'_1$ são os versores (vetores unitários) associados — veja a Fig. 2.1.

Por outro lado, na região I ($z > 0$) para $r_1 < a$, não há contribuições para $\mathbf{E}_{1<}$ devido à carga livre superficial do próprio íon, mas apenas da carga imagem q' ,

$$\Psi_{1<} = \frac{1}{\varepsilon_1} \left(\frac{q}{a} + \frac{q'}{r'_1} \right), \quad \mathbf{E}_{1<} = -\nabla \Psi_{1<} = \frac{q'\hat{\mathbf{r}}'_1}{\varepsilon_1 r'^2_1}. \quad (2.10)$$

Para a região II ($z < 0$), podemos substituir os efeitos da carga livre superficial do íon e da carga induzida na interface por uma carga imagem q'' situada em $(0, 0, h)$ num meio infinito de constante dielétrica ε_2 [75, seção 4.4, p.154]. Portanto, o potencial e o campo eletrostático associado nesta região são dados por

$$\Psi_2 = \frac{q''}{\varepsilon_2 r_1}, \quad \mathbf{E}_2 = -\nabla \Psi_2 = \frac{q''\hat{\mathbf{r}}_1}{\varepsilon_2 r_1^2}. \quad (2.11)$$

Para encontrarmos os valores das cargas imagens q' e q'' , vamos utilizar as condições de contorno do problema, lembrando que não há cargas livres na interface dielétrica P ,

$$\lim_{z \rightarrow 0^+} \varepsilon_1 E_z = \lim_{z \rightarrow 0^-} \varepsilon_2 E_z, \quad (2.12)$$

$$\lim_{z \rightarrow 0^+} E_x = \lim_{z \rightarrow 0^-} E_x, \quad (2.13)$$

$$\lim_{z \rightarrow 0^+} E_y = \lim_{z \rightarrow 0^-} E_y. \quad (2.14)$$

Levando em consideração que, ao longo da interface ($z = 0$) temos $\mathbf{r}_1 \cdot \hat{\mathbf{z}} = -\mathbf{r}'_1 \cdot \hat{\mathbf{z}}$ e $r_1 = r'_1 = |h/\cos \theta|$, segue a partir da continuidade da componente longitudinal do campo de deslocamento ao longo de P , Eq. (2.12), que

$$\frac{q \cos^2 \theta}{h^2} - \frac{q' \cos^2 \theta}{h^2} = \frac{q'' \cos^2 \theta}{h^2} \quad \rightarrow \quad q' = q - q''. \quad (2.15)$$

Adicionalmente, a partir da continuidade das componentes transversais do campo elétrico

ao longo de P , Eqs. (2.13–2.14), temos

$$\frac{q + q'}{\varepsilon_1} = \frac{q''}{\varepsilon_2}, \quad (2.16)$$

cujas solução simultânea com a Eq. (2.15) nos fornece os valores das cargas imagens apropriadas para o problema,

$$\lambda \equiv \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad q' = \lambda q, \quad q'' = (1 - \lambda) q = \frac{2\varepsilon_2 q}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}. \quad (2.17)$$

Desta maneira determinamos o potencial e o campo eletrostático nas diversas regiões,

$$\Psi_{1<} = \frac{q}{\varepsilon_1 a} + \frac{\lambda q}{\varepsilon_1 r_1'}, \quad \mathbf{E}_{1<} = \frac{\lambda q \hat{\mathbf{r}}_1'}{\varepsilon_1 r_1'^2}, \quad \text{para } z > 0 \text{ e } r_1 < a, \quad (2.18)$$

$$\Psi_{1>} = \frac{q}{\varepsilon_1 r_1} + \frac{\lambda q}{\varepsilon_1 r_1'}, \quad \mathbf{E}_{1>} = \frac{q \hat{\mathbf{r}}_1}{\varepsilon_1 r_1^2} + \frac{\lambda q \hat{\mathbf{r}}_1'}{\varepsilon_1 r_1'^2}, \quad \text{para } z > 0 \text{ e } r_1 \geq a, \quad (2.19)$$

$$\Psi_2 = \frac{q}{\varepsilon_2 r_1} (1 - \lambda), \quad \mathbf{E}_2 = \frac{q \hat{\mathbf{r}}_1}{\varepsilon_2 r_1^2} (1 - \lambda), \quad \text{para } z < 0. \quad (2.20)$$

Tais expressões valem se o centro iônico estiver localizado na região I somente para o caso da Fig. 2.1a ($h \geq a$), enquanto não houver penetração. O caso correspondente à Fig. 2.1b ($a \geq h \geq 0$) não é tão simples e será tratado nas próximas duas subseções.

Para a situação simétrica da Fig. 2.1a, mas com o centro iônico localizado na região II ($h \leq -a$), devem-se permutar as constantes dielétricas ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$), bem como a nomenclatura das duas regiões, a fim de determinar o potencial e o campo eletrostático,

$$\Psi_1 = \frac{q}{\varepsilon_1 r_1} (1 + \lambda), \quad \mathbf{E}_1 = \frac{q \hat{\mathbf{r}}_1}{\varepsilon_1 r_1^2} (1 + \lambda), \quad \text{para } z > 0, \quad (2.21)$$

$$\Psi_{2<} = \frac{q}{\varepsilon_2 a} - \frac{\lambda q}{\varepsilon_2 r_1'}, \quad \mathbf{E}_{2<} = -\frac{\lambda q \hat{\mathbf{r}}_1'}{\varepsilon_2 r_1'^2}, \quad \text{para } z < 0 \text{ e } r_1 < a, \quad (2.22)$$

$$\Psi_{2>} = \frac{q}{\varepsilon_2 r_1} - \frac{\lambda q}{\varepsilon_2 r_1'}, \quad \mathbf{E}_{2>} = \frac{q \hat{\mathbf{r}}_1}{\varepsilon_2 r_1^2} - \frac{\lambda q \hat{\mathbf{r}}_1'}{\varepsilon_2 r_1'^2}, \quad \text{para } z < 0 \text{ e } r_1 \geq a. \quad (2.23)$$

Agora gostaríamos de determinar o potencial eletrostático para a configuração da Fig. 2.1b, quando $a \geq h \geq 0$. Na Ref. [60], os autores prosseguiram com os cálculos utilizando o potencial eletrostático aqui encontrado, especificamente com as Eqs. (2.18–2.23), mas estes potenciais não se aplicam ao caso em questão. Temos agora cargas livres na superfície esférica iônica em ambos os lados da interface, portanto teremos duas con-

tribuições de carga imagem: a primeira associada à carga livre localizada à esquerda da interface e a segunda correspondente à carga livre à direita da interface. Agora a distribuição de carga imagem não é mais trivial, não podendo ser substituída simplesmente por uma carga puntiforme, como fizemos na ausência de penetração. Desta forma não será possível obter resultados analíticos simples para o potencial e para a energia eletrostática, sendo imprescindível recorrer a cálculos numéricos.

2.2.2 Potencial eletrostático para $h = 0$

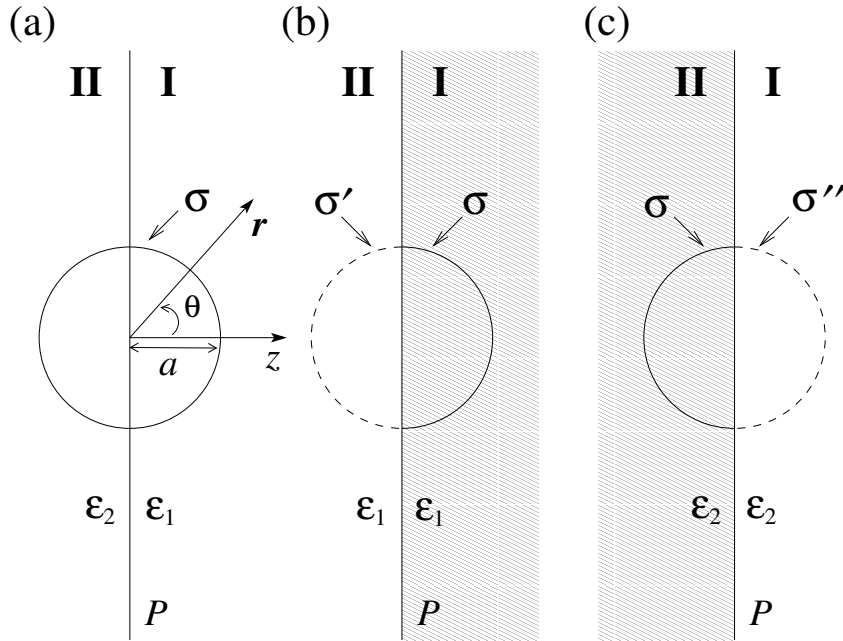


Figura 2.2: Representação bidimensional (corte transversal no plano $y = 0$) de íon esférico de raio a , carga q e densidade de carga superficial uniforme $\sigma = q/4\pi a^2$, cujo centro está localizado exatamente na interface dielétrica ($h = 0$) entre dois meios de constantes dielétricas ε_1 e ε_2 . A parte hachurada representa a região na qual o potencial está sendo calculado e as curvas contínuas e tracejadas representam, respectivamente, as configurações de cargas reais e imagens. (a) configuração real de cargas; (b) configuração equivalente de cargas reais e imagens para o cálculo do potencial na região I, com $\sigma' = (1 + 2\lambda)\sigma$; (c) configuração equivalente de cargas reais e imagens para o cálculo do potencial na região II, com $\sigma'' = (1 - 2\lambda)\sigma$.

Como a obtenção do potencial eletrostático quando há penetração é longe de ser trivial,

consideremos inicialmente o caso mais simples de um íon esférico de raio a , densidade superficial de carga livre uniforme $\sigma = q/4\pi a^2$, cujo centro está localizado exatamente na interface dielétrica ($h = 0$), conforme mostra a Fig. 2.2a. Utilizando o método de carga imagem em simetria plana [75, seção 4.4, p.154] para determinar o potencial eletrostático na região I, a carga imagem da semi-casca esférica localizada em I é uma semi-casca esférica espelhada na região II de carga $q_A = \lambda \frac{q}{2}$, imersa em um meio infinito de constante dielétrica ε_1 , lembrando que o parâmetro λ , definido na Eq. (2.17), está associado ao contraste dielétrico. Por outro lado, a carga imagem da semi-casca esférica localizada em II é uma semi-casca esférica no mesmo local, de carga $q_B = (1 + \lambda) \frac{q}{2}$, imersa em um meio infinito de constante dielétrica ε_1 . Ou seja, a carga imagem total na região II para determinar o potencial na região I é dada por $q' = q_A + q_B = (1 + 2\lambda) \frac{q}{2}$, sendo uniformemente distribuída na semi-casca esférica na região II com densidade superficial de carga imagem $\sigma' = (1 + 2\lambda)\sigma$, conforme mostra a Fig. 2.2b. Repetindo o mesmo método para determinar o potencial eletrostático na região II, obtém-se que, além da carga real localizada na própria região II, é necessário introduzir uma semi-casca esférica na região I de densidade superficial de carga imagem $\sigma'' = (1 - 2\lambda)\sigma$, conforme mostra a Fig. 2.2c. Desta maneira, não podemos representar a distribuição de cargas imagens por cargas pontuais e o potencial eletrostático em cada região deve ser obtido a partir das contribuições de duas semi-cascas esféricas de densidades superficiais distintas, conforme mostram as configurações equivalentes de cargas das Figs. 2.2b e 2.2c. Para simplificar os cálculos, substituímos as duas cascas esféricas das Figs. 2.2b e 2.2c, por uma esfera de raio a com densidade superficial de carga σ e uma semi-casca esférica de raio a com densidade superficial de carga $\Sigma' = \sigma' - \sigma = 2\lambda\sigma$ para o potencial da região I e densidade superficial de carga $\Sigma'' = \sigma'' - \sigma = -2\lambda\sigma$ para o potencial da região II.

O potencial eletrostático de uma casca esférica de raio a , centrada na origem, com densidade superficial uniforme σ em um meio dielétrico infinito de constante ε é dado por

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{casca}}(\mathbf{r}) &= \frac{4\pi a^2 \sigma}{\varepsilon r}, \text{ para } r \geq a, \\ &= \frac{4\pi a \sigma}{\varepsilon}, \text{ para } r \leq a,\end{aligned}\tag{2.24}$$

cuja auto-energia associada é $q^2/2\varepsilon a$.

Desta forma está claro que a dificuldade deste problema é determinar o potencial eletrostático gerado por uma semi-casca esférica uniformemente carregada, conforme ilustrado

na Fig. 2.3. No entanto, como a energia eletrostática de um sistema pode ser obtida a partir da Eq. (2.1), $W = \frac{1}{2} \int_V \rho(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$, onde $\rho = (q/4\pi a^2) \delta(r - a)$ é a densidade superficial de carga livre e Ψ é o potencial eletrostático total, apenas o potencial em $r = a$ será necessário.

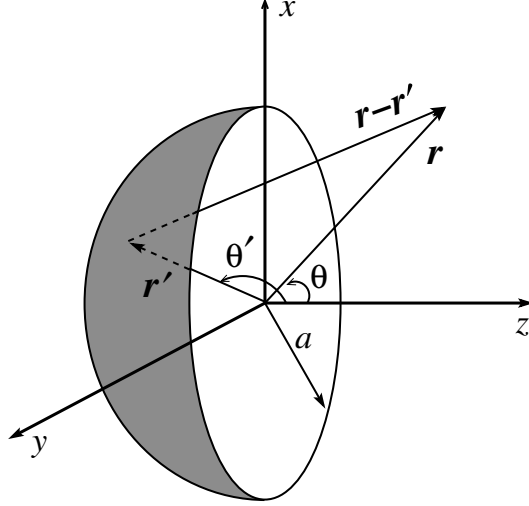


Figura 2.3: Representação tridimensional de uma semi-casca esférica uniformemente carregada a ser utilizada no cálculo do potencial para $h = 0$.

O cálculo do potencial em um ponto localizado em $\mathbf{r}$, produzido por uma densidade de carga superficial Σ' localizada em $\mathbf{r}'$ e imersa em um meio dielétrico infinito caracterizado por ε_1 é dado por [76, Eq. (2.30), seção 2.3.4, p.85]

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varepsilon_1} \int \frac{\Sigma'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS'. \quad (2.25)$$

Utilizando o sistema de coordenadas esféricas apresentado na Fig. 2.3, a distância $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ entre a posição $\mathbf{r} = a\hat{\mathbf{r}} = a(\sin\theta\hat{\mathbf{x}} + \cos\theta\hat{\mathbf{z}})$ e as fontes ao longo da superfície carregada $\mathbf{r}' = a\hat{\mathbf{r}}' = a(\sin\theta'\cos\phi'\hat{\mathbf{x}} + \sin\theta'\sin\phi'\hat{\mathbf{y}} + \cos\theta'\hat{\mathbf{z}})$ é dada por

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = a\sqrt{2} \sqrt{f(\theta, \theta', \phi')}, \quad f(\theta, \theta', \phi') \equiv 1 - \cos\theta\cos\theta' - \sin\theta\sin\theta'\cos\phi', \quad (2.26)$$

onde a coordenada $\mathbf{r}$ pode ser escolhida no plano xz ($\phi = 0$) devido à simetria azimutal do

sistema. O potencial eletrostático gerado sobre a superfície $r = a$ pela semi-casca esférica é dado, portanto, por

$$\Psi(r = a, \theta) = \frac{a\Sigma'}{\varepsilon_1\sqrt{2}} \int_{-1}^0 d(\cos \theta') \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{\sqrt{f(\theta, \theta', \phi')}} = \frac{2a\Sigma'}{\varepsilon_1\sqrt{2}} \int_{-1}^0 d(\cos \theta') \int_0^\pi \frac{d\phi'}{\sqrt{f(\theta, \theta', \phi')}}. \quad (2.27)$$

A integral em ϕ' pode ser expressa em termos da integral elíptica completa do primeiro tipo $K[m]$ definida como [77, fórmula 3.617, p.394], [78, fórmula 17.3.1, p.590]

$$K[m] \equiv \int_0^{\pi/2} \frac{d\alpha}{\sqrt{1 - m \sin^2 \alpha}}. \quad (2.28)$$

Para isso, basta efetuar a mudança de variável $\phi' = \pi + 2\alpha$, $\cos \phi' = 2 \sin^2 \alpha - 1$ na integral da Eq. (2.27),

$$\int_0^\pi \frac{d\phi'}{\sqrt{f(\theta, \theta', \phi')}} = \frac{2}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}} \int_0^{\pi/2} \frac{d\alpha}{\sqrt{1 - \frac{2 \sin \theta \sin \theta' \sin^2 \alpha}{1 - \cos(\theta + \theta')}}} = \frac{2K\left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta')}\right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}}. \quad (2.29)$$

Desta forma temos que o potencial eletrostático total na região I ($z > 0$) em $r = a$ gerado por uma semi-casca esférica localizada em $z \leq 0$, carregada uniformemente com densidade superficial de carga Σ' , acrescido do potencial gerado pela casca completa carregada uniformemente com densidade σ , ambas imersas em um meio dielétrico de constante dielétrica ε_1 , é dado por

$$\Psi_1(r = a, 0 \leq \theta \leq \pi/2) = \frac{q}{a\varepsilon_1} + \frac{4a\Sigma'}{\varepsilon_1\sqrt{2}} \int_{-1}^0 d(\cos \theta') \frac{K\left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta')}\right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}}. \quad (2.30)$$

Utilizando o mesmo raciocínio, o potencial eletrostático total na região II ($z < 0$) em $r = a$ gerado por uma semi-casca esférica localizada em $z \geq 0$, carregada uniformemente com densidade superficial de carga Σ'' , acrescido do potencial gerado pela casca completa carregada uniformemente com densidade σ , ambas imersas em um meio dielétrico de constante dielétrica ε_2 , é dado por

$$\Psi_2(r = a, \pi/2 \leq \theta \leq \pi) = \frac{q}{a\varepsilon_2} + \frac{4a\Sigma''}{\varepsilon_2\sqrt{2}} \int_0^1 d(\cos \theta') \frac{K\left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta')}\right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}}. \quad (2.31)$$

2.2.3 Potencial eletrostático para $0 < h \leq a$

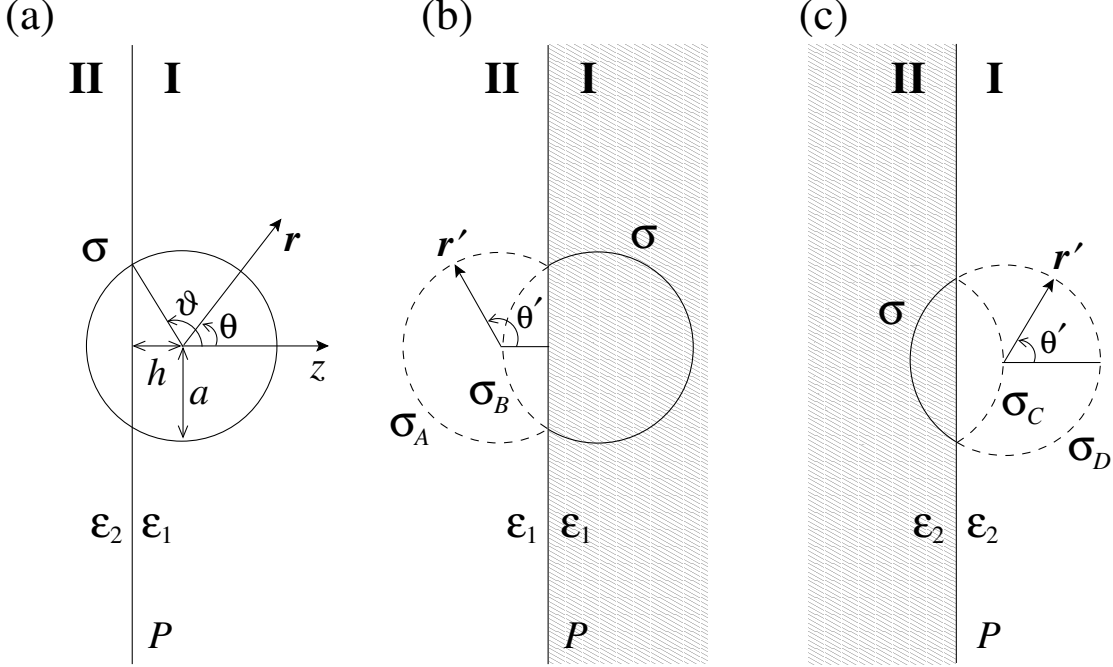


Figura 2.4: Representação bidimensional (corte transversal no plano $y = 0$) de íon esférico de raio a , carga q e densidade de carga superficial uniforme $\sigma = q/4\pi a^2$, cujo centro está localizado na região I, de constante dielétrica ϵ_1 , a uma distância h da interface, onde $\vartheta = \arccos(-\eta)$ e $\eta \equiv h/a$. A parte hachurada representa a região na qual o potencial está sendo calculado e as curvas contínuas e tracejadas representam, respectivamente, as configurações de cargas reais e imagens. (a) configuração real de cargas; (b) configuração de cargas reais e imagens para o cálculo do potencial na região I, com $\sigma_A = \lambda\sigma$ e $\sigma_B = (1 + \lambda)\sigma$; (c) configuração de cargas reais e imagens para o cálculo do potencial na região II, com $\sigma_C = -\lambda\sigma$ e $\sigma_D = (1 - \lambda)\sigma$.

Para obtermos o potencial eletrostático para o caso mais geral, em que o íon está atravessando a interface, mas ainda está com seu centro na região I, devemos calculá-lo de forma análoga a que calculamos para $h = 0$. No entanto, ao utilizarmos agora o método de carga imagem em simetria plana [75, seção 4.4, p.154], obtemos outras distribuições de cargas equivalentes, como pode ser visto na Fig. 2.4.

Assim como procedemos para o caso $h = 0$, novamente para simplificarmos os cálculos, utilizamos outra configuração de cargas que produz o mesmo potencial eletrostático em

$r = a$. Completamos a casca esférica de densidade σ e retiramos esta quantidade de σ_B e σ_D , de tal forma que agora para a região I temos que calcular o potencial eletrostático de uma casca esférica completa de densidade de cargas σ , de uma seção de casca esférica de densidade $\sigma_A = \lambda\sigma$ e de uma seção de casca esférica de densidade $\sigma_B - \sigma = \lambda\sigma$, todas imersas em um dielétrico infinito de constante dielétrica ε_1 . Para a região II, temos que calcular o potencial de uma casca esférica completa de densidade σ , de uma seção de casca esférica de densidade $\sigma_C = -\lambda\sigma$ e de uma seção de casca esférica de densidade $\sigma_D - \sigma = -\lambda\sigma$, todas imersas em um dielétrico infinito com constante dielétrica ε_2 .

Desta forma, utilizando um sistema de coordenadas esféricas centrado em $z = h$ para $\mathbf{r}$ e centrado em $z = \mp h$ para $\mathbf{r}'$, conforme desejamos obter Ψ_1 ou Ψ_2 — veja Fig. 2.4 — o potencial eletrostático total em $r = a$ para cada região é dado por

$$\begin{aligned}\Psi_1(r = a, 0 \leq \theta \leq \vartheta) &= \frac{q}{a\varepsilon_1} + \frac{a\sigma_A}{\varepsilon_1\sqrt{2}} \int_{-1}^{\eta} d(\cos \theta') \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{\sqrt{f(\theta, \theta', \phi') + f_-(\theta, \theta', \eta)}} \\ &\quad + \frac{a(\sigma_B - \sigma)}{\varepsilon_1\sqrt{2}} \int_{-1}^{-\eta} d(\cos \theta') \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{\sqrt{f(\theta, \pi - \theta', \phi')}} ,\end{aligned}\quad (2.32)$$

$$\begin{aligned}\Psi_2(r = a, \vartheta \leq \theta \leq \pi) &= \frac{q}{a\varepsilon_2} + \frac{a\sigma_C}{\varepsilon_2\sqrt{2}} \int_{\eta}^1 d(\cos \theta') \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{\sqrt{f(\theta, \pi - \theta', \phi') + f_-(\theta, \theta', \eta)}} \\ &\quad + \frac{a(\sigma_D - \sigma)}{\varepsilon_2\sqrt{2}} \int_{-\eta}^1 d(\cos \theta') \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{\sqrt{f(\theta, \theta', \phi')}} ,\end{aligned}\quad (2.33)$$

onde $\eta \equiv h/a$ e $f_{\pm}(\theta, \theta', \eta) = 2\eta(\cos \theta \pm \cos \theta' + \eta)$. Nos trechos associados a σ_B e σ_C , fizemos a transformação $z' \rightarrow -z'$.

Fazendo a mudança de variável $\phi' = \pi + 2\alpha$, $\cos \phi' = 2\sin^2 \alpha - 1$ nas integrais acima em ϕ' , podemos expressar os potenciais gerados pelas seções de cascas esféricas em termos da função elíptica completa do primeiro tipo, obtendo

$$\begin{aligned}\Psi_1(r = a, 0 \leq \theta \leq \vartheta) &= \frac{q}{a\varepsilon_1} + \frac{4a\sigma_A}{\varepsilon_1\sqrt{2}} \int_{-1}^{\eta} d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2\sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta') + f_-(\theta, \theta', \eta)} \right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta') + f_-(\theta, \theta', \eta)}} \\ &\quad + \frac{4a(\sigma_B - \sigma)}{\varepsilon_1\sqrt{2}} \int_{\eta}^1 d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2\sin \theta \sin \theta'}{1 + \cos(\theta - \theta')} \right]}{\sqrt{1 + \cos(\theta - \theta')}} ,\end{aligned}\quad (2.34)$$

$$\begin{aligned}\Psi_2(r=a, \vartheta \leq \theta \leq \pi) &= \frac{q}{a\varepsilon_2} + \frac{4a\sigma_C}{\varepsilon_2\sqrt{2}} \int_{-1}^{-\eta} d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 + \cos(\theta - \theta') + f_+(\theta, \theta', \eta)} \right]}{\sqrt{1 + \cos(\theta - \theta') + f_+(\theta, \theta', \eta)}} \\ &\quad + \frac{4a(\sigma_D - \sigma)}{\varepsilon_2\sqrt{2}} \int_{-\eta}^1 d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta')} \right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}},\end{aligned}\quad (2.35)$$

onde restauramos os ângulos originais $\theta' \rightarrow \pi - \theta'$ nos trechos associados a σ_B e σ_C .

2.3 Energia livre eletrostática

2.3.1 Energia livre eletrostática para $h \geq a$

De posse dos potenciais e campos eletrostáticos obtidos na subseção 2.2.1 para $h \geq a$, Eqs. (2.18–2.20), é possível obter a energia eletrostática W a partir das diversas formas dadas pela Eq. (2.7).

Como temos uma densidade superficial de carga livre sobre o íon esférico $\rho(\mathbf{r}) = \sigma\delta(|\mathbf{r}_1| - a)$, com $\sigma = q/4\pi a^2$, a primeira forma da Eq. (2.7) fica

$$\begin{aligned}W &= \frac{1}{2} \int_{r_1=a} \sigma \Psi_1 dS = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \frac{q}{4\pi} \left[\frac{q}{\varepsilon_1 a} + \frac{\lambda q}{\varepsilon_1 r'_1(a, \cos \theta)} \right] \\ &= \frac{q^2}{4\varepsilon_1} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \left[\frac{1}{a} + \frac{\lambda}{r'_1(a, \cos \theta)} \right] = \frac{q^2}{2\varepsilon_1 a} \left(1 + \frac{\lambda}{2\eta} \right),\end{aligned}\quad (2.36)$$

onde $r'_1(r_1, \cos \theta) = \sqrt{r_1^2 + 4h^2 + 4hr_1 \cos \theta}$, $\theta = \arccos(\mathbf{r}_1 \cdot \hat{\mathbf{z}})$ é o ângulo polar (veja Fig. 2.1), ϕ é o ângulo azimutal de um sistema de coordenadas esféricas centrado no íon e $\Psi_1 \equiv \Psi_{1>} = \Psi_{1<}$ ao longo da superfície esférica de integração $r_1 = a$. Além disso, utilizamos a condição $h \geq a$ para simplificar os radicais $r'_1(a, \pm 1) = \sqrt{a^2 + 4h^2 \pm 4ha} = 2h \pm a$ que resultam da integração.

Por outro lado, a partir da penúltima forma da Eq. (2.7), obtemos

$$\begin{aligned}W &= \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_{V_{1>}} |\mathbf{E}_{1>}|^2 d^3\mathbf{r} + \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_{V_{1<}} |\mathbf{E}_{1<}|^2 d^3\mathbf{r} + \frac{\varepsilon_2}{8\pi} \int_{V_2} |\mathbf{E}_2|^2 d^3\mathbf{r} \\ &= \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d(\cos \theta) \int_a^\infty r_1^2 dr_1 \left| \frac{q\hat{\mathbf{r}}_1}{\varepsilon_1 r_1^2} + \frac{\lambda q\hat{\mathbf{r}}'_1}{\varepsilon_1 r_1'^2(r_1, \cos \theta)} \right|^2 \\ &\quad + \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^0 d(\cos \theta) \int_a^{-h/\cos \theta} r_1^2 dr_1 \left| \frac{q\hat{\mathbf{r}}_1}{\varepsilon_1 r_1^2} + \frac{\lambda q\hat{\mathbf{r}}'_1}{\varepsilon_1 r_1'^2(r_1, \cos \theta)} \right|^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^a r_1^2 dr_1 \left| \frac{\lambda q \hat{\mathbf{r}}'_1}{\varepsilon_1 r_1'^2(r_1, \cos \theta)} \right|^2 \\
& + \frac{\varepsilon_2}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^0 d(\cos \theta) \int_{-h/\cos \theta}^\infty r_1^2 dr_1 \left| \frac{(1-\lambda) q \hat{\mathbf{r}}_1}{\varepsilon_2 r_1^2} \right|^2 \\
& = \frac{q^2}{2\varepsilon_1 a} \left(1 + \frac{\lambda}{2\eta} \right), \tag{2.37}
\end{aligned}$$

onde $V_{1>}$ é o volume da região I fora do íon ($z > 0, r_1 > a$), $V_{1<}$ é o volume da região I dentro do íon ($z > 0, r_1 < a$) e V_2 é o volume da região II ($z < 0$). Utilizamos nos cálculos o produto escalar

$$\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \mathbf{r}'_1 = r_1 + 2h \cos \theta, \tag{2.38}$$

uma vez que $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 + 2h\hat{\mathbf{z}}$.

Finalmente, utilizando a Eq. (2.8), precisamos calcular a contribuição sobre a superfície esférica iônica $|\mathbf{r}_1| = r_1 = a$ para as integrais em $S_{1>}$ e em $S_{1<}$,

$$\begin{aligned}
W_{>} &= \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_{r_1=a} \Psi_{1>} \nabla \Psi_{1>} \cdot d\mathbf{S}_{>} = \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_{r_1=a} \left(\frac{q}{\varepsilon_1 r_1} + \frac{\lambda q}{\varepsilon_1 r'_1} \right) \nabla \left(\frac{q}{\varepsilon_1 r_1} + \frac{\lambda q}{\varepsilon_1 r'_1} \right) \cdot d\mathbf{S}_{>} \\
&= -\frac{q^2}{8\pi\varepsilon_1} \int_{r_1=a} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{\lambda}{r'_1} \right) \left(\frac{\hat{\mathbf{r}}_1}{r_1^2} + \frac{\hat{\mathbf{r}}'_1 \lambda}{r_1'^2} \right) \cdot d\mathbf{S}_{>} \\
&= \frac{q^2}{4\varepsilon_1 a} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \left[1 + \frac{\lambda a}{r'_1(a, \cos \theta)} \right] \left[1 + \frac{a^2(a + 2h \cos \theta)\lambda}{r_1'^3(a, \cos \theta)} \right] \\
&= \frac{q^2}{2\varepsilon_1 a} \left\{ 1 + \frac{\lambda}{2\eta} + \frac{1}{2}\lambda^2 \left[\frac{1}{1 - (2\eta)^2} + \frac{1}{4\eta} \ln \left(\frac{2\eta + 1}{2\eta - 1} \right) \right] \right\}, \tag{2.39}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_{<} &= \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_{r_1=a} \Psi_{1<} \nabla \Psi_{1<} \cdot d\mathbf{S}_{<} = \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_{r_1=a} \left(\frac{q}{\varepsilon_1 a} + \frac{\lambda q}{\varepsilon_1 r'_1} \right) \nabla \left(\frac{q}{\varepsilon_1 a} + \frac{\lambda q}{\varepsilon_1 r'_1} \right) \cdot d\mathbf{S}_{<} \\
&= -\frac{q^2}{8\pi\varepsilon_1} \int_{r_1=a} \left(\frac{1}{a} + \frac{\lambda}{r'_1} \right) \frac{\hat{\mathbf{r}}'_1 \lambda}{r_1'^2} \cdot d\mathbf{S}_{<} \\
&= -\frac{q^2}{4\varepsilon_1 a} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \left[1 + \frac{\lambda a}{r'_1(a, \cos \theta)} \right] \frac{a^2(a + 2h \cos \theta)\lambda}{r_1'^3(a, \cos \theta)} \\
&= -\frac{\lambda^2 q^2}{4\varepsilon_1 a} \left[\frac{1}{1 - (2\eta)^2} + \frac{1}{4\eta} \ln \left(\frac{2\eta + 1}{2\eta - 1} \right) \right], \tag{2.40}
\end{aligned}$$

onde definimos os elementos de superfície infinitesimais

$$d\mathbf{S}_> = -d\mathbf{S}_< = -a^2 \hat{\mathbf{r}}_1 d\phi d(\cos \theta). \quad (2.41)$$

Reobtemos, portanto, as expressões dadas pelas Eqs. (2.36–2.37) para a energia eletrostática total do sistema, lembrando que esta expressão é válida somente para $h \geq a$ (caso da Fig. 2.1a), quando não há qualquer penetração do íon na interface,

$$W(\eta \geq 1) = W_> + W_< = \frac{q^2}{2\varepsilon_1 a} \left(1 + \frac{\lambda}{2\eta}\right). \quad (2.42)$$

No entanto, os autores da Ref. [60] obtiveram o seguinte resultado (corrigido tipograficamente)

$$W_{\text{KU}}(\eta \geq 1) = \frac{q^2}{2\varepsilon_1 a} \left\{1 + \frac{\lambda}{2\eta} + \frac{1}{2}\lambda^2 \left[\frac{1}{4\eta} \ln \left(\frac{2\eta+1}{2\eta-1} \right) + \frac{1}{1-(2\eta)^2} \right] \right\}. \quad (2.43)$$

Podemos notar que KU ignoraram a contribuição $W_<$, Eq. (2.40), da região interna à esfera para a energia eletrostática do sistema. Além disso, comparando a Eq. (9) da Ref. [60] com a Eq. (2.39), nota-se um erro tipográfico na primeira, pela falta do fator 2 no denominador do primeiro termo que multiplica o fator λ^2 . Constatamos, portanto, que a energia eletrostática definida pelas diversas formas alternativas da Eq. (2.7) fornecem o mesmo resultado final, em confronto com aqueles obtidos na Ref. [60], que apresentam uma contribuição λ^2 à energia livre eletrostática W . Esta diferença origina-se da Eq. (2.40), contribuição $W_<$ devida à região interna do íon, que foi descartada na Ref. [60].

Utilizando as Eqs. (2.21–2.23), é fácil verificar que, se o íon está completamente imerso na região II, então temos

$$W(\eta \leq -1) = \frac{q^2}{2\varepsilon_2 a} \left(1 - \frac{\lambda}{2|\eta|}\right) = \frac{q^2}{2\varepsilon_1 a} \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda}\right) \left(1 + \frac{\lambda}{2\eta}\right). \quad (2.44)$$

As correções às auto-energias do íon imerso em cada um dos meios dielétricos correspondem à energia de interação íon–imagem, incluindo o processo de carregamento. Podemos perceber que esta energia de interação é negativa quando o íon está inserido no meio de constante dielétrica menor, e positiva quando o íon está inserido no meio de constante dielétrica maior. Esta observação está de acordo com a Fig. 1.6. Quando o íon está no meio de constante dielétrica maior, a carga imagem tem mesmo sinal que do íon, resultando

numa energia de interação positiva. Já quando o íon está no meio de constante dielétrica menor, a carga imagem tem sinal oposto ao do íon, resultando numa energia de interação negativa. Não é necessário a inclusão das interações entre as cargas superficiais induzidas, pois o íon não sofrerá ação das forças repulsivas associadas (as forças são repulsivas pois no caso planar as cargas induzidas na interface têm sempre o mesmo sinal). Como estamos considerando apenas a energia *livre* associada ao íon, esta parcela não deve ser incluída.

2.3.2 Energia livre eletrostática para $h = 0$

Como neste caso não há uma expressão analítica do potencial eletrostático em termos de funções elementares — pois ele é expresso em termos de integrais de funções elípticas — iremos utilizar apenas a forma dada pela Eq. (2.1) para o cálculo numérico de W . A energia eletrostática associada às regiões I e II são dadas respectivamente por

$$W_I = \frac{a^2}{2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d(\cos \theta) \sigma \Psi_1(a, 0 \leq \theta \leq \pi/2), \quad (2.45)$$

$$W_{II} = \frac{a^2}{2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^0 d(\cos \theta) \sigma \Psi_2(a, \pi/2 \leq \theta \leq \pi). \quad (2.46)$$

Substituindo as Eqs. (2.30) e (2.31) nas integrais acima, obtemos

$$W_I = \frac{q^2}{4\varepsilon_1 a} + \frac{4\pi\sigma\Sigma' a^3}{\varepsilon_1 \sqrt{2}} \int_0^1 d(\cos \theta) \int_{-1}^0 d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta')} \right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}}, \quad (2.47)$$

$$W_{II} = \frac{q^2}{4\varepsilon_2 a} + \frac{4\pi\sigma\Sigma'' a^3}{\varepsilon_2 \sqrt{2}} \int_{-1}^0 d(\cos \theta) \int_0^1 d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta')} \right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}}. \quad (2.48)$$

As duas integrais duplas são idênticas, pois o integrando é invariante pela permutação de θ e θ' , portanto temos que obter apenas a integral,

$$I = \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \int_0^1 d(\cos \theta) \int_{-1}^0 d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta')} \right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}} = 0,36338023 \dots \quad (2.49)$$

que foi calculada numericamente com o software *Mathematica 5.2*. Substituindo os valores de σ , $\Sigma' = 2\lambda\sigma$ e $\Sigma'' = -2\lambda\sigma$, temos

$$W_I = \frac{q^2}{4\varepsilon_1 a} (1 + 2\lambda I), \quad (2.50)$$

$$W_{II} = \frac{q^2}{4\varepsilon_2 a} (1 - 2\lambda I), \quad (2.51)$$

que nos leva à energia livre eletrostática do sistema $W = W_I + W_{II}$ para $h = 0$,

$$W(\eta = 0) = \frac{q^2}{2\varepsilon_1 a} \left(\frac{1}{1 - \lambda} \right) (1 - 2\lambda^2 I). \quad (2.52)$$

2.3.3 Energia livre eletrostática para $0 < h \leq a$

De forma análoga, utilizando os potenciais eletrostáticos dados pelas Eqs. (2.34) e (2.35), podemos obter a energia livre eletrostática associada a cada uma das regiões,

$$W_I = \frac{q^2}{4\varepsilon_1 a} \{1 + \eta + \lambda [I_A(\eta) + I_B(\eta)]\}, \quad (2.53)$$

$$W_{II} = \frac{q^2}{4\varepsilon_2 a} \{1 - \eta - \lambda [I_C(\eta) + I_D(\eta)]\}, \quad (2.54)$$

expressas em termos das integrais

$$I_A(\eta) \equiv \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_{-\eta}^1 d(\cos \theta) \int_{-1}^{\eta} d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta') + f_-(\theta, \theta', \eta)} \right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta') + f_-(\theta, \theta', \eta)}}, \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} I_B(\eta) &\equiv \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_{-\eta}^1 d(\cos \theta) \int_{\eta}^1 d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \theta'}{1 + \cos(\theta - \theta')} \right]}{\sqrt{1 + \cos(\theta - \theta')}} \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{1+\eta}{1-\eta}} \frac{dx}{(1+x)^{3/2}} \int_0^{\frac{1-\eta}{1+\eta}} \frac{dy}{(1+y)^{3/2}} K[xy], \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$I_C(\eta) \equiv \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_{-1}^{-\eta} d(\cos \theta) \int_{-1}^{-\eta} d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \theta'}{1 + \cos(\theta - \theta') + f_+(\theta, \theta', \eta)} \right]}{\sqrt{1 + \cos(\theta - \theta') + f_+(\theta, \theta', \eta)}}, \quad (2.57)$$

$$I_D(\eta) \equiv \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_{-1}^{-\eta} d(\cos \theta) \int_{-\eta}^1 d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta')} \right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}}, \quad (2.58)$$

lembrando que $f_{\pm}(\theta, \theta', \eta) = 2\eta (\cos \theta \pm \cos \theta' + \eta)$.

Finalmente, a energia livre eletrostática é dada por $W = W_I + W_{II}$,

$$W(|\eta| < 1) = \frac{q^2}{2\varepsilon_1 a} \left(\frac{1}{1 - \lambda} \right) \left\{ 1 - \frac{\eta\lambda}{2} (1 - \lambda) - \lambda^2 [I_A(\eta) + I_B(\eta)] \right\}, \quad (2.59)$$

onde utilizamos as relações de simetria das integrais $I_C(\eta) = I_A(-\eta) = I_A(\eta) - \eta$, $I_D(\eta) =$

$I_B(\eta) = I_B(-\eta)$, $I_A(\eta = 1) = 1$, $I_A(\eta = -1) = I_B(\eta = 1) = 0$, $I_A(\eta = 0) = I_B(\eta = 0) = 0,36338023\dots$. Podemos verificar que esta mesma expressão continua válida para $-1 \leq \eta < 0$, ou seja, quando há penetração, mas o centro do íon está localizado na região II, pois devemos trocar ε_1 por ε_2 e ε_2 por ε_1 , ou seja, $\lambda \rightarrow -\lambda$ e $\eta \rightarrow |\eta| = -\eta$. Além disso, o limite $\eta \rightarrow 0$ reproduz a energia eletrostática do caso $h = 0$ obtida anteriormente na subseção 2.3.2.

2.4 Perfil da energia livre eletrostática

De posse dos resultados obtidos na seção 2.3 para a energia livre eletrostática de um íon esférico de raio a cujo centro localiza-se a uma distância h de uma interface dielétrica plana, podemos definir as energias totais adimensionais $w \equiv W/W_1^{\text{auto}}$, normalizadas em relação à auto-energia do íon na região de constante dielétrica ε_1 , $W_1^{\text{auto}} \equiv q^2/2\varepsilon_1 a$,

$$w(\eta \geq 1) = 1 + \frac{\lambda}{2\eta}, \quad (2.60)$$

$$w(|\eta| < 1) = \left(\frac{1}{1-\lambda} \right) \left\{ 1 - \frac{\eta\lambda}{2} (1-\lambda) - \lambda^2 [I_A(\eta) + I_B(\eta)] \right\}, \quad (2.61)$$

$$w(\eta \leq -1) = \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right) \left(1 + \frac{\lambda}{2\eta} \right), \quad (2.62)$$

cujo perfil apresentamos na Fig. 2.5. No interior remoto da região II, $W(\eta \ll -1) \approx W_2^{\text{auto}} = q^2/2\varepsilon_2 a$, enquanto no extremo oposto, no interior longínquo da região I, $W(\eta \gg 1) \approx W_1^{\text{auto}} = q^2/2\varepsilon_1 a$. Nestas duas situações assintóticas, muito afastadas da interface, a energia eletrostática W tende às energias de solvatação associadas aos meios em questão, pois a interface dielétrica terá efeito desprezível. A diferença entre estas energias de solvatação é usualmente chamada de energia de Born [72], correspondendo à energia necessária para transferir um íon entre os dois meios de constantes dielétricas distintas.

Comparamos os nossos resultados obtidos levando em consideração corretamente as cargas imagens no cálculo, Eqs. (2.60–2.62), com aqueles apresentados por KU na Ref. [60], introduzindo novamente as energias adimensionais $w_{\text{KU}} \equiv W_{\text{KU}}/W_1^{\text{auto}}$ normalizadas em relação a $W_1^{\text{auto}} \equiv q^2/2\varepsilon_1 a$,

$$w_{\text{KU}}(\eta \geq 1) = 1 + \frac{\lambda}{2\eta} + \frac{1}{2}\lambda^2 \left[\frac{1}{4\eta} \ln \left(\frac{2\eta+1}{2\eta-1} \right) + \frac{1}{1-(2\eta)^2} \right], \quad (2.63)$$

$$w_{\text{KU}}(0 < \eta < 1) = 1 + \lambda \left(1 - \frac{\eta}{2}\right) + \frac{1}{4}\lambda^2 \left[\frac{1}{2\eta} \ln(1 + 2\eta) + \frac{1}{1 + 2\eta} + \eta - 2 \right], \quad (2.64)$$

$$w_{\text{KU}}(\eta = 0) = 1 + \lambda, \quad (2.65)$$

$$w_{\text{KU}}(-1 < \eta < 0) = \left(\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}\right) \left\{ 1 - \lambda \left(1 + \frac{\eta}{2}\right) - \frac{1}{4}\lambda^2 \left[\frac{1}{2\eta} \ln(1 - 2\eta) - \frac{1}{1 - 2\eta} + \eta + 2 \right] \right\}, \quad (2.66)$$

$$w_{\text{KU}}(\eta \leq -1) = \left(\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}\right) \left\{ 1 + \frac{\lambda}{2\eta} + \frac{1}{2}\lambda^2 \left[\frac{1}{4\eta} \ln\left(\frac{2\eta + 1}{2\eta - 1}\right) + \frac{1}{1 - (2\eta)^2} \right] \right\}. \quad (2.67)$$

Observando-se a dependência em λ e η dos dois conjuntos de fórmulas, vemos que são bem diferentes. Curiosamente, a energia para $\eta = 0$ calculada por KU para o íon não-polarizável Eq. (2.65) é exatamente igual à energia do íon modelado como completamente polarizável [52–54], mais uma indicativa de que os resultados de KU estão incorretos. A Fig. 2.6 mostra a razão entre os resultados deste trabalho e os da Ref. [60]. Podemos observar que, quanto maior o contraste entre as constantes dielétricas dos meios, maior é a diferença entre os dois resultados. Além disso, os desvios maiores se concentram para as energias na região de penetração, $|\eta| < 1$. Para $\varepsilon_2 = 1$, o desvio relativo máximo é $W/W_{\text{KU}} \approx 6,23$ para $\eta \approx -0,011$. Desta forma, para um íon hidratado do tamanho do flúor, KU subestima a energia livre eletrostática na região de penetração iônica de $\approx 15k_B T$.

Considerar o interior do íon modelado como dielétrico misto é uma idealização extrema adotada para permitir cálculos analíticos exatos. Efetuamos uma comparação do nosso modelo com casos mais complexos no apêndice B, em que o íon é modelado como uma cavidade de vácuo (situação de maior contraste dielétrico com o meio) e como uma esfera condutora (situação em que o íon é totalmente polarizável) e pudemos concluir que o nosso modelo fornece um limite inferior para a energia livre eletrostática de íons com contraste dielétrico e um limite superior para íons modelados como polarizáveis.

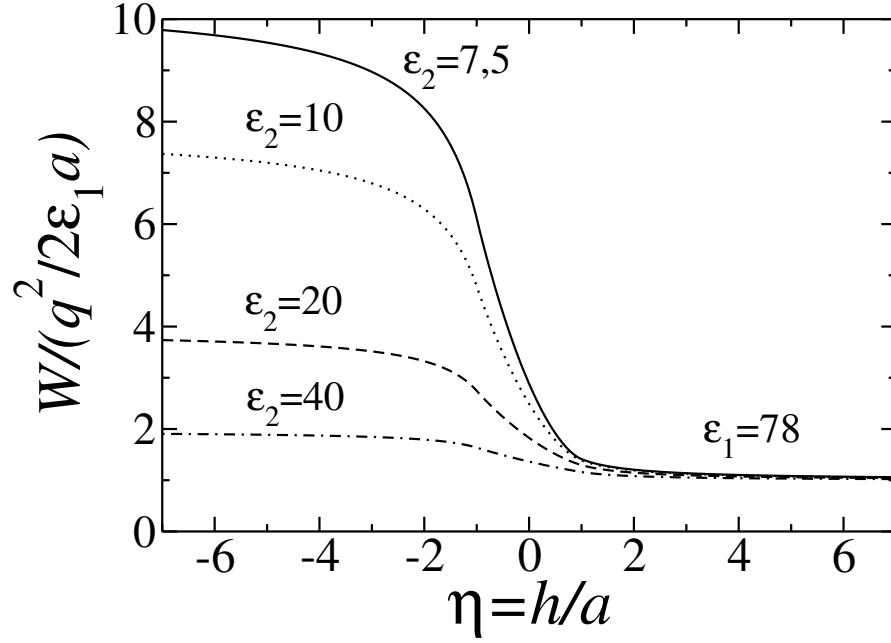


Figura 2.5: Perfil da energia livre eletrostática W de um íon esférico de raio a , carga q e densidade de carga superficial uniforme $\sigma = q/4\pi a^2$, próximo a uma interface dielétrica plana entre dois meios de constantes dielétricas ϵ_1 e ϵ_2 . Os valores numéricos foram obtidos para $\epsilon_1 = 78$ (água a temperatura ambiente) e vários valores de ϵ_2 representando solventes menos polares. A unidade do eixo da energia, ou seja a auto-energia do íon na região I (de maior constante dielétrica, à direita), para um íon hidratado do tamanho do iodo (raio $\approx 2,26$ Å) é $W_1^{\text{auto}} \approx 1,55k_B T$ e para um íon hidratado do tamanho do flúor (raio $\approx 1,46$ Å) é $W_1^{\text{auto}} \approx 2,4k_B T$. Estes valores para os raios iônicos correspondem aos obtidos por Latimer *et al.* [73] através do ajuste de medidas experimentais de energias de hidratação dos ânions ao modelo de Born [72].

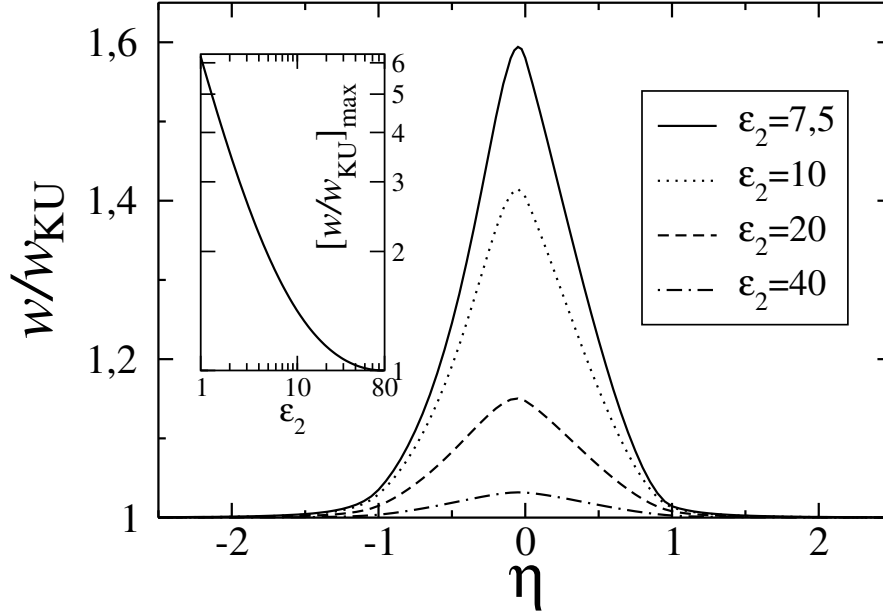


Figura 2.6: Razão dos perfis da energia eletrostática w obtida neste trabalho, Eqs. (2.60–2.62) e da energia eletrostática w_{KU} fornecida na Ref. [60], Eqs. (2.63–2.67). Os valores numéricos foram obtidos para $\varepsilon_1 = 78$ (água a temperatura ambiente) e vários valores de ε_2 representando solventes menos polares. O gráfico menor mostra o máximo do perfil de comparação em função da constante dielétrica menor ε_2 . Como pode ser visto, o maior desvio ocorre para $\varepsilon_2 = 1$ (constante dielétrica do vácuo) para $\eta \approx -0,011$.

Capítulo 3

Interface dielétrica esférica: íon pontual

No capítulo anterior foi estudado o caso de um íon de tamanho finito próximo a uma interface dielétrica plana. Neste capítulo vamos estudar o caso esférico do mesmo problema, porém com um íon de tamanho nulo para a energia de interação e tamanho finito (raio a) para a auto-energia, caso contrário, esta divergiria, conforme apresentado na seção 3.1. O caso esférico não é trivial como o caso planar e por isso poucos trabalhos que abordem este problema são encontrados na literatura [66, 68–71]. No entanto, interfaces esféricas descrevem melhor alguns sistemas biomiméticos, como micelas, que são agregados de moléculas anfifílicas que podem adquirir forma globular, além de outras, como cilíndricas ou elipsoidais. Pretendemos encontrar o potencial eletrostático, a densidade superficial de carga induzida e a energia livre eletrostática desse sistema.

3.1 Descrição do sistema

O sistema a ser investigado está esquematizado na Fig. 3.1, sendo composto por uma esfera dielétrica de raio R , constante dielétrica ϵ_{in} , inicialmente não carregada e imersa em um meio dielétrico infinito de constante dielétrica ϵ_{out} . Existe um único íon de carga q e diâmetro $2a$, cujo centro está localizado a uma distância $b = |\mathbf{b}|$ do centro da esfera dielétrica, podendo estar em duas situações: fora ($b \geq R$) ou dentro ($b \leq R$) da esfera, conforme mostram as Figs. 3.1a e 3.1b, respectivamente. Para investigarmos a interação eletrostática do íon com a interface dielétrica, neste capítulo consideramos que ele tem

carga puntiforme, pois para a região fora do íon e na ausência da interface dielétrica, o potencial eletrostático seria idêntico ao gerado por uma carga puntiforme. Como a região ocupada pelo íon é muito pequena com relação às demais dimensões do sistema ($b \gg a$), em primeira aproximação ela pode ser desprezada. No entanto, para a auto-energia é necessário utilizarmos um raio iônico finito a . Posteriormente, no capítulo 4, mostraremos numericamente que esta consideração não representa qualquer aproximação.

Queremos encontrar o potencial eletrostático em todo o espaço para as duas situações, e a partir disso encontrar a energia livre eletrostática W do sistema.

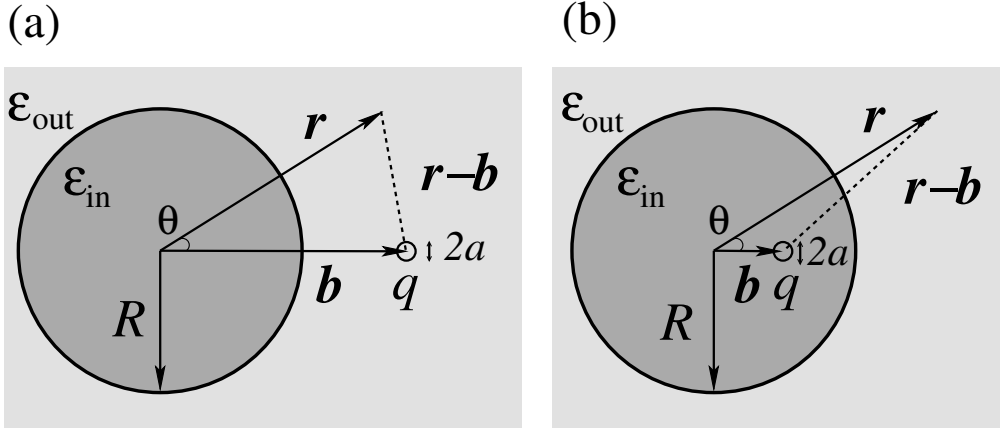


Figura 3.1: Representação bidimensional do íon esférico de raio a e carga q localizado a uma distância b do centro da esfera dielétrica de raio R e constante dielétrica ϵ_{in} que está imersa em um meio caracterizado pela constante dielétrica ϵ_{out} . Sem perda de generalidade $\mathbf{b} = b\hat{\mathbf{z}}$, θ é o ângulo entre $\mathbf{r}$ e $\mathbf{b}$. (a) Íon localizado no exterior da esfera dielétrica ($b > R$); (b) Íon localizado no interior da esfera dielétrica ($b < R$).

3.2 Potencial eletrostático

O potencial eletrostático do sistema $\Psi(\mathbf{r})$ pode ser obtido através da equação de Poisson generalizada para um meio dielétrico linear e isotrópico,

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi\rho(\mathbf{r})}{\epsilon(\mathbf{r})} - \frac{\nabla \Psi(\mathbf{r}) \cdot \nabla \epsilon(\mathbf{r})}{\epsilon(\mathbf{r})}, \quad (3.1)$$

onde a densidade de carga livre é dada por $\rho(\mathbf{r}) = q\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{b})$ e a constante dielétrica local $\epsilon(\mathbf{r})$ pode ser ϵ_{in} ou ϵ_{out} para $r < R$ ou $r > R$, respectivamente. Aqui consideramos a

carga iônica como puntiforme porque o raio iônico a é muito menor do que as distâncias envolvidas, como por exemplo b , conforme explicado na seção 3.1. O segundo termo da Eq. (3.1) representa as condições de contorno na interface dielétrica em $r = R$ e está associado às cargas superficiais induzidas.

Sem perda de generalidade, podemos tomar $\mathbf{b}$ ao longo do eixo z , $\mathbf{b} = b\hat{\mathbf{z}}$, conforme mostra a Fig. 3.1. Assim, devido à densidade de carga livre do sistema não se anular apenas para $\mathbf{r} = \mathbf{b}$, a Eq. (3.1) se reduz, para $\mathbf{r} \neq \mathbf{b}$ e $r \neq R$, à equação de Laplace em coordenadas esféricas com simetria azimutal,

$$\nabla^2 \Psi(r, \theta) = \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) = 0, \quad (3.2)$$

onde $r = |\mathbf{r}|$, $\theta = \arccos(\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{z}})$, cuja solução geral é dada por [76, seção 3.3.2, p.137]

$$\Psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[M_l r^l + N_l \frac{1}{r^{l+1}} \right] P_l(\cos \theta), \quad (3.3)$$

onde $P_l(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem l [76, seção 3.3.2, p.137] e M_l e N_l são coeficientes a serem determinados pelas condições de contorno. Devemos tratar cada região ($r < R$, $r > R$) e cada caso ($b < R$, $b > R$) separadamente.

3.2.1 Íon localizado fora da esfera dielétrica, $b > R$

O potencial dentro da esfera dielétrica Ψ_{in} deve ser finito em $r = 0$, portanto os coeficientes N_l devem ser zero. O potencial interno para a situação em que o íon está fora da esfera dielétrica, Fig. 3.1a, fica

$$\Psi_{\text{in}}(r < R, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} M_l r^l P_l(\cos \theta). \quad (3.4)$$

Fora da esfera o potencial deve se anular para $r \rightarrow \infty$, portanto $M_l = 0$. Além disso, como sabemos que o potencial externo seria $q/\varepsilon_{\text{out}}|\mathbf{r} - b\hat{\mathbf{z}}|$ sem a descontinuidade dielétrica, utilizando a expansão [75, Eqs. (3.69) e (3.70), seção 3.6, p.111]

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - b\hat{\mathbf{z}}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \theta), \quad r_{<} \equiv \min(r, b), \quad r_{>} \equiv \max(r, b), \quad (3.5)$$

temos que o potencial externo é

$$\Psi_{\text{out}}(r > R, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[N_l \frac{1}{r^{l+1}} + \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \right] P_l(\cos \theta). \quad (3.6)$$

Lembrando que não há cargas livres na interface, das equações de Maxwell podemos derivar as condições de contorno do sistema na interface dielétrica localizada em $\mathbf{r} = R\hat{\mathbf{r}}$,

$$(\mathbf{D}_{\text{out}} - \mathbf{D}_{\text{in}}) \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0, \quad (3.7)$$

$$(\mathbf{E}_{\text{out}} - \mathbf{E}_{\text{in}}) \times \hat{\mathbf{n}} = \mathbf{0}, \quad (3.8)$$

onde $\hat{\mathbf{n}}$ é o versor perpendicular à interface dielétrica, apontando na direção de $\mathbf{r}$, $\mathbf{D}_{\text{out}}$ e $\mathbf{D}_{\text{in}}$ são os deslocamentos elétricos fora e dentro da esfera dielétrica e $\mathbf{E}_{\text{out}}$ e $\mathbf{E}_{\text{in}}$ são os campos eletrostáticos fora e dentro da esfera dielétrica.

A partir das condições de contorno podemos determinar os coeficientes das Eqs. (3.4) e (3.6) univocamente. Como $\mathbf{E} = -\nabla\Psi$ e para dielétricos lineares vale $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$, temos

$$\varepsilon_{\text{out}} \nabla\Psi_{\text{out}} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \varepsilon_{\text{in}} \nabla\Psi_{\text{in}} \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (3.9)$$

$$\nabla\Psi_{\text{out}} \times \hat{\mathbf{n}} = \nabla\Psi_{\text{in}} \times \hat{\mathbf{n}}. \quad (3.10)$$

Na Eq. (3.9), como $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{r}}$, precisamos derivar Ψ_{in} e Ψ_{out} apenas em relação a r ,

$$\left. \frac{\partial\Psi_{\text{out}}}{\partial r} \right|_{r=R} = \sum_{l=0}^{\infty} \left[-N_l \frac{l+1}{R^{l+2}} + \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \frac{l R^{l-1}}{b^{l+1}} \right] P_l(\cos \theta), \quad (3.11)$$

$$\left. \frac{\partial\Psi_{\text{in}}}{\partial r} \right|_{r=R} = \sum_{l=0}^{\infty} l M_l R^{l-1} P_l(\cos \theta). \quad (3.12)$$

Substituindo as Eqs. (3.11) e (3.12) em (3.9), obtemos a primeira relação entre M_l e N_l

$$M_l = \frac{1}{\epsilon l R^{l-1}} \left[-N_l \frac{l+1}{R^{l+2}} + \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \frac{l R^{l-1}}{b^{l+1}} \right], \quad (3.13)$$

onde $\epsilon = \varepsilon_{\text{in}}/\varepsilon_{\text{out}}$. O caso $\epsilon < 1$ descreve agregados de baixa constante dielétrica imersos em um solvente de alta polarizabilidade, e.g., micelas em solução aquosa, enquanto o caso $\epsilon > 1$ representa a situação inversa de gotas de água imersas em óleo ou micelas reversas em solvente apolar [79].

O produto vetorial de $\mathbf{E}$ com $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{r}}$ nos fornece $E_\phi \hat{\boldsymbol{\theta}} - E_\theta \hat{\boldsymbol{\phi}}$, mas como Ψ não depende de ϕ , temos que derivar Ψ_{in} e Ψ_{out} apenas em relação a θ ,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial \Psi_{\text{out}}}{\partial \theta} \Big|_{r=R} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \left[N_l \frac{1}{R^{l+1}} + \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \frac{R^l}{b^{l+1}} \right] \frac{\partial P_l(\cos \theta)}{\partial \theta}, \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial \Psi_{\text{in}}}{\partial \theta} \Big|_{r=R} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} M_l R^l \frac{\partial P_l(\cos \theta)}{\partial \theta}. \quad (3.15)$$

Substituindo as Eqs. (3.14) e (3.15) em (3.10), obtemos a segunda relação entre M_l e N_l ,

$$M_l = \frac{N_l}{R^{2l+1}} + \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \frac{1}{b^{l+1}}, \quad (3.16)$$

cuja solução simultânea com a Eq. (3.13) nos fornece os coeficientes M_l e N_l ,

$$M_l = \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \frac{2l+1}{1+l(1+\epsilon)} \frac{1}{b^{l+1}}, \quad (3.17)$$

$$N_l = \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \frac{(1-\epsilon)l}{1+l(1+\epsilon)} \frac{R^{2l+1}}{b^{l+1}}. \quad (3.18)$$

Desta forma o potencial eletrostático para $b > R$ é dado por [66, 68–71], [80, Eqs. (2.98) e (2.99), p.86]

$$\Psi_{\text{out}}(r > b > R, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{(1-\epsilon)l}{1+l(1+\epsilon)} \frac{R^{2l+1}}{(br)^{l+1}} + \frac{b^l}{r^{l+1}} \right] P_l(\cos \theta), \quad (3.19)$$

$$\Psi_{\text{out}}(b > r > R, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{(1-\epsilon)l}{1+l(1+\epsilon)} \frac{R^{2l+1}}{(br)^{l+1}} + \frac{r^l}{b^{l+1}} \right] P_l(\cos \theta), \quad (3.20)$$

$$\Psi_{\text{in}}(r < R < b, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_{\text{in}}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon(2l+1)}{1+l(1+\epsilon)} \frac{r^l}{b^{l+1}} P_l(\cos \theta). \quad (3.21)$$

As Eqs. (3.19–3.20) podem também ser escritas como [68, 69]

$$\Psi_{\text{out}}(r, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r} - b\hat{\mathbf{z}}|} + \frac{1}{R} \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \right) \left[\frac{u}{|\mathbf{r} - u\hat{\mathbf{z}}|} - \frac{1}{1+\epsilon} \int_0^u \frac{(u/\xi)^{\epsilon/(1+\epsilon)}}{|\mathbf{r} - \xi\hat{\mathbf{z}}|} d\xi \right] \right\}, \quad (3.22)$$

onde $\mathbf{u} = \mathbf{b}R^2/b^2$ é paralelo a $\mathbf{b}$. Esta forma permite uma interpretação em termos de cargas imagens. O primeiro termo da Eq. (3.22) é referente à carga real, o segundo termo pode ser interpretado como uma carga imagem puntiforme localizada em $\mathbf{u}$ e o terceiro termo pode

ser interpretado como uma distribuição linear contínua não-uniforme de cargas imagem ao longo da direção de $\mathbf{b}$, entre $\mathbf{0}$ e $\mathbf{u}$, como pode ser visto na Fig. 3.2. Para verificar que a Eq. (3.22) é equivalente às Eqs. (3.19–3.20), basta utilizar a expansão

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \xi \hat{\mathbf{z}}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\xi^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta), \quad (3.23)$$

e integrá-la termo a termo, onde foi levado em conta que $0 \leq \xi \leq u < R < r$ para a região fora da esfera.

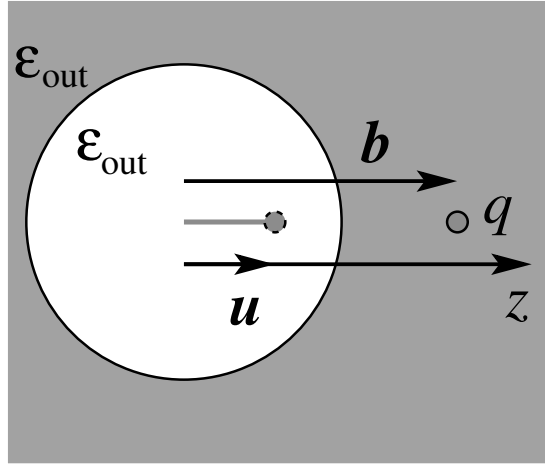


Figura 3.2: Representação bidimensional da distribuição de cargas imagem do íon pontual localizado fora da esfera dielétrica para o potencial de fora. Ela consiste de uma carga imagem puntiforme localizada em $\mathbf{u} = \mathbf{b}R^2/b^2$ e uma distribuição linear contínua não-uniforme de cargas imagem ao longo da direção de $\mathbf{b}$, entre $\mathbf{0}$ e $\mathbf{u}$.

Analogamente, a Eq. (3.21) pode ser expressa sob a forma [68, 69]

$$\Psi_{\text{in}}(r, \theta) = \frac{q}{\epsilon_{\text{in}}} \left[\frac{2\epsilon}{1+\epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r} - b\hat{\mathbf{z}}|} - \frac{\epsilon}{b} \frac{(1-\epsilon)}{(1+\epsilon)^2} \int_b^{\infty} \frac{(b/\xi)^{1/(1+\epsilon)}}{|\mathbf{r} - \xi \hat{\mathbf{z}}|} d\xi \right], \quad (3.24)$$

onde o primeiro termo pode ser interpretado como uma carga imagem puntiforme localizada em $\mathbf{b}$ e o segundo termo como uma distribuição linear contínua de cargas imagem na direção de $\mathbf{b}$, iniciando neste ponto e estendendo-se até infinito. Agora a expansão a ser utilizada

para verificar a equivalência entre as Eqs. (3.21) e (3.24) é dada por

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \xi \hat{\mathbf{z}}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r^l}{\xi^{l+1}} P_l(\cos \theta), \quad (3.25)$$

pois $r < R < b \leq \xi$ para a região dentro da esfera.

3.2.2 Íon localizado dentro da esfera dielétrica, $b < R$

O potencial dentro da esfera dielétrica Ψ_{in} deve ser finito em $r = 0$, portanto os coeficientes N_l da Eq. (3.3) devem ser zero. Além disso, como sabemos que o potencial seria $q/\varepsilon_{\text{in}}|\mathbf{r} - b\hat{\mathbf{z}}|$ sem a descontinuidade dielétrica, utilizando o mesmo raciocínio da seção anterior, temos que o potencial eletrostático interno para a situação em que o íon está dentro da esfera dielétrica, Fig. 3.1b, fica

$$\Psi_{\text{in}}(r < R, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[\tilde{M}_l r^l + \frac{q}{\varepsilon_{\text{in}}} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \right] P_l(\cos \theta). \quad (3.26)$$

Fora da esfera o potencial deve se anular para $r \rightarrow \infty$, portanto $\tilde{M}_l = 0$ e o potencial externo fica

$$\Psi_{\text{out}}(r > R, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \tilde{N}_l \frac{1}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta). \quad (3.27)$$

Utilizando as mesmas condições de contorno da seção anterior e o mesmo desenvolvimento, é fácil verificar que

$$\tilde{M}_l = \frac{q}{\varepsilon_{\text{in}}} \frac{(\epsilon - 1)(l + 1)}{1 + l(1 + \epsilon)} \frac{b^l}{R^{2l+1}}, \quad (3.28)$$

$$\tilde{N}_l = \frac{q\epsilon}{\varepsilon_{\text{in}}} \frac{2l + 1}{1 + l(1 + \epsilon)} b^l, \quad (3.29)$$

e, portanto, o potencial eletrostático para essa configuração ($b < R$) é dado por [66, 68–71], [80, Eqs. (2.89) e (2.90), p.83]

$$\Psi_{\text{out}}(r > R > b, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l + 1}{1 + l(1 + \epsilon)} \frac{b^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta), \quad (3.30)$$

$$\Psi_{\text{in}}(b < r < R, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_{\text{in}}} \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{(\epsilon - 1)(l + 1)}{1 + l(1 + \epsilon)} \frac{(br)^l}{R^{2l+1}} + \frac{b^l}{r^{l+1}} \right] P_l(\cos \theta), \quad (3.31)$$

$$\Psi_{\text{in}}(r < b < R, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_{\text{in}}} \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{(\epsilon - 1)(l + 1)}{1 + l(1 + \epsilon)} \frac{(br)^l}{R^{2l+1}} + \frac{r^l}{b^{l+1}} \right] P_l(\cos \theta). \quad (3.32)$$

Da mesma maneira que procedemos na seção anterior, as Eqs. (3.30–3.32) podem ser reescritas como [68, 69]

$$\Psi_{\text{out}}(r, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_{\text{out}}} \left[\frac{2}{1 + \epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r} - b\hat{\mathbf{z}}|} - \frac{1}{b} \frac{(1 - \epsilon)}{(1 + \epsilon)^2} \int_0^b \frac{(b/\xi)^{\epsilon/(1+\epsilon)}}{|\mathbf{r} - \xi\hat{\mathbf{z}}|} d\xi \right], \quad (3.33)$$

$$\Psi_{\text{in}}(r, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_{\text{in}}} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r} - b\hat{\mathbf{z}}|} - \frac{1}{R} \left(\frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon} \right) \left[\frac{u}{|\mathbf{r} - u\hat{\mathbf{z}}|} + \frac{\epsilon}{1 + \epsilon} \int_u^{\infty} \frac{(u/\xi)^{1/(1+\epsilon)}}{|\mathbf{r} - \xi\hat{\mathbf{z}}|} d\xi \right] \right\}, \quad (3.34)$$

e a sua interpretação em termos de cargas reais e imagens puntiformes e distribuições lineares contínuas de cargas imagens é análoga ao caso $b > R$, como pode ser visto na Fig. 3.3 para a Eq. (3.34).

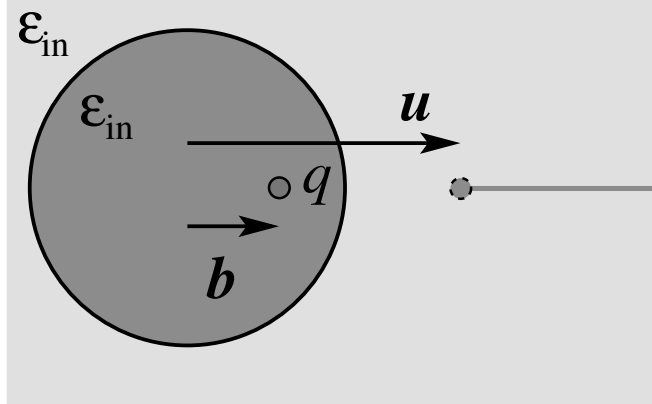


Figura 3.3: Representação bidimensional da distribuição de cargas imagem do íon pontual localizado dentro da esfera dielétrica para o potencial de dentro. Ela consiste de uma carga imagem puntiforme localizada em $\mathbf{u} = bR^2/b^2$ e uma distribuição linear contínua não-uniforme de cargas imagem ao longo da direção de $\mathbf{b}$, entre $\mathbf{u}$ e ∞ .

3.3 Cargas de polarização

A densidade volumétrica de carga polarizada ρ_{pol} nas configurações (a) e (b) da Fig. 3.1 é nula, pois como $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ (exceto para $\mathbf{r} = \mathbf{b}$), $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ e $\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho_{\text{pol}}$ (exceto para

$\mathbf{r} = \mathbf{b}$) temos que $\nabla \cdot \mathbf{D} = \varepsilon \nabla \cdot \mathbf{E} = \varepsilon 4\pi \rho_{\text{pol}} = 0$ (exceto para $\mathbf{r} = \mathbf{b}$ e $\mathbf{r} = R\hat{\mathbf{r}}$).

Por outro lado, a densidade superficial de carga ligada na interface dielétrica, σ_{pol} , é diferente de zero. Aplicando o divergente na definição geral de $\mathbf{D}$,

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad (3.35)$$

temos

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P} = 4\pi \rho_{\text{pol}}. \quad (3.36)$$

Desta forma, se integrarmos a Eq. (3.36) em um volume infinitesimal δV ao redor de $\mathbf{r} = R\hat{\mathbf{r}}$, temos

$$\int_{\delta V} \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = -4\pi \int_{\delta V} \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 4\pi \int_{\delta V} \rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (3.37)$$

Aplicando o teorema do divergente,

$$\int_S \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = -4\pi \int_S \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = 4\pi \int_S \sigma_{\text{pol}}(\mathbf{r}) dS, \quad (3.38)$$

o que nos fornece as condições de contorno

$$(\mathbf{E}_{\text{out}} - \mathbf{E}_{\text{in}}) \cdot \hat{\mathbf{n}} = 4\pi \sigma_{\text{pol}}, \quad (3.39)$$

$$-(\mathbf{P}_{\text{out}} - \mathbf{P}_{\text{in}}) \cdot \hat{\mathbf{n}} = \sigma_{\text{pol}}. \quad (3.40)$$

A partir das Eqs. (3.35) e $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ podemos obter $\mathbf{P}_{\text{in}}$ e $\mathbf{P}_{\text{out}}$ em termos do gradiente do potencial eletrostático,

$$\mathbf{P}_{\text{in}} = \frac{(\varepsilon_{\text{in}} - 1) \mathbf{E}_{\text{in}}}{4\pi} = -\frac{(\varepsilon_{\text{in}} - 1) \nabla \Psi_{\text{in}}}{4\pi}, \quad (3.41)$$

$$\mathbf{P}_{\text{out}} = \frac{(\varepsilon_{\text{out}} - 1) \mathbf{E}_{\text{out}}}{4\pi} = -\frac{(\varepsilon_{\text{out}} - 1) \nabla \Psi_{\text{out}}}{4\pi}. \quad (3.42)$$

Desta forma, utilizando as Eqs. (3.19–3.21), (3.30–3.32), (3.40–3.42), temos para o caso $b > R$:

$$\sigma_{\text{pol}}(\cos \theta) = \frac{q(1 - \epsilon)}{4\pi \varepsilon_{\text{out}} b^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l(2l+1)}{1 + l(1 + \epsilon)} \left(\frac{R}{b}\right)^{l-1} P_l(\cos \theta), \quad (3.43)$$

e para o caso $b < R$:

$$\sigma_{\text{pol}}(\cos \theta) = -\frac{q(1-\epsilon)}{4\pi\epsilon_{\text{in}}b^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(2l+1)}{1+l(1+\epsilon)} \left(\frac{b}{R}\right)^{l+2} P_l(\cos \theta). \quad (3.44)$$

3.4 Energia livre eletrostática sem penetração

Estamos interessados em obter a energia livre eletrostática associada ao íon,

$$W = W_{\text{auto}}^k + W_{\text{int}}, \quad (3.45)$$

onde $W_{\text{auto}}^k = q^2/2\epsilon_k a$ é a auto-energia do íon no meio k em que ele está imerso. A energia livre de interação eletrostática $W_{\text{int}}(b)$ entre a carga livre puntiforme localizada a uma distância b do centro da esfera, $\rho(\mathbf{r}) = q\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{b})$, e as cargas induzidas na interface é dada por

$$W_{\text{int}}(b) = \frac{1}{2} \int_V \rho(\mathbf{r}) \Psi_{\text{pol}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{2} q \Psi_{\text{pol}}(b, \cos \theta = 1), \quad (3.46)$$

onde $\Psi_{\text{pol}}(\mathbf{r})$ é o potencial eletrostático devido apenas às cargas de polarização — correspondendo ao primeiro termo das Eqs. (3.19–3.20) e (3.31–3.32) ou ao segundo termo, entre colchetes, das Eqs. (3.22) e (3.34) — e a integração é efetuada sobre o volume V do sistema.

Devido à condição imposta pela função delta de Dirac para $\rho(\mathbf{r})$, necessitamos calcular apenas o potencial devido às cargas de polarização na coordenada $\mathbf{b} = b\hat{\mathbf{z}}$ onde a carga livre puntiforme está localizada. No entanto, para $\mathbf{r} = \mathbf{b}$, $\theta = 0$, portanto $P_l[\cos(\theta = 0)] = 1$, $\forall l$, devido à normalização, as séries em l se simplificam. Desta forma as energias livres eletrostáticas para os dois casos são

$$W(b > R + a) = \frac{q^2}{2\epsilon_{\text{out}}a} \left[1 - \frac{a}{R}(\epsilon - 1) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{1+l(1+\epsilon)} \left(\frac{R}{b}\right)^{2(l+1)} \right] \quad (3.47)$$

$$= \frac{q^2}{2\epsilon_{\text{out}}a} \left\{ 1 + \frac{a}{R} \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}\right) \left[\frac{u}{b-u} - \frac{1}{1+\epsilon} \int_0^u \frac{(u/\xi)^{\epsilon/(1+\epsilon)}}{b-\xi} d\xi \right] \right\}, \quad (3.48)$$

$$W(b < R - a) = \frac{q^2}{2\epsilon_{\text{in}}a} \left[1 + \frac{a}{R}(\epsilon - 1) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l+1}{1+l(1+\epsilon)} \left(\frac{b}{R}\right)^{2l} \right] \quad (3.49)$$

$$= \frac{q^2}{2\epsilon_{\text{in}}a} \left\{ 1 - \frac{a}{R} \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}\right) \left[\frac{u}{u-b} + \frac{\epsilon}{1+\epsilon} \int_u^{\infty} \frac{(u/\xi)^{1/(1+\epsilon)}}{\xi-b} d\xi \right] \right\}. \quad (3.50)$$

Perceba que é equivalente escrever as energias de interação — correspondendo ao segundo termo das Eqs. (3.47) e (3.49) — da seguinte forma

$$W_{\text{int}}(b) = \frac{2\pi R^2 q}{2} \int_{-1}^1 \frac{\sigma_{\text{pol}}(\cos \theta)}{|\mathbf{R} - b\hat{\mathbf{z}}|} d(\cos \theta), \quad (3.51)$$

onde $\mathbf{R} = R\hat{\mathbf{r}}$ e $\sigma_{\text{pol}}(\cos \theta)$ é dada pelas Eqs. (3.43–3.44). Esta equivalência é uma consequência do teorema da reciprocidade de Green [81, seção 3.07, p.54], que permite obter a energia de interação entre as cargas induzidas na interface, $\sigma_{\text{pol}}(\cos \theta)$, e a carga puntiforme q em $\mathbf{r} = b\hat{\mathbf{z}}$, considerando as cargas superficiais induzidas submetidas ao potencial eletrostático gerado pela carga puntiforme. Na Eq. (3.46), por outro lado, a mesma energia de interação foi obtida considerando-se a carga puntiforme sujeita ao potencial eletrostático gerado pelas cargas superficiais induzidas. Para verificar a equivalência das duas formas, primeiramente substituímos a densidade superficial $\sigma_{\text{pol}}(\cos \theta)$ dada pelas Eqs. (3.43–3.44) em (3.51), utilizamos as expansões

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - b\hat{\mathbf{z}}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{R^n}{b^{n+1}} P_n(\cos \theta), \text{ para o caso } b > R, \quad (3.52)$$

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - b\hat{\mathbf{z}}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b^n}{R^{n+1}} P_n(\cos \theta), \text{ para o caso } b < R, \quad (3.53)$$

e a ortogonalidade dos polinômios de Legendre [77, fórmula 7.221.1, p.789],

$$\int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_n(\cos \theta) P_l(\cos \theta) = \frac{2 \delta_{nl}}{2l + 1}, \quad (3.54)$$

o que elimina uma somatória. Após manipulações simples voltamos à forma das energias anteriores, Eqs. (3.47) e (3.49).

A energia livre eletrostática expressa em termos de somas infinitas, Eqs. (3.47) e (3.49), constituem um problema numérico delicado [66, 69, 71], pois sua convergência é lenta. Na Ref. [69], por exemplo, foram utilizados 300 termos na soma em l para permitir uma precisão numérica adequada. No entanto, as formas integrais unidimensionais, Eqs. (3.48) e (3.50), podem ser expressas em termos da função beta incompleta* [77, fórmula 8.391, p.910], [78, fórmula 6.6.1, p.263] ou da função hipergeométrica† [77, fórmula 9.111, p.1005],

*Implementada como `Beta[z,p,q]` no *software* Mathematica®.

†Implementada como `Hypergeometric2F1[a,b,c,z]` no *software* Mathematica®.

[78, fórmula 15.3.1, p.558], cujas representações integrais são dadas, respectivamente, por

$$B_z(p, q) \equiv \int_0^z dt t^{p-1} (1-t)^{q-1}, \quad (3.55)$$

$${}_2F_1(a, b; c; z) \equiv \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-b)} \int_0^1 \frac{t^{b-1} (1-t)^{c-b-1}}{(1-tz)^a} dt. \quad (3.56)$$

Para tanto, basta observar que

$$\begin{aligned} \int_0^u \frac{(u/\xi)^{\epsilon/(1+\epsilon)}}{b-\xi} d\xi &= \beta^{-2\epsilon/(1+\epsilon)} \int_0^{1/\beta^2} \frac{t^{-\epsilon/(1+\epsilon)}}{1-t} dt = \beta^{-2\epsilon/(1+\epsilon)} B_{1/\beta^2} \left(\frac{1}{1+\epsilon}, 0 \right) \\ &= \beta^{-2}(1+\epsilon) {}_2F_1 \left(1, \frac{1}{1+\epsilon}; \frac{2+\epsilon}{1+\epsilon}; \beta^{-2} \right), \text{ para } \beta > 1, \end{aligned} \quad (3.57)$$

$$\begin{aligned} \int_u^\infty \frac{(u/\xi)^{1/(1+\epsilon)}}{\xi-b} d\xi &= \beta^{-2/(1+\epsilon)} \int_0^{\beta^2} \frac{t^{-\epsilon/(1+\epsilon)}}{1-t} dt = \beta^{-2/(1+\epsilon)} B_{\beta^2} \left(\frac{1}{1+\epsilon}, 0 \right) \\ &= (1+\epsilon) {}_2F_1 \left(1, \frac{1}{1+\epsilon}; \frac{2+\epsilon}{1+\epsilon}; \beta^2 \right), \text{ para } \beta < 1, \end{aligned} \quad (3.58)$$

onde normalizamos a posição b do íon por R , introduzindo a variável adimensional $\beta \equiv b/R$ e lembrando que $u = R^2/b = b/\beta^2$.

As energias livres adimensionais $w \equiv W/W_{\text{auto}}^{\text{out}}$, normalizadas em relação à auto-energia do íon na região externa à esfera dielétrica, $W_{\text{auto}}^{\text{out}} \equiv q^2/2\varepsilon_{\text{out}}a$, podem então ser expressas como [70, EPAPS Document No. E-PLLEE8-74-204608, apêndice B]

$$\begin{aligned} w(\beta > 1 + \alpha) &= 1 + \alpha \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \right) \left[\frac{1}{\beta^2-1} - \beta^{-2} {}_2F_1 \left(1, \frac{1}{1+\epsilon}; \frac{2+\epsilon}{1+\epsilon}; \beta^{-2} \right) \right] \\ &= 1 + \alpha \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \right) \left[\frac{1}{\beta^2-1} - \frac{\beta^{-2\epsilon/(1+\epsilon)}}{1+\epsilon} B_{1/\beta^2} \left(\frac{1}{1+\epsilon}, 0 \right) \right], \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} w(\beta < 1 - \alpha) &= \frac{1}{\epsilon} + \alpha \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \right) \left[\frac{1}{(\beta^2-1)\epsilon} - {}_2F_1 \left(1, \frac{1}{1+\epsilon}; \frac{2+\epsilon}{1+\epsilon}; \beta^2 \right) \right] \\ &= \frac{1}{\epsilon} \left\{ 1 + \alpha \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \right) \left[\frac{1}{\beta^2-1} - \frac{\epsilon\beta^{-2/(1+\epsilon)}}{1+\epsilon} B_{\beta^2} \left(\frac{1}{1+\epsilon}, 0 \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.60)$$

onde definimos a razão $\alpha \equiv a/R$.

Para verificar que as somas infinitas, Eqs. (3.47) e (3.49), também conduzem às expressões (3.59) e (3.60), expandimos a função beta incompleta com $q = 0$ em série de Taylor

para $|t| \leq 1$,

$$B_z(p, 0) = \int_0^z dt \frac{t^{p-1}}{1-t} = \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^z dt t^{p+l-1} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{z^{p+l}}{p+l}, \quad (3.61)$$

o que nos permite escrever

$$B_{1/\beta^2} \left(\frac{1}{1+\epsilon}, 0 \right) = (1+\epsilon) \beta^{-2/(1+\epsilon)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{1+l(1+\epsilon)} \beta^{-2l}, \quad (3.62)$$

$$B_{\beta^2} \left(\frac{1}{1+\epsilon}, 0 \right) = (1+\epsilon) \beta^{2/(1+\epsilon)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{1+l(1+\epsilon)} \beta^{2l}. \quad (3.63)$$

Além disso, como $|1/\beta^2| \leq 1$ para o caso $b > R$, podemos utilizar a série geométrica para obter a relação

$$\frac{1}{1-1/\beta^2} = \sum_{l=0}^{\infty} \beta^{-2l}. \quad (3.64)$$

Ao substituí-la juntamente com a Eq. (3.62) na Eq. (3.59), reobtemos a Eq. (3.47). Utilizando o mesmo raciocínio para o caso $b < R$, quando a série geométrica é dada por

$$\frac{1}{1-\beta^2} = \sum_{l=0}^{\infty} \beta^{2l}, \quad (3.65)$$

pois $|\beta^2| \leq 1$, a qual juntamente com a Eq. (3.63) nos leva à Eq. (3.49) ao substituí-las na Eq. (3.60).

3.5 Energia livre eletrostática com penetração

A energia livre eletrostática adimensional w dada pelas Eqs. (3.59–3.60), obtidas considerando-se um íon puntiforme para a energia de interação, divergem para $\beta \rightarrow 1$, analogamente ao caso planar se estendemos as expressões válidas para $|\eta| \geq 1$ no limite $\eta \rightarrow 0$. Para obtermos o perfil da energia livre eletrostática na região de penetração para o caso esférico, faremos uma extrapolação, para o caso esférico, dos resultados do caso planar obtidos com um íon de raio a finito. O caso planar é expresso em termos do contraste dielétrico entre os meios 1 e 2,

$$\lambda \equiv \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}, \quad (3.66)$$

e do parâmetro adimensional $\eta \equiv h/a$, onde h é a distância entre a interface planar e o centro iônico. Para estabelecermos a conexão entre os dois casos, faremos a identificação $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_{\text{out}}$ e $\varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_{\text{in}}$, portanto $\lambda = (1 - \epsilon)/(1 + \epsilon)$. Como a energia livre eletrostática do caso planar na região de penetração é conhecida, Eq. (3.77) adiante, postulamos a mesma forma funcional em η para o caso esférico na região de penetração $|\eta| \leq 1$,

$$w(|\eta| \leq 1) = \left(\frac{1}{1 - \lambda} \right) \{1 - \eta \Psi_1(\alpha, \lambda) + \Psi_2(\alpha, \lambda) [I_A(\eta) + I_B(\eta)]\}, \quad (3.67)$$

expressa em termos das integrais

$$I_A(\eta) \equiv \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_{-\eta}^1 d(\cos \theta) \int_{-1}^{\eta} d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta') + f_-(\theta, \theta', \eta)} \right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta') + f_-(\theta, \theta', \eta)}}, \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} I_B(\eta) &\equiv \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_{-\eta}^1 d(\cos \theta) \int_{\eta}^1 d(\cos \theta') \frac{K \left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 + \cos(\theta - \theta')} \right]}{\sqrt{1 + \cos(\theta - \theta')}} \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{1+\eta}{1-\eta}} \frac{dx}{(1+x)^{3/2}} \int_0^{\frac{1-\eta}{1+\eta}} \frac{dy}{(1+y)^{3/2}} K[xy], \end{aligned} \quad (3.69)$$

lembrando que $f_-(\theta, \theta', \eta) = 2\eta(\cos \theta - \cos \theta' + \eta)$, $K[m]$ é a integral elíptica completa do primeiro tipo [77, fórmula 3.617, p.394], [78, fórmula 17.3.1, p.590], definida como

$$K[m] \equiv \int_0^{\pi/2} \frac{d\alpha}{\sqrt{1 - m \sin^2 \alpha}}, \quad (3.70)$$

e $I_A(\eta = 1) = 1$, $I_A(\eta = -1) = I_B(\eta = 1) = I_B(\eta = -1) = 0$.

Na ausência de penetração, $w(\eta)$ é definida pelas Eqs. (3.59–3.60) expressas sob a forma conveniente,

$$w(\eta > 1) = 1 + \lambda \phi_+(\eta, \alpha, \lambda), \quad (3.71)$$

$$w(\eta < -1) = \left(\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda} \right) [1 + \lambda \phi_-(\eta, \alpha, \lambda)], \quad (3.72)$$

onde a variável $\beta = b/R$ das Eqs. (3.59–3.60) deve ser substituída por $\beta = 1 + \alpha\eta$, para podermos efetuar as comparações — veja Fig. 3.4. As funções $\Psi_k(\alpha, \lambda)$ podem então ser obtidas impondo-se a continuidade de $w(\eta)$ nos dois pontos extremos de contato ($\eta = \pm 1$),

$$\Psi_1(\alpha, \lambda) = \lambda [1 + (1 + \lambda) \phi_-(-1, \alpha, \lambda)], \quad (3.73)$$

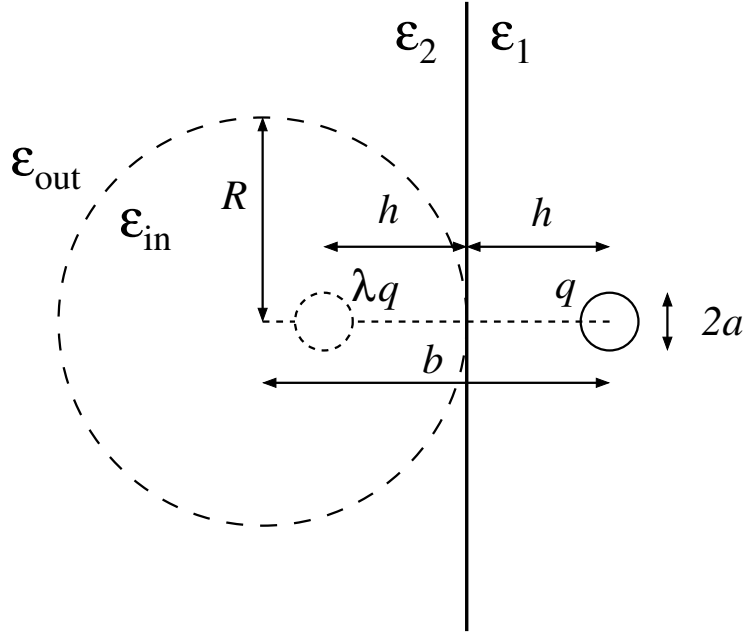


Figura 3.4: Representação bidimensional da geometria próxima à interface, para permitir a comparação dos casos planar e esférico. A carga imagem λq corresponde ao caso planar, que é recuperado tomando-se o limite $R \rightarrow \infty$ ou $\alpha \rightarrow 0$ das equações do caso esférico. Note que $b = R + h \rightarrow \beta \equiv b/R = 1 + \alpha\eta$, com $\alpha \equiv a/R$ e $\eta \equiv h/a$.

$$\Psi_2(\alpha, \lambda) = \lambda(1 - \lambda)\phi_+(1, \alpha, \lambda) + \lambda(1 + \lambda)\phi_-(-1, \alpha, \lambda), \quad (3.74)$$

$$\phi_{\pm}(\eta = \pm 1, \alpha, \lambda) = \alpha \left[\frac{1}{(1 \pm \alpha)^2 - 1} - \frac{1}{2}(1 \pm \alpha)^{-(1 \mp \lambda)}(1 \pm \lambda)B_{(1 \pm \alpha)^{\mp 2}}\left(\frac{1 + \lambda}{2}, 0\right) \right]. \quad (3.75)$$

3.6 Perfil da energia livre eletrostática

Esperamos que no limite em que o raio R da esfera dielétrica tende a infinito, o caso da interface planar é recuperado. Por este motivo, as equações do caso esférico devem recair nas equações do caso planar neste limite. Como já obtido anteriormente no capítulo 2, as equações para a energia livre adimensional $w_{\text{plan}} \equiv W/W_1^{\text{auto}}$ do caso planar são

$$w_{\text{plan}}(\eta \geq 1) = 1 + \frac{\lambda}{2\eta}, \quad (3.76)$$

$$w_{\text{plan}}(|\eta| < 1) = \left(\frac{1}{1-\lambda} \right) \left\{ 1 - \frac{\eta\lambda}{2} (1-\lambda) - \lambda^2 [I_A(\eta) + I_B(\eta)] \right\}, \quad (3.77)$$

$$w_{\text{plan}}(\eta \leq -1) = \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right) \left(1 + \frac{\lambda}{2\eta} \right), \quad (3.78)$$

enquanto as associadas ao caso esférico são

$$w(\eta \geq 1) = 1 + \alpha\lambda \left[\frac{1}{(1+\alpha\eta)^2 - 1} - \frac{1}{2}(1+\lambda)(1+\alpha\eta)^{-(1-\lambda)} B_{(1+\alpha\eta)^{-2}} \left(\frac{1+\lambda}{2}, 0 \right) \right], \quad (3.79)$$

$$w(|\eta| \leq 1) = \left(\frac{1}{1-\lambda} \right) \{ 1 - \eta\Psi_1(\alpha, \lambda) + \Psi_2(\alpha, \lambda) [I_A(\eta) + I_B(\eta)] \}, \quad (3.80)$$

$$w(\eta \leq -1) = \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right) \left\{ 1 + \alpha\lambda \left[\frac{1}{(1+\alpha\eta)^2 - 1} - \frac{1}{2}(1-\lambda)(1+\alpha\eta)^{-(1+\lambda)} B_{(1+\alpha\eta)^2} \left(\frac{1+\lambda}{2}, 0 \right) \right] \right\}. \quad (3.81)$$

A Fig. 3.5 mostra uma comparação dos perfis completos da energia livre para as interfaces esférica e planar. Observando a Fig. 3.5 podemos constatar que a energia livre associada ao caso esférico é sempre menor do que a do caso planar. Quando nos aproximamos da interface esse desvio vai aumentando e a região de maior diferença se encontra na região de penetração. Deve-se frisar que o cálculo na região de penetração não é exato, pois utilizamos a forma funcional do caso planar para extrapolação.

A Fig. 3.6 mostra uma ampliação da região próxima à penetração iônica dos perfis da energia livre para a interface esférica, para diferentes valores de α . Observando a Fig. 3.6 podemos constatar que a extrapolação realizada para estimarmos a energia de penetração iônica leva ao aparecimento espúrio de um poço de energia próximo a $\eta = 1$, que aumenta à medida que elevamos o valor de α . Desta forma, o perfil extrapolado deve ser utilizado apenas para valores baixos de α .

A Fig. 3.7 mostra uma comparação dos perfis de energia livre para as interfaces esférica e planar na região de constante dielétrica ε_2 , correspondendo à região interna da esfera dielétrica. Podemos observar na Fig. 3.7, que quanto menor o valor de α , ou seja, quanto maior for o valor do raio da esfera dielétrica R com relação ao raio do íon a , mais o perfil se aproxima do planar. O gráfico menor mostra o comportamento do perfil esférico utilizando a variável β nas coordenadas. Como estamos aumentando o raio R da esfera dielétrica com relação ao raio do íon a , o alcance de β também aumenta, por isso as curvas do gráfico

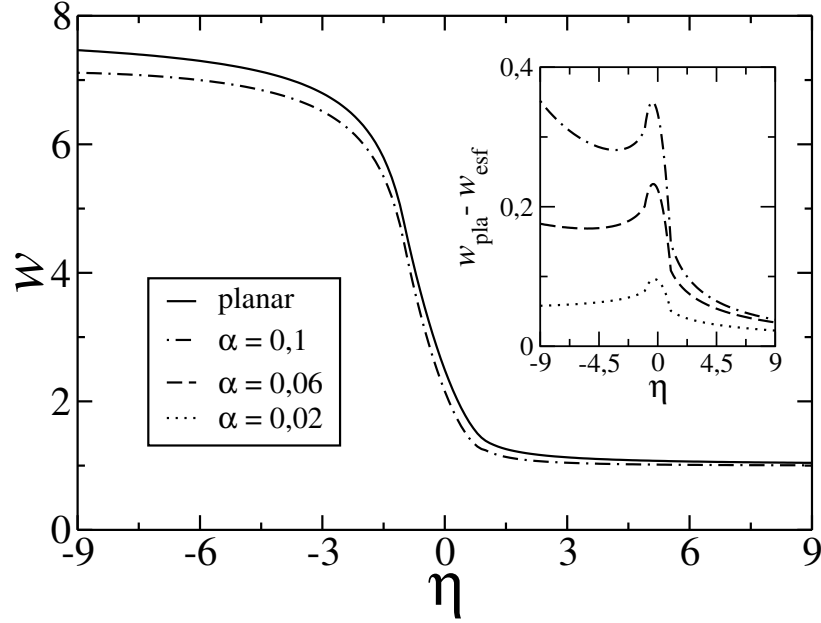


Figura 3.5: Comparação dos perfis de energia livre para as interfaces esférica e planar incluindo a região de penetração iônica ($|\eta| < 1$), para $\varepsilon_1 = 78$ e $\varepsilon_2 = 10$. Para o perfil esférico foi feita uma extrapolação para a região de penetração. Gráfico principal: comparação do perfil planar com o perfil esférico com $\alpha = 0,1$; valores menores de α são indistinguíveis da curva planar nesta escala. Gráfico menor: diferença absoluta entre os perfis planar e esférico para diferentes valores de α .

terminam em diferentes pontos da coordenada β , que são os pontos de contato com a interface dielétrica. Isto não ocorre no gráfico principal, no qual todos os pontos de contato coincidem com $\eta = -1$.

A Fig. 3.8 mostra uma comparação dos perfis de energia livre para as interfaces esférica e planar na região de constante dielétrica ε_1 , correspondendo à região externa da esfera dielétrica. Podemos observar na Fig. 3.8, que quanto maior for o tamanho da esfera dielétrica comparado com o tamanho do íon, mais o perfil esférico se aproxima do planar, exatamente como na Fig. 3.7. Além disso, todas as curvas se iniciam em alturas diferentes. Para a região próxima à interface, onde o tamanho do íon é significativo, o valor da energia diminui para íons maiores. Para regiões muito distantes da interface, o valor de todas as energias tende a 1, a auto-energia normalizada do íon no meio de constante ε_1 .

Para obter expressões assintóticas da energia livre eletrostática em torno do caso planar na ausência de penetração, Eqs. (3.79) e (3.81), fizemos expansões no limite $\alpha \rightarrow 0$. Para

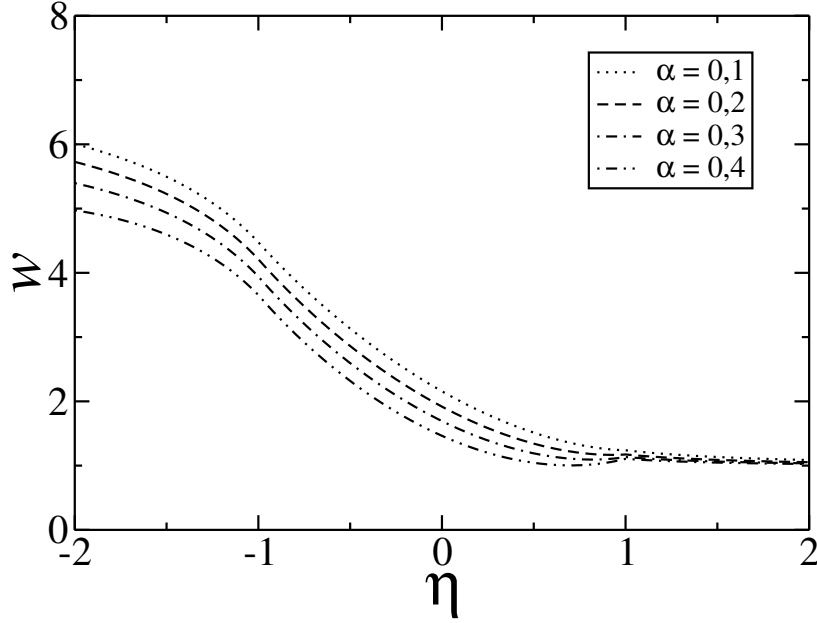


Figura 3.6: Comparação dos perfis de energia livre da interface esférica, ao redor da região de penetração iônica ($|\eta| < 1$), para diferentes valores de α . Utilizamos $\varepsilon_1 = 78$ e $\varepsilon_2 = 10$. Podemos ver que a extrapolação feita para a região de penetração iônica leva ao aparecimento espúrio de um poço de energia próximo a $\eta = 1$, que surge à medida que aumentamos o valor de α .

ambos os casos é necessário obter o comportamento assintótico para $\alpha \rightarrow 0$ da função

$$\begin{aligned} B\left(1 - 2\alpha|\eta|, \frac{1+\lambda}{2}, 0\right) &= \int_0^{1-2\alpha|\eta|} \frac{t^{\frac{1+\lambda}{2}-1} - 1}{1-t} dt + \int_0^{1-2\alpha|\eta|} \frac{dt}{1-t} \\ &= \frac{2}{1+\lambda} - \gamma - \Psi^{(0)}\left(\frac{1+\lambda}{2}\right) - \ln(2\alpha|\eta|) + \mathcal{O}(\alpha), \end{aligned} \quad (3.82)$$

onde $\gamma = 0,5772156649\dots$ é a constante de Euler-Mascheroni[‡] [77, fórmula 8.367, pg.905; fórmula 9.73, p.1046], [78, fórmula 6.1.3, pg.255] e $\Psi^{(0)}(z) \equiv d[\ln \Gamma(z)]/dz$ é a função di-gama[§] [77, fórmula 8.360, pg.902], [78, fórmula 6.3.1, pg.258], definida como a derivada logarítmica da função gama $\Gamma(z)$. A primeira integral da Eq. (3.82) é apresentada na Ref. [82, capítulo XI, p.275] em conexão com o problema de duas esferas metálicas carregadas em contato. Desta forma, o comportamento assintótico da energia para $\alpha \rightarrow 0$

[‡]Implementada como `EulerGamma` no *software* Mathematica®.

[§]Implementada como `PolyGamma[0,z]` no *software* Mathematica®.

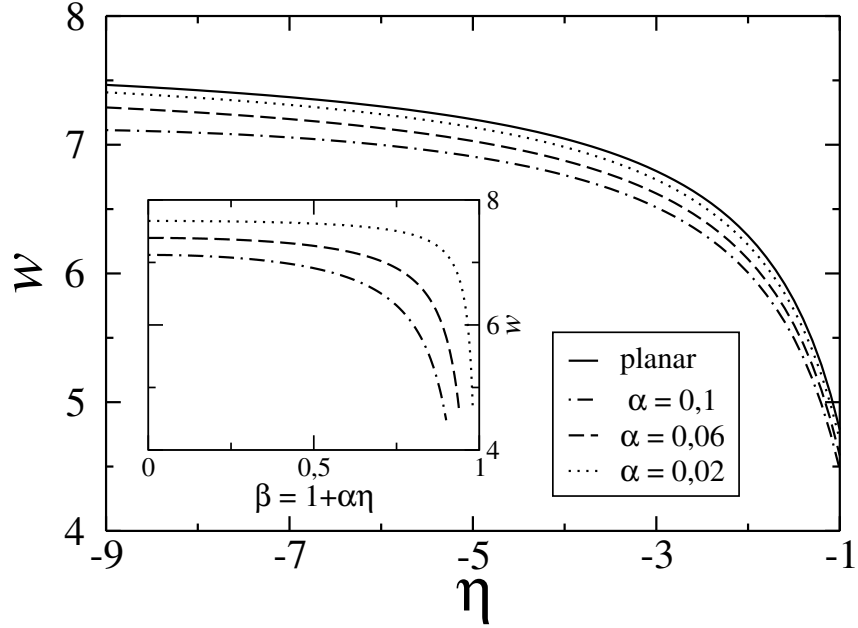


Figura 3.7: Comparação dos perfis de energia livre para as interfaces esférica e planar na região de constante dielétrica ε_2 , para $\varepsilon_1 = 78$ e $\varepsilon_2 = 10$. Gráfico principal: comparação de diferentes valores de α . Gráfico menor: comparação de diferentes valores de α apenas para o caso esférico, utilizando a variável β ; nesta comparação não apresentamos o perfil planar, pois em termos desta variável o perfil se altera para cada valor de α .

é

$$w(\eta \geq 1) = w_{\text{plan}}(\eta \geq 1) - \frac{5}{4}\lambda\alpha + \frac{1}{2}\lambda\alpha(1+\lambda) \left[\gamma + \Psi^{(0)} \left(\frac{1+\lambda}{2} \right) + \ln(2\alpha\eta) \right] + \mathcal{O}(\alpha^2 \ln \alpha), \quad (3.83)$$

$$w(\eta \leq -1) = w_{\text{plan}}(\eta \leq -1) - \lambda\alpha \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right) + 1 \right] + \frac{1}{2}\lambda\alpha(1+\lambda) \left[\gamma + \Psi^{(0)} \left(\frac{1+\lambda}{2} \right) + \ln(2\alpha|\eta|) \right] + \mathcal{O}(\alpha^2 \ln \alpha), \quad (3.84)$$

que apresentam correções logarítmicas. Claramente, no limite $\alpha \rightarrow 0$, as Eqs. (3.83–3.84) recaem nas equações do caso planar, Eqs. (3.76) e (3.78).

Outro limite importante é obtido afastando-se o íon da esfera dielétrica, mas mantendo

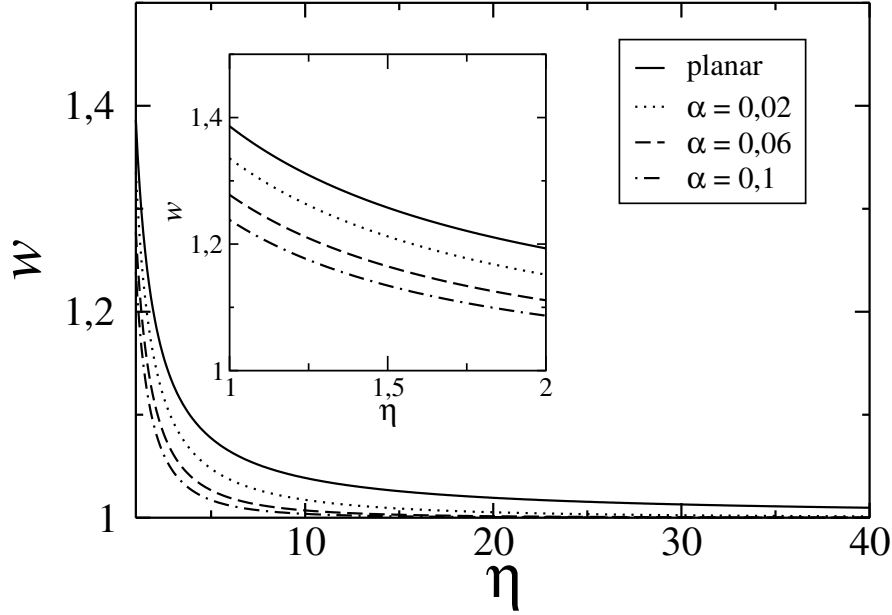


Figura 3.8: Comparação dos perfis de energia livre para as interfaces esférica e planar na região de constante dielétrica ε_1 , para $\varepsilon_1 = 78$ e $\varepsilon_2 = 10$. Gráfico principal: comparação de diferentes valores de α . Gráfico menor: ampliação da região de contato com a interface dielétrica em $\eta = 1$.

a sua curvatura fixa finita. Neste limite, expandimos a Eq. (3.79) para $\alpha \neq 0$ e $\eta \rightarrow \infty$,

$$w(\eta \gg 1) = 1 + \frac{2\lambda}{(3 + \lambda)\alpha^3\eta^4} + \mathcal{O}(\eta^{-5}). \quad (3.85)$$

Enquanto a energia do caso planar decai como η^{-1} , típica de interações de monopolos elétricos, a energia do caso esférico cai com η^{-4} , típica de interações monopolo-dipolo elétrico induzido [11, Eq. (4.13), p.61; Eq. (5.16), p.73]. Por esta razão o perfil observado na Fig. 3.8 da energia livre do caso esférico tem um alcance mais curto do que o associado ao caso planar, que é puramente coulombiano, de longo alcance. Esse comportamento pode ser explicado fisicamente em termos das cargas de polarização. A carga total de polarização do caso esférico pode ser obtida integrando a Eq. (3.43) na superfície da interface. Como

$$\int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_l(\cos \theta) = \int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_l(\cos \theta) P_0(\cos \theta) = \frac{2\delta_{l0}}{(2l + 1)}, \quad (3.86)$$

a carga total induzida fica

$$q_{\text{pol}} = \frac{q(1 - \epsilon)}{2\epsilon_{\text{out}}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l}{1 + l(1 + \epsilon)} \left(\frac{R}{b}\right)^{l+1} \delta_{l0} = 0, \quad (3.87)$$

ou seja, o momento de monopolo elétrico no caso esférico se anula. Por outro lado, a carga total induzida no caso planar é λq , diferente de zero. Enquanto no caso esférico a interação eletrostática resulta entre o monopolo iônico e o primeiro momento induzido não-nulo (no caso, dipolo elétrico), no caso planar ela ocorre entre o monopolo iônico e sua própria imagem, que consiste também um monopolo.

Capítulo 4

Interface dielétrica esférica: íon de raio finito

No capítulo anterior, calculamos a energia livre eletrostática de um íon pontual próximo a uma interface dielétrica esférica. Agora consideraremos o mesmo caso, mas dessa vez daremos ao íon um tamanho finito (raio a). Considerar que o íon tenha um tamanho finito, além de remover o problema da divergência da auto-energia deste, torna o modelo menos artificial, apesar de muito mais trabalhoso.

4.1 Potencial eletrostático

Como já obtivemos o potencial eletrostático para uma carga pontual q na presença de uma interface dielétrica esférica, basta agora integrarmos as equações na distribuição superficial de cargas para obtermos o potencial da casca esférica de raio a e densidade superficial de carga homogênea $\sigma = \frac{q}{4\pi a^2}$. Como pode ser visto na Fig. 4.1, trataremos o caso em duas situações: (a) o íon está inteiramente em uma região; (b) o íon está atravessando a interface dielétrica.

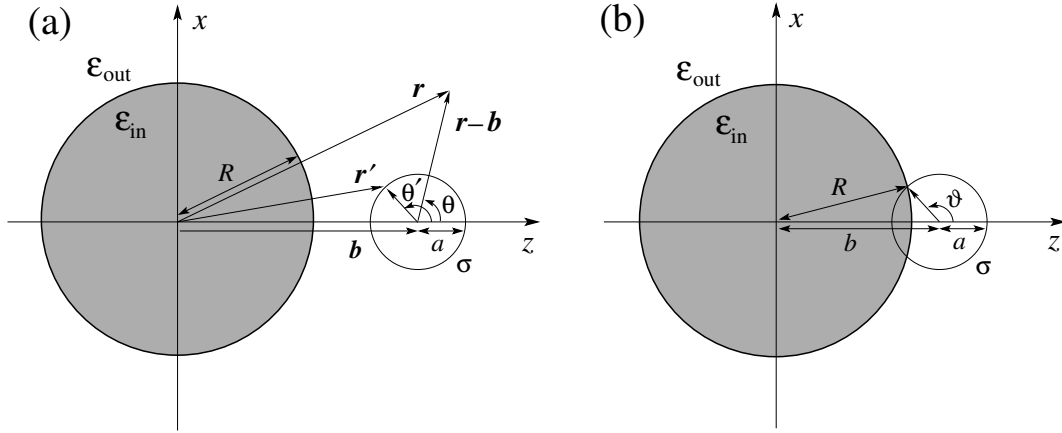


Figura 4.1: Representação bidimensional do íon esférico de raio a e carga q cujo centro está localizado a uma distância b do centro da esfera dielétrica de raio R e constante dielétrica ϵ_{in} que está imersa em um meio caracterizado pela constante dielétrica ϵ_{out} . Sem perda de generalidade $\mathbf{b} = b\hat{\mathbf{z}}$, θ é o ângulo entre $\mathbf{r}$ e $\mathbf{b}$. (a) Íon localizado no exterior da esfera dielétrica ($b > R + a$); (b) Íon atravessando a interface dielétrica ($R - a < b < R + a$), onde $\vartheta = \arccos(\frac{R^2 - a^2 - b^2}{2ab})$ é o ângulo que limita a integração da superfície.

4.1.1 Potencial eletrostático sem penetração

Após a integração, o potencial para um íon de tamanho finito na região de fora da esfera dielétrica ($\beta \geq 1 + \alpha$) é dado por

$$\Psi_{\text{out}}(r, \theta) = \frac{q}{4\pi\epsilon_{\text{out}}} \left\{ \frac{4\pi}{r} + \frac{\lambda}{R} \left[\int_0^\pi \sin\theta' d\theta' \int_0^{2\pi} \frac{u(\theta', \phi') d\phi'}{|\mathbf{r} - \mathbf{u}(\theta', \phi')|} - \frac{1 + \lambda}{2} \int_0^\pi \sin\theta' d\theta' \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-1}{2}} d\xi \int_0^{2\pi} \frac{u(\theta', \phi') d\phi'}{|\mathbf{r} - \xi\mathbf{u}(\theta', \phi')|} \right] \right\}, \quad (4.1)$$

e o potencial para o íon situado na região de dentro da esfera dielétrica ($\beta \leq 1 - \alpha$) é dado por

$$\Psi_{\text{in}}(r, \theta) = \frac{q}{4\pi\epsilon_{\text{out}}} \left(\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda} \right) \left\{ \frac{4\pi}{r} - \frac{\lambda}{R} \left[\int_0^\pi \sin\theta' d\theta' \int_0^{2\pi} \frac{u(\theta', \phi') d\phi'}{|\mathbf{r} - \mathbf{u}(\theta', \phi')|} + \frac{1 - \lambda}{2} \int_0^\pi \sin\theta' d\theta' \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-3}{2}} d\xi \int_0^{2\pi} \frac{u(\theta', \phi') d\phi'}{|\mathbf{r} - \xi\mathbf{u}(\theta', \phi')|} \right] \right\}. \quad (4.2)$$

Esses potenciais podem ser interpretados em termos de cargas-imagem, como feito no capítulo anterior. O primeiro termo da Eq. (4.1) é referente à carga real, o segundo termo pode

ser interpretado como uma distribuição esférica superficial de cargas imagem localizada em $\mathbf{u}$, como explicado na seção 4.2, e o terceiro termo como uma distribuição volumétrica contínua de cargas imagem não uniforme ao longo de $\mathbf{b}$, entre $\mathbf{0}$ e $\mathbf{u}$, interpretada pictoricamente como uma casca não oca com uma bola de sorvete. De modo análogo, o primeiro termo da Eq. (4.2) é referente à carga real, o segundo termo pode ser interpretado como uma distribuição esférica superficial de cargas imagem localizada em $\mathbf{u}$ e o terceiro termo como uma distribuição volumétrica contínua de cargas imagem não uniforme ao longo de $\mathbf{b}$, entre $\mathbf{u}$ e ∞ , interpretada pictoricamente como uma casca de sorvete não oca, cuja ponta é arredondada e localizada em $\mathbf{u}$.

4.1.2 Potencial eletrostático com penetração

Agora temos duas seções de casca esférica, cada uma de um lado da interface esférica, como no caso do íon penetrando a interface planar. Da mesma maneira que fizemos para o caso do íon penetrando a interface planar, precisamos calcular o potencial eletrostático nas duas regiões, devido a cada uma das distribuições de cargas.

O potencial para a região de fora será devido à distribuição de carga situada na região de fora da esfera dielétrica mais o de suas cargas-imagem Eq. (4.4) e o potencial devido às cargas-imagem geradas pela carga real situada na região de dentro Eq. (4.5),

$$\Psi_{\text{out}}(r, \theta) = \Psi_{\text{cf,out}}(r, \theta) + \Psi_{\text{cd,out}}(r, \theta), \quad (4.3)$$

onde

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{cf,out}}(r, \theta) = \frac{q}{4\pi\epsilon_{\text{out}}} \left\{ \frac{2\pi}{r} + \frac{\lambda}{R} \left[\int_0^{\vartheta} \sin \theta' d\theta' \int_0^{2\pi} \frac{u(\theta', \phi') d\phi'}{|\mathbf{r} - \mathbf{u}(\theta', \phi')|} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1+\lambda}{2} \int_0^{\vartheta} \sin \theta' d\theta' \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-1}{2}} d\xi \int_0^{2\pi} \frac{u(\theta', \phi') d\phi'}{|\mathbf{r} - \xi \mathbf{u}(\theta', \phi')|} \right] \right\}, \quad (4.4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{cd,out}}(r, \theta) = \frac{q}{4\pi\epsilon_{\text{out}}} \lambda \left[\int_{\vartheta}^{\pi} \sin \theta' d\theta' \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{|\mathbf{r} - \mathbf{b}(\theta', \phi')|} \right. \\ \left. - \frac{(1+\lambda)}{2} \int_{\vartheta}^{\pi} \sin \theta' d\theta' \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-1}{2}} d\xi \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{|\mathbf{r} - \xi \mathbf{b}(\theta', \phi')|} \right], \quad (4.5) \end{aligned}$$

e $\vartheta = \arccos \left[\frac{1-\alpha^2-\beta^2}{2\alpha\beta} \right]$. Para simplificar os cálculos, completamos a seção de casca esférica real por uma casca esférica completa na Eq. (4.4) e consequentemente a descontamos na Eq. (4.5).

O potencial para a região de dentro será devido à distribuição de carga situada na região de dentro da esfera dielétrica mais o de suas cargas-imagem Eq. (4.7) e o potencial devido às cargas-imagem geradas pela carga real situada na região de fora Eq. (4.8),

$$\Psi_{\text{in}}(r, \theta) = \Psi_{\text{cd,in}}(r, \theta) + \Psi_{\text{cf,in}}(r, \theta), \quad (4.6)$$

onde

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{cd,in}}(r, \theta) = & \frac{q}{4\pi\epsilon_{\text{out}}} \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right) \left\{ \frac{2\pi}{r} - \frac{\lambda}{R} \left[\int_{\vartheta}^{\pi} \sin \theta' d\theta' \int_0^{2\pi} \frac{u(\theta', \phi') d\phi'}{|\mathbf{r} - \mathbf{u}(\theta', \phi')|} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1-\lambda}{2} \int_{\vartheta}^{\pi} \sin \theta' d\theta' \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-3}{2}} d\xi \int_0^{2\pi} \frac{u(\theta', \phi') d\phi'}{|\mathbf{r} - \mathbf{u}(\theta', \phi')/\xi|} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{cf,in}}(r, \theta) = & -\frac{q}{4\pi\epsilon_{\text{out}}} \lambda \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right) \left[\int_0^{\vartheta} \sin \theta' d\theta' \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{|\mathbf{r} - \mathbf{b}(\theta', \phi')|} \right. \\ & \left. + \frac{1-\lambda}{2} \int_0^{\vartheta} \sin \theta' d\theta' \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-3}{2}} d\xi \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{|\mathbf{r} - \mathbf{b}(\theta', \phi')/\xi|} \right]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Simplificamos os cálculos com raciocínio análogo ao explicado para o potencial da região de fora.

4.2 Energia livre eletrostática

Com os potenciais eletrostáticos em mãos, precisamos apenas substituí-los na fórmula da energia livre para calculá-la para os diferentes casos. Com o *Ansatz* de que a distribuição de carga imagem do segundo termo das Eqs. (4.1) e (4.2) é esférica, impusemos que a origem das coordenadas seria no centro da densidade superficial esférica da carga-imagem, que o raio da carga imagem seria $\tilde{a}$, que a distância do centro do íon até a interface seria $\tilde{b}$, o ângulo azimutal seria Φ e o ângulo polar Θ , de tal forma que a distância $\mathbf{u}$ é dada por

$$\mathbf{u} = \tilde{a} \sin \Theta \cos \Phi \hat{\mathbf{x}} + \tilde{a} \sin \Theta \sin \Phi \hat{\mathbf{y}} + (\tilde{b} + \tilde{a} \cos \Theta) \hat{\mathbf{z}}. \quad (4.9)$$

Após alguns cálculos encontramos a correspondência entre os dois sistemas de variáveis,

$$\tilde{a} = \frac{R\alpha}{|\alpha^2 - \beta^2|}, \quad (4.10)$$

$$\tilde{b} (\beta > \alpha) = \frac{R\beta}{|\alpha^2 - \beta^2|}, \quad (4.11)$$

$$\tilde{b}(\beta < \alpha) = -\frac{R\beta}{|\alpha^2 - \beta^2|}, \quad (4.12)$$

$$\text{sen } \Theta(\beta > \alpha) = \frac{|\alpha^2 - \beta^2| \text{sen } \theta'}{\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta \cos \theta'}, \quad (4.13)$$

$$\text{sen } \Theta(\beta < \alpha) = \frac{|\alpha^2 - \beta^2| \text{sen } \theta'}{\alpha^2 + \beta^2 - 2\alpha\beta \cos \theta'}, \quad (4.14)$$

$$\cos \Theta(\beta > \alpha) = -\frac{|\alpha^2 - \beta^2| \cos \theta' + 2\alpha\beta}{\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta \cos \theta'}, \quad (4.15)$$

$$\cos \Theta(\beta < \alpha) = -\frac{|\alpha^2 - \beta^2| \cos \theta' - 2\alpha\beta}{\alpha^2 + \beta^2 - 2\alpha\beta \cos \theta'}, \quad (4.16)$$

$$\Phi = \phi', \quad (4.17)$$

provando que a geometria da carga imagem referente ao segundo termo das Eqs. (4.1) e (4.2) é realmente esférica. Quando $\beta < \alpha$, a carga real avança para a região de β , por isso algumas equações são diferentes para esta região.

4.2.1 Energia livre eletrostática sem penetração

A energia livre eletrostática W normalizada pela auto-energia no meio externo, $w \equiv W/\frac{q^2}{2\varepsilon_{\text{out}}a}$, para o íon na região de fora da esfera dielétrica é

$$\begin{aligned} w(\beta \geq 1 + \alpha) = 1 + \frac{\Gamma^2 \lambda \alpha}{2\pi} & \left[\int_0^\pi d\theta \int_0^\pi d\Theta \frac{\text{sen } \theta \text{sen } \Theta}{j(\alpha, \beta, \Theta)} \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \Gamma \text{sen } \theta \text{sen } \Theta}{f(\Gamma, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)} \right]}{\sqrt{f(\Gamma, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)}} \right. \\ & \left. - \frac{1 + \lambda}{2} \int_0^\pi d\theta \int_0^\pi d\Theta \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-1}{2}} d\xi \frac{\text{sen } \theta \text{sen } \Theta}{j(\alpha, \beta, \Theta)} \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \Gamma \xi \text{sen } \theta \text{sen } \Theta}{f(\Gamma, \xi, \alpha, \beta, \theta, \Theta)} \right]}{\sqrt{f(\Gamma, \xi, \alpha, \beta, \theta, \Theta)}} \right], \end{aligned} \quad (4.18)$$

onde $\Gamma = |\alpha^2 - \beta^2|$, $j(\alpha, \beta, \Theta) = (\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta \cos \Theta)^{3/2}$ e

$$\begin{aligned} f(\xi_1, \xi_2, \alpha, \beta, \theta, \Theta) = & \alpha^2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + \beta^2 (\xi_1 - \xi_2)^2 \\ & + 2\alpha\beta (\xi_1 - \xi_2) (\xi_1 \cos \theta - \xi_2 \cos \Theta) - 2\alpha^2 \xi_1 \xi_2 \cos(\theta + \Theta). \end{aligned} \quad (4.19)$$

Lembrando que a variável Θ é centrada na carga imagem superficial esférica referente ao segundo termo das equações do potencial eletrostático.

Para o íon na região de dentro, devemos tomar cuidado quando $\beta < \alpha$. Com isso em

mente, a energia eletrostática normalizada $w \equiv W/\frac{q^2}{2\varepsilon_{\text{out}}a}$ para o íon na região de dentro da esfera dielétrica é

$$w(\alpha < \beta \leq 1 - \alpha) = \left(\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda} \right) \left\{ 1 - \frac{\Gamma^2 \lambda \alpha}{2\pi} \left[\int_0^\pi d\theta \int_0^\pi d\Theta \frac{\text{sen } \theta \text{ sen } \Theta}{j(\alpha, \beta, \Theta)} \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \Gamma \text{sen } \theta \text{ sen } \Theta}{f(\Gamma, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)} \right]}{\sqrt{f(\Gamma, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)}} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1 - \lambda}{2} \int_0^\pi d\theta \int_0^\pi d\Theta \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-1}{2}} d\xi \frac{\text{sen } \theta \text{ sen } \Theta}{j(\alpha, \beta, \Theta)} \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \Gamma \xi \text{sen } \theta \text{ sen } \Theta}{f(\Gamma \xi, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)} \right]}{\sqrt{f(\Gamma \xi, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)}} \right] \right\} \quad (4.20)$$

$$w(0 < \beta < \alpha) = \left(\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda} \right) \left\{ 1 - \frac{\Gamma^2 \lambda \alpha}{2\pi} \left[\int_0^\pi d\theta \int_0^\pi d\Theta \frac{\text{sen } \theta \text{ sen } \Theta}{j(\alpha, \beta, \Theta)} \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \Gamma \text{sen } \theta \text{ sen } \Theta}{g(\Gamma, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)} \right]}{\sqrt{g(\Gamma, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)}} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1 - \lambda}{2} \int_0^\pi d\theta \int_0^\pi d\Theta \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-1}{2}} d\xi \frac{\text{sen } \theta \text{ sen } \Theta}{j(\alpha, \beta, \Theta)} \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \Gamma \xi \text{sen } \theta \text{ sen } \Theta}{g(\Gamma \xi, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)} \right]}{\sqrt{g(\Gamma \xi, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)}} \right] \right\} \quad (4.21)$$

onde

$$g(\xi_1, \xi_2, \alpha, \beta, \theta, \Theta) = \alpha^2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + \beta^2 (\xi_1 + \xi_2)^2 \\ + 2\alpha\beta (\xi_1 + \xi_2) (\xi_1 \cos \theta - \xi_2 \cos \Theta) - 2\alpha^2 \xi_1 \xi_2 \cos(\theta + \Theta). \quad (4.22)$$

É importante lembrar que as integrações em θ são provenientes do cálculo da energia livre, enquanto que as integrações em θ' e consequentemente Θ são provenientes do cálculo do potencial eletrostático. Para chegarmos nestas equações utilizamos as seguintes relações

$$u(\beta > \alpha) = \frac{R}{\Gamma} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta \cos \Theta}, \quad (4.23)$$

$$\mathbf{u}(\beta > \alpha) = \frac{R}{\Gamma} [\alpha \text{sen } \Theta \cos \Phi \hat{\mathbf{x}} + \alpha \text{sen } \Theta \text{sen } \Phi \hat{\mathbf{y}} + (\beta + \alpha \cos \Theta) \hat{\mathbf{z}}], \quad (4.24)$$

$$u(\beta < \alpha) = \frac{R}{\Gamma} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 - 2\alpha\beta \cos \Theta}, \quad (4.25)$$

$$\mathbf{u}(\beta < \alpha) = \frac{R}{\Gamma} [\alpha \text{sen } \Theta \cos \Phi \hat{\mathbf{x}} + \alpha \text{sen } \Theta \text{sen } \Phi \hat{\mathbf{y}} + (-\beta + \alpha \cos \Theta) \hat{\mathbf{z}}], \quad (4.26)$$

$$b(\beta > \alpha) = R \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta \cos \theta'}, \quad (4.27)$$

$$\mathbf{b}(\beta > \alpha) = R [\alpha \text{sen } \theta' \cos \phi' \hat{\mathbf{x}} + \alpha \text{sen } \theta' \text{sen } \phi' \hat{\mathbf{y}} + (\beta + \alpha \cos \theta') \hat{\mathbf{z}}], \quad (4.28)$$

$$b(\beta < \alpha) = R \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 - 2\alpha\beta \cos \theta'}, \quad (4.29)$$

$$\mathbf{b}(\beta < \alpha) = R [\alpha \sin \theta' \cos \phi' \hat{\mathbf{x}} + \alpha \sin \theta' \sin \phi' \hat{\mathbf{y}} + (-\beta + \alpha \cos \theta') \hat{\mathbf{z}}], \quad (4.30)$$

$$r = R \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta \cos \theta}, \quad (4.31)$$

$$\mathbf{r} = R [\alpha \sin \theta \hat{\mathbf{x}} + (\beta + \alpha \cos \theta) \hat{\mathbf{z}}], \quad (4.32)$$

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\Phi}{\sqrt{A - B \cos \Phi}} = \frac{4K \left[\frac{2B}{A+B} \right]}{\sqrt{A+B}}. \quad (4.33)$$

4.2.2 Energia livre eletrostática com penetração

A energia livre eletrostática para o íon atravessando a interface, quando $\alpha < 1/2$, é dada por

$$W(1 - \alpha \leq \beta \leq 1 + \alpha) = W_{\text{out}} + W_{\text{in}}, \quad (4.34)$$

onde

$$W_{\text{out}} = \frac{q}{4} \int_0^\vartheta [\Psi_{\text{cd,out}}(a, \theta) + \Psi_{\text{cf,out}}(a, \theta)] \sin \theta d\theta = W_{\text{cd,out}} + W_{\text{cf,out}}, \quad (4.35)$$

$$W_{\text{in}} = \frac{q}{4} \int_\vartheta^\pi [\Psi_{\text{cd,in}}(a, \theta) + \Psi_{\text{cf,in}}(a, \theta)] \sin \theta d\theta = W_{\text{cd,in}} + W_{\text{cf,in}}. \quad (4.36)$$

A partir dos potenciais eletrostáticos e das equações podemos obter cada contribuição da energia W normalizada pela auto-energia no meio externo, $w \equiv W / \frac{q^2}{2\varepsilon_{\text{out}}a}$,

$$w_{\text{cd,out}} = \frac{\lambda}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^\vartheta d\theta \int_\vartheta^\pi d\theta' \sin \theta \sin \theta' \frac{K \left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta')} \right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}} \right. \\ \left. - \frac{\alpha(1 + \lambda)}{2} \int_0^\vartheta d\theta \int_\vartheta^\pi d\theta' \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-1}{2}} d\xi \sin \theta \sin \theta' \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \xi \sin \theta \sin \theta'}{f(1, \xi, \alpha, \beta, \theta, \theta')} \right]}{\sqrt{f(1, \xi, \alpha, \beta, \theta, \theta')}} \right\}, \quad (4.37)$$

$$w_{\text{cf,out}} = \frac{(\alpha + \beta)^2 - 1}{4\alpha\beta} \\ + \frac{\Gamma^2 \lambda \alpha}{2\pi} \left[\int_0^\vartheta d\theta \int_{\Theta_m}^\pi d\Theta \frac{\sin \theta \sin \Theta}{j(\alpha, \beta, \Theta)} \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \Gamma \sin \theta \sin \Theta}{f(\Gamma, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)} \right]}{\sqrt{f(\Gamma, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)}} \right. \\ \left. - \frac{1 + \lambda}{2} \int_0^\vartheta d\theta \int_{\Theta_m}^\pi d\Theta \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-1}{2}} d\xi \frac{\sin \theta \sin \Theta}{j(\alpha, \beta, \Theta)} \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \Gamma \xi \sin \theta \sin \Theta}{f(\Gamma, \xi, \alpha, \beta, \theta, \Theta)} \right]}{\sqrt{f(\Gamma, \xi, \alpha, \beta, \theta, \Theta)}} \right], \quad (4.38)$$

$$w_{\text{cd,in}} = \left(\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda} \right) \left\{ \frac{1 - (\alpha - \beta)^2}{4\alpha\beta} \right.$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\Gamma^2 \lambda \alpha}{2\pi} \left[\int_{\vartheta}^{\pi} d\theta \int_0^{\Theta_m} d\Theta \frac{\sin \theta \sin \Theta}{j(\alpha, \beta, \Theta)} \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \Gamma \sin \theta \sin \Theta}{f(\Gamma, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)} \right]}{\sqrt{f(\Gamma, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)}} \right. \\
& \left. + \frac{1-\lambda}{2} \int_{\vartheta}^{\pi} d\theta \int_0^{\Theta_m} d\Theta \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-1}{2}} d\xi \frac{\sin \theta \sin \Theta}{j(\alpha, \beta, \Theta)} \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \Gamma \xi \sin \theta \sin \Theta}{f(\Gamma \xi, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)} \right]}{\sqrt{f(\Gamma \xi, 1, \alpha, \beta, \theta, \Theta)}} \right] \Bigg\}, \quad (4.39)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
w_{\text{cf},\text{in}} = & - \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right) \frac{\lambda}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{\vartheta}^{\pi} d\theta \int_0^{\vartheta} d\theta' \sin \theta \sin \theta' \frac{K \left[\frac{2 \sin \theta \sin \theta'}{1 - \cos(\theta + \theta')} \right]}{\sqrt{1 - \cos(\theta + \theta')}} \right. \\
& \left. + \frac{\alpha(1-\lambda)}{2} \int_{\vartheta}^{\pi} d\theta \int_0^{\vartheta} d\theta' \int_0^1 \xi^{\frac{\lambda-1}{2}} d\xi \sin \theta \sin \theta' \frac{K \left[\frac{4\alpha^2 \xi \sin \theta \sin \theta'}{f(\xi, 1, \alpha, \beta, \theta, \theta')} \right]}{\sqrt{f(\xi, 1, \alpha, \beta, \theta, \theta')}} \right\}, \quad (4.40)
\end{aligned}$$

onde $\vartheta = \arccos \left[\frac{1-\alpha^2-\beta^2}{2\alpha\beta} \right]$ e $\Theta_m = \arccos \left[\frac{(\alpha^2-\beta^2)^2-\alpha^2-\beta^2}{2\alpha\beta} \right]$ são os ângulos que limitam as cargas em cada região. Para obtermos esses resultados utilizamos as Eqs. (4.23–4.33).

Se o íon tivesse raio $\alpha > 1/2$, à medida que ele fosse atravessando a esfera dielétrica, avançaria com a carga na região de β negativo. Desta forma teríamos que separar $w_{\text{cd},\text{in}}$ em outras duas partes, uma dada pela Eq. (4.39) para $\beta > \alpha$ e outra semelhante a Eq. (4.39), mas com $g(\xi_1, \xi_2, \alpha, \beta, \theta, \Theta)$ no lugar de $f(\xi_1, \xi_2, \alpha, \beta, \theta, \Theta)$ e $j(\alpha, -\beta, \Theta)$ no lugar de $j(\alpha, \beta, \Theta)$.

4.3 Perfil da energia livre eletrostática

Montamos um gráfico, Fig. 4.2, para comparar os perfis de energia livre dos três casos distintos que trabalhamos, o caso da interface planar, o da interface esférica com íon pontual e com íon de raio a finito. Para isso fizemos a mudança de variáveis $\eta = \frac{\beta-1}{\alpha}$, como no capítulo anterior.

Pudemos observar que as energias livres do caso esférico com íon pontual e com íon de raio a finito são numericamente iguais quando não há penetração. Esse resultado é inesperado e acreditamos que ele seja proveniente de uma forma da lei de Gauss que não é óbvia, dado que a densidade das cargas-imagem na esfera imagem não é homogênea. Também pode ser observado que o perfil para penetração iônica calculado por extrapolação dá um limite inferior ao perfil exato e que, quanto menor o raio do íon, menor a diferença absoluta entre eles, como esperado. Além disso, notamos o desaparecimento do poço de energia próximo a $\eta = 1$, para o perfil exato, indicando que o surgimento do poço no perfil extrapolado

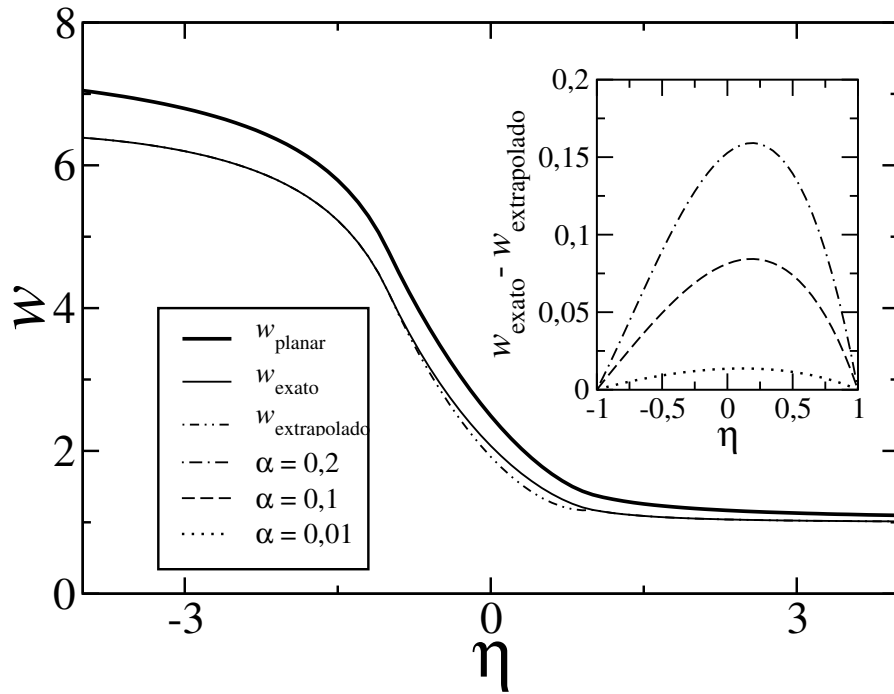


Figura 4.2: Comparação dos perfis de energia livre para as interfaces planar (w_{planar}) e esférica com íon pontual ($w_{\text{extrapolado}}$) e com íon de tamanho finito (w_{exato}), incluindo a região de penetração iônica ($|\eta| < 1$), para $\varepsilon_1 = 78$ e $\varepsilon_2 = 10$. Gráfico principal: comparação do perfil planar com o perfil esférico, com $\alpha = 0,2$, para o caso do íon pontual e para o caso do íon de raio finito. Gráfico menor: diferença absoluta entre os perfis esféricos de íon pontual e de raio finito para diferentes valores de α na região de penetração iônica ($|\eta| < 1$).

é apenas um resultado espúrio, consequência da extrapolação com o caso planar.

Capítulo 5

Considerações finais

Nesta dissertação de mestrado revisitamos o cálculo da energia livre eletrostática de um íon esférico de raio finito e densidade de carga homogênea não-polarizável, cujo interior foi modelado utilizando a aproximação de dielétrico misto, sendo transferido através de uma interface dielétrica planar entre dois fluidos imiscíveis. No entanto, como o interior do íon é modelado como um dielétrico, o classificamos como semi-polarizável. Para o caso de não penetração iônica, nossos resultados recaem na energia livre eletrostática de um íon modelado como pontual. Demonstramos que resultados obtidos anteriormente na literatura [60], para o mesmo modelo, estão incompletos levando a um resultado que subestima a energia livre eletrostática principalmente na região de penetração iônica na interface dielétrica. Concluimos que a discrepância se deve à: (a) omissão da energia livre eletrostática da região interior do íon para a situação do íon presente inteiramente em um dos meios dielétricos; (b) utilização equivocada dos potenciais eletrostáticos do íon inteiramente em um meio para a situação do íon atravessando a interface dielétrica. Para o caso particular de $\varepsilon_1 = 78$ e $\varepsilon_2 = 1$, a energia livre para o íon modelado como um dielétrico misto é subestimada aproximadamente 6 vezes. Já para o íon modelado como uma cavidade de vácuo (íon não-polarizável), apesar de não termos resultados numéricos para este caso, estimamos que os resultados de KU chegam a subestimar a energia livre, provavelmente, por uma ordem de magnitude. Embora os resultados de KU estejam incorretos para um íon modelado como uma cavidade dielétrica (ou de vácuo), seus resultados para o centro iônico localizado exatamente na interface plana coincidem com o resultado exato obtido para um íon perfeitamente polarizável [52–54]. Esta diferença de energia está associada, portanto, às distintas formas de modelar o íon, como pode ser visto na Fig. 5.1. Enquanto as cargas

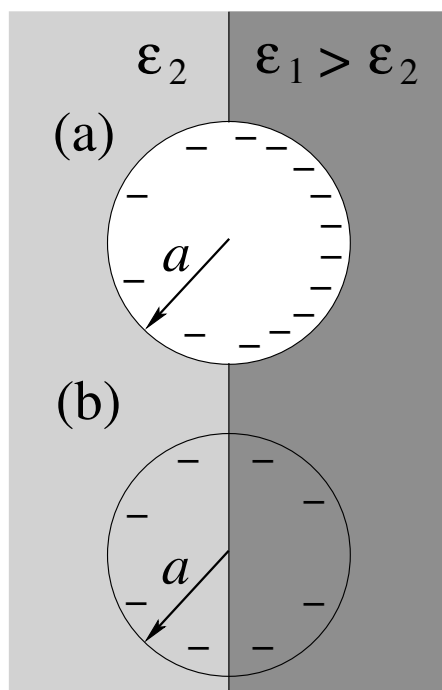


Figura 5.1: Íon polarizável e semi-polarizável de raio finito a , cujo centro está localizado exatamente sobre uma interface dielétrica plana. (a) Íon polarizável: as cargas superficiais do íon são redistribuídas de forma a se concentrar na região de maior constante dielétrica $\epsilon_1 > \epsilon_2$; (b) Íon semi-polarizável: as cargas superficiais permanecem fixas, mas o dielétrico interno é polarizável. Um íon não-polarizável teria carga superficial fixa, mas consistindo de uma cavidade de vácuo.

de um íon polarizável são redistribuídas em sua superfície, de tal forma que mais cargas permanecem no meio com constante dielétrica maior, num íon semi-polarizável (cavidade dielétrica) ou não-polarizável (cavidade de vácuo) elas permanecem fixas, causando um grande custo energético devido à região exposta ao meio de menor constante dielétrica.

É importante ressaltar que existem alguns trabalhos que, ao estudarem o comportamento de íons próximos a interfaces dielétricas, utilizaram os resultados de KU para:

- interpretar fisicamente a concentração de eosina B (E) em duas formas deprotonadas (EH^- e E^{2-}) na interface água-vapor em termos da energia de solvatação [83];
- comparar com resultados experimentais do potencial eletrostático da transferência de íons através de um filme fino de 3-metil-pentano em uma superfície de platina [84];

- calcular a energia livre de transferência de diferentes cátions em solução na presença de partículas de sílica para comparar qualitativamente com resultados experimentais da concentração de cátions na interface água-sílica [85];
- comparar qualitativamente com os resultados experimentais do comportamento de alguns íons alcalinos suspensos em uma solução aquosa contendo sílica, próximos a interface solução-ar, utilizando refletividade de raios-x provenientes de fonte síncrotron [86];
- incluir efeitos de contraste dielétrico em um modelo teórico da atração molecular hidrofóbica de íons, para comparar com resultados de simulação de dinâmica molecular [87];
- incluir efeitos de contraste dielétrico em interfaces líquido-líquido em um modelo teórico quantitativo do cálculo de tensão superficial e potencial de contato para soluções eletrolíticas [88];
- incluir efeitos de carga imagem no modelo teórico da Ref. [89] — que calcula a energia livre de íons em solução próximos a uma interface dielétrica, levando em conta a polarizabilidade iônica através do potencial de dispersão.

Neste sentido, os resultados por nós apresentados podem modificar as observações e conclusões dos trabalhos acima mencionados, já que, por exemplo, para um íon fluoreto hidratado, KU subestimam a energia livre em $\approx 15 k_B T$.

Revisitamos o cálculo da energia livre eletrostática de íons pontuais próximos a uma interface dielétrica esférica. Como a auto-energia de um íon pontual diverge, consideramos o íon com um raio finito apenas para o cálculo desta, inserindo artificialmente um raio iônico nos cálculos. Para a situação em que este raio tende a zero, ou seja, o raio iônico é muito pequeno em relação ao da esfera dielétrica, o íon não percebe a curvatura da interface e recaímos na energia livre eletrostática do caso planar. Pudemos concluir também que a energia livre eletrostática do caso esférico é sempre inferior à do caso planar e provamos matematicamente que o alcance da interação do íon com a interface esférica é menor por ser do tipo monopolo elétrico-dipolo elétrico induzido, enquanto que para o caso planar a interação é típica de monopolos elétricos.

Para removermos a divergência da auto-energia do íon pontual de forma não artificial, obtivemos ineditamente a energia livre eletrostática de um íon de raio finito próximo a

uma interface dielétrica esférica. Como principal resultado concluímos que as energias livres eletrostáticas do íon pontual e do íon de raio finito são numericamente iguais fora da região de penetração, situação mais óbvia para o caso planar, mas inesperada para o caso esférico.

É claro que tratar uma solução eletrolítica aquosa — que é um fluido complexo contendo íons dissolvidos em água, que representa um solvente polar — como um meio dielétrico homogêneo é uma aproximação macroscópica. Esta aproximação é chamada de teoria dielétrica contínua [74, 80, 90, 91] e deixa a desejar principalmente na região da interface dielétrica, que é considerada homogênea. A água, por si só, por estabelecer pontes de hidrogênio, já representa um problema teórico de grande desafio [92–97]. Poderíamos considerar uma mudança gradual da constante dielétrica na interface como modelado nas Refs. [98–101] e utilizado para analisar medidas experimentais de microscopia de força atômica para interfaces líquido-sólido [102, 103], líquido-líquido [103] e líquido-ar [103, 104]. No entanto, isto aumentaria extremamente o nível de dificuldade dos cálculos, o que não é do interesse atual deste trabalho. Apesar de existirem outros métodos para levar em conta a propriedade microscópica das soluções, como cálculos *ab initio* quânticos e de dinâmica molecular clássica, estes ainda apresentam um grau de dificuldade muito elevado para o estudo de sistemas com interfaces dielétricas. Além disso, a teoria dielétrica contínua proporciona um entendimento qualitativo para o estudo teórico de suspensões coloidais, sendo ainda muito utilizada também para comparação com os cálculos quânticos e simulações clássicas mencionados acima.

Os resultados encontrados nesta dissertação constituem uma etapa inicial para se obter propriedades termodinâmicas de uma solução eletrolítica na presença de interfaces dielétricas, bem como no estudo de suspensões coloidais de agregados hidrofóbicos. A partir da EPB modificada incluindo a energia obtida neste trabalho, conforme descrito sucintamente no apêndice A, podem-se calcular diversas grandezas passíveis de comparação com dados experimentais, pelo menos de forma qualitativa. Esta aplicação fica como sugestão para próximos trabalhos.

Apêndice A

Equação de Poisson–Boltzmann modificada

Neste apêndice apresentamos de forma breve como os resultados finais obtidos nesta tese de mestrado poderiam ser utilizados para o cálculo de algumas propriedades termodinâmicas que podem, em princípio, ser medidas experimentalmente em sistemas contendo microíons livres na presença de interfaces dielétricas entre fluidos imiscíveis.

A energia livre eletrostática W de um íon é crucial, por exemplo, para a incorporação de efeitos de contraste dielétrico no cálculo da distribuição de microíons nas proximidades de uma interface dielétrica planar — que pode ser carregada (contendo cargas livres adsorvidas) ou neutra (contendo apenas cargas induzidas pelos próprios íons) — através da equação de Poisson–Boltzmann (EPB) modificada. A EPB [11, capítulo 12], [36], [37, seção 3.1.C], [38, seções 5.5 e 7.5], [39, seções 7.4 e 8.3] descreve os perfis de densidade iônica $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ e o potencial eletrostático médio $\Psi(\mathbf{r})$ de um sistema coulombiano na aproximação de campo médio, podendo ser aplicada para descrever, por exemplo, um eletrólito na presença de superfícies carregadas ou uma suspensão coloidal iônica, em que as partículas coloidais possuem uma densidade de carga superficial.

Por exemplo, no caso de microíons monovalentes de carga q nas proximidades de uma interface dielétrica planar neutra, a sua concentração local de carga $\rho(z)$ a uma distância z da interface é dada por

$$\rho(z) = \rho_+(z) - \rho_-(z), \quad \rho_{\pm}(z) = qn_{\pm}^0 \exp[\mp\beta q\Psi(z) - \beta V_{\pm}(z)], \quad (\text{A.1})$$

onde $\beta \equiv 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e $n_{\pm}^0$ são concentrações locais de referência para cátions e ânions no zero de potencial estabelecido em $z \rightarrow \infty$, isto é, $\Psi(z \rightarrow \infty) = 0$. Por exemplo, no caso de uma interface dielétrica plana localizada em $z = 0$ em contato com um reservatório salino monovalente de concentração n_s , temos $n_+^0 = n_-^0 = n_s$. Como as expressões de W obtidas nesta dissertação dependem do raio iônico (hidratado) a , é possível considerar um modelo no qual cátions e ânions possuem raios distintos $a_{\pm}$, levando à definição das energias $W_{\pm}$. As energias $V_{\pm}$ que aparecem nos fatores de Boltzmann (A.1) são obtidas subtraindo-se de $W_{\pm}$ as energias de solvatação associadas ao meio dielétrico no qual o reservatório de sal está localizado — nas condições acima, $\Psi(z \rightarrow \infty) = 0$, seria o meio de constante dielétrica $\varepsilon(z \rightarrow \infty) = \varepsilon_1$,

$$V_{\pm}(z) \equiv W_{\pm}(z) - \frac{q^2}{2\varepsilon_1 a_{\pm}}, \quad (\text{A.2})$$

o que nos fornece $V_{\pm}(z \rightarrow \infty) = 0$, por definição.

Por outro lado, a concentração local de carga livre $\rho(z)$ e o potencial eletrostático médio $\Psi(z)$ satisfazem à equação de Poisson unidimensional generalizada para um meio dielétrico linear e isotrópico de constante dielétrica local $\varepsilon(z)$,

$$\frac{d}{dz} \left[\varepsilon(z) \frac{d}{dz} \Psi(z) \right] = -4\pi \rho(z) \quad \rightarrow \quad \Psi''(z) = -\frac{4\pi \rho(z)}{\varepsilon(z)} - \frac{\Psi'(z) \varepsilon'(z)}{\varepsilon(z)}, \quad (\text{A.3})$$

onde $(')$ representa, como usual, derivação em relação ao argumento. O segundo termo do membro direito de (A.3) está associado às condições de contorno. A substituição de (A.1) em (A.3) fornece a EPB modificada,

$$\Psi''(z) = -\frac{4\pi}{\varepsilon(z)} \left\{ qn_+^0 \exp[-\beta q \Psi(z) - \beta V_+(z)] - qn_-^0 \exp[\beta q \Psi(z) - \beta V_-(z)] \right\} - \frac{\Psi'(z) \varepsilon'(z)}{\varepsilon(z)}, \quad (\text{A.4})$$

que é resolvida utilizando as condições de contorno do problema, fornecendo o potencial eletrostático médio $\Psi(z)$ e os perfis de densidade de carga de cátions e ânions $\rho_{\pm}(z)$. A partir desta solução, podemos obter o excesso de carga (por unidade de área) em cada região,

$$\sigma(z < 0) \equiv \int_{-\infty}^0 dz [\rho_+(z) - \rho_-(z)], \quad (\text{A.5})$$

$$\sigma(z > 0) \equiv \int_0^{\infty} dz [\rho_+(z) - \rho_-(z)], \quad (\text{A.6})$$

e a diferença de potencial de superfície (potencial de contato),

$$\Delta\Psi \equiv \Psi(z = \infty) - \Psi(z = -\infty). \quad (\text{A.7})$$

A EPB modificada considerando apenas variação de $\varepsilon(z)$, mas sem a inclusão das contribuições devido às auto-energias dos íons e cargas imagem, $V_{\pm}(z)$, foi investigada por Verwey & Niessen [105]. Neste trabalho — que ignora qualquer efeito do tamanho finito dos íons — são obtidas relações entre o potencial de contato e a partição de um eletrólito entre dois líquidos imiscíveis com diferentes constantes dielétricas. Uma das fases contém um excesso de cátions, enquanto a outra um igual excesso de ânions, a fim de preservar a neutralidade global de carga do sistema.

A fim de calcular outras propriedades termodinâmicas do sistema, é necessário obter o potencial termodinâmico apropriado que o descreve. No caso em questão, deve-se considerar o potencial grande canônico $\Omega[\rho_{\pm}(z)]$ por unidade de área, obtido pela minimização funcional, em relação aos perfis de densidade iônicas não-otimizados $\varrho_{\pm}(z)$, do funcional grande canônico

$$\frac{1}{A}\Omega[\varrho_{\pm}(z)] = k_B T \sum_{\alpha=\pm} \int_{-\infty}^{\infty} \varrho_{\alpha}(z) dz \left[\ln \frac{\varrho_{\alpha}(z)}{qn_{\pm}^0} - 1 + \frac{V_{\alpha}(z)}{k_B T} + \frac{\alpha q}{2k_B T} \Psi(z, [\varrho_{\pm}(z)]) \right], \quad (\text{A.8})$$

onde o potencial eletrostático não-otimizado $\Psi(z, [\varrho_{\pm}(z)])$ é dado pela equação de Poisson substituindo $\rho_{\pm}(z)$ por $\varrho_{\pm}(z)$ e $n_{\pm}^0$ são concentrações locais de referência. As densidades otimizadas de cátions e ânions $\rho_{\pm}(z)$ correspondem às soluções das equações de Euler–Lagrange associadas à minimização do funcional grande canônico $\Omega[\varrho_{\pm}(z)]$,

$$\Omega[\rho_{\pm}(z)] = \min_{\varrho_{\pm}(z)} \Omega[\varrho_{\pm}(z)] \quad \rightarrow \quad \left. \frac{\delta \Omega[\varrho_{\pm}(z)]}{\delta \varrho_{\pm}(z)} \right|_{\varrho_{\pm}(z)=\rho_{\pm}(z)} = 0, \quad (\text{A.9})$$

sendo definidas pelos fatores de Boltzmann (A.1).

O excesso de tensão superficial $\Delta\gamma$ pode, então, ser calculado através de

$$\Delta\gamma \equiv \frac{1}{A} \{ \Omega[\rho_{\pm}(z)] - \Omega[n_{\pm}^0] \}. \quad (\text{A.10})$$

Mais detalhes e exemplos concretos de resultados obtidos com este formalismo podem ser encontrados, por exemplo, nas Refs. [18, 19], que utilizaram energias de solvatação $V_{\pm}(z)$ contendo apenas as contribuições das energias de Born [72], isto é, ignorando a contribuição

das cargas imagem induzidas na interface dielétrica.

Levin e colaboradores formularam um modelo análogo [52–54] em que o potencial de força média que define os fatores de Boltzmann é aproximado por três contribuições: solvatação iônica, polarização iônica e cavitação. A energia livre eletrostática obtida nesta dissertação de mestrado corresponde às duas primeiras contribuições consideradas por Levin para o caso de íons não-polarizáveis no limite de diluição infinita. Em particular, Levin *et al.* mostraram que a inclusão da polarizabilidade iônica é um ingrediente essencial no modelo, pois leva ao acúmulo de ânions caotrópicos (de maior tamanho e polarizabilidade) na interface água-ar, como pode ser visto nos perfis de densidade iônica da Fig. 1.9. Estes perfis são obtidos resolvendo-se a EPB modificada com a aproximação do potencial de força média descrita acima. Além de perfis de densidade iônica, podem ser calculados o excesso iônico adsorvido na interface por unidade de área, a tensão superficial e o potencial de contato [52–54]. Aparentemente estes trabalhos conseguiram desvendar o antigo desafio teórico representado pela série de Hofmeister [55–57].

Apêndice B

Cargas na superfície de uma cavidade esférica

Para a determinação da energia eletrostática de íons próximos a uma interface dielétrica plana, modelamos os íons como esferas dielétricas cuja constante dielétrica interna é igual a do meio em que elas estão inseridas. Essa aproximação drástica, que chamamos de aproximação de dielétrico misto quando há penetração na interface, é uma idealização que foi adotada para permitir cálculos analíticos exatos. Apenas para ilustrar a complexidade do problema ao se remover esta restrição, neste apêndice vamos considerar um íon modelado por uma cavidade esférica oca carregada em sua superfície, cuja carga livre superficial é não polarizável, imerso inicialmente em um meio dielétrico infinito e depois na presença de uma interface dielétrica adicional. No primeiro caso, só há uma interface esférica associada com a superfície iônica, enquanto no segundo caso teremos duas interfaces dielétricas.

B.1 Descrição do sistema na ausência de interface dielétrica adicional

O sistema consiste de uma cavidade esférica, de raio a , preenchida com vácuo de constante dielétrica ε_0 , formada em um meio dielétrico linear e isotrópico com constante dielétrica ε_1 . Na superfície da cavidade esférica é estabelecida uma densidade superficial de cargas livre fixa, $\sigma = q/4\pi a^2$, não polarizável. O sistema está esquematizado na Fig. B.1.

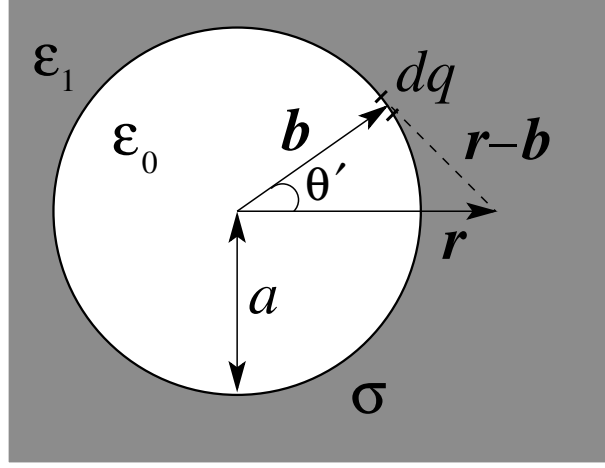


Figura B.1: Representação bidimensional de um íon esférico descrito como uma cavidade de constante dielétrica ϵ_0 e raio a com uma densidade de carga livre superficial $\sigma = q/4\pi a^2$, formada em um meio linear e isotrópico caracterizado pela constante dielétrica ϵ_1 . A carga infinitesimal $dq = \sigma dS$ está localizada na posição $\mathbf{b} = a\hat{\mathbf{b}}$ (medida em relação ao centro do íon), $dS = a^2 d\phi' d(\cos \theta')$, ϕ' é o ângulo azimutal e θ' é o ângulo polar entre $\mathbf{r}$ e $\mathbf{b}$.

B.1.1 Potencial eletrostático

O potencial eletrostático gerado por uma carga infinitesimal $dq = \sigma dS$ localizada na superfície da cavidade em $\mathbf{b} = a\hat{\mathbf{b}}$, é dado pelas Eqs. (3.21) e (3.30),

$$d\Psi(r \leq a, \theta') \equiv d\Psi_{<}(r, \theta') = \frac{\sigma dS}{\epsilon_1} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{l+1+l\epsilon} \frac{r^l}{a^{l+1}} P_l(\cos \theta'), \quad (\text{B.1})$$

$$d\Psi(r \geq a, \theta') \equiv d\Psi_{>}(r, \theta') = \frac{\sigma dS}{\epsilon_1} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{l+1+l\epsilon} \frac{a^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta'), \quad (\text{B.2})$$

onde $\epsilon = \epsilon_0/\epsilon_1$, que pode ser reescrito como Eqs. (3.24) e (3.33),

$$d\Psi_{<}(r, \theta') = \frac{\sigma dS}{\epsilon_1} \left[\frac{2}{1+\epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r} - a\hat{\mathbf{b}}|} - \frac{1-\epsilon}{(1+\epsilon)^2} \frac{1}{a} \int_a^{\infty} \frac{(a/\xi)^{1/(1+\epsilon)}}{|\mathbf{r} - \xi\hat{\mathbf{b}}|} d\xi \right], \quad (\text{B.3})$$

$$d\Psi_{>}(r, \theta') = \frac{\sigma dS}{\epsilon_1} \left[\frac{2}{1+\epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r} - a\hat{\mathbf{b}}|} - \frac{1-\epsilon}{(1+\epsilon)^2} \frac{1}{a} \int_0^a \frac{(a/\xi)^{\epsilon/(1+\epsilon)}}{|\mathbf{r} - \xi\hat{\mathbf{b}}|} d\xi \right]. \quad (\text{B.4})$$

O potencial eletrostático dado pelas Eqs. (B.3) e (B.4) pode ser interpretado como sendo gerado por uma carga puntiforme localizada na mesma posição da carga real, mas corri-

gida por um fator $\frac{2}{1+\epsilon}$ e uma linha de carga imagem na direção de $\mathbf{b}$ (ângulo θ'). Para o potencial na região externa, esta distribuição contínua de cargas estaria localizada no interior da esfera, na linha de $\mathbf{r}' = 0$ até $\mathbf{r}' = a\hat{\mathbf{b}}$, ou seja, do centro da cavidade até a carga real, enquanto para o potencial na região interna, esta distribuição contínua de cargas estaria localizada fora da esfera, na direção de $\hat{\mathbf{b}}$, de $r' = a$ até $r' \rightarrow \infty$. As distribuições contínuas equivalentes de cargas imagens estariam localizadas, portanto, sempre na região complementar àquela em que desejamos determinar o potencial eletrostático.

Para analisarmos o caso de uma distribuição superficial uniforme de cargas livres na superfície da cavidade, integramos no ângulo sólido o resultado para o potencial gerado por uma carga infinitesimal dq localizada em $\mathbf{b}$, Eqs. (B.3) e (B.4), obtendo

$$\begin{aligned}\Psi(r \leq a) &= \int d\Psi_{<}(r, \theta') \\ &= \frac{2\pi a^2 \sigma}{\epsilon_1} \left\{ \frac{2}{1+\epsilon} \int_{-1}^1 \frac{d(\cos \theta')}{|\mathbf{r} - a\hat{\mathbf{b}}|} - \frac{1-\epsilon}{(1+\epsilon)^2} \frac{1}{a} \int_a^\infty \left(\frac{a}{\xi}\right)^{\frac{1}{1+\epsilon}} d\xi \int_{-1}^1 \frac{d(\cos \theta')}{|\mathbf{r} - \xi\hat{\mathbf{b}}|} \right\} \\ &= \frac{q}{a\epsilon_1},\end{aligned}\tag{B.5}$$

$$\begin{aligned}\Psi(r \geq a) &= \int d\Psi_{>}(r, \theta') \\ &= \frac{2\pi a^2 \sigma}{\epsilon_1} \left\{ \frac{2}{1+\epsilon} \int_{-1}^1 \frac{d(\cos \theta')}{|\mathbf{r} - a\hat{\mathbf{b}}|} - \frac{1-\epsilon}{(1+\epsilon)^2} \frac{1}{a} \int_0^a \left(\frac{a}{\xi}\right)^{\frac{\epsilon}{1+\epsilon}} d\xi \int_{-1}^1 \frac{d(\cos \theta')}{|\mathbf{r} - \xi\hat{\mathbf{b}}|} \right\} \\ &= \frac{q}{r\epsilon_1},\end{aligned}\tag{B.6}$$

onde $\epsilon = \epsilon_0/\epsilon_1$ e utilizamos as integrações angulares

$$\begin{aligned}\int_{-1}^1 \frac{d(\cos \theta')}{|\mathbf{r} - \xi\hat{\mathbf{b}}|} &= \int_{-1}^1 \frac{d(\cos \theta')}{\sqrt{r^2 + \xi^2 - 2r\xi \cos \theta'}} \\ &= \frac{1}{\xi r} (|r + \xi| - |r - \xi|) = \begin{cases} 2/\xi, & \text{para } r \leq \xi, \\ 2/r, & \text{para } r \geq \xi. \end{cases}\end{aligned}\tag{B.7}$$

Portanto, o potencial eletrostático de um íon esférico carregado uniformemente em sua superfície, com constante dielétrica interna diferente da do meio em que está inserido, é exatamente igual ao potencial do mesmo íon com constante dielétrica igual à do meio externo. Esse resultado é trivial, pois a distribuição de cargas imagem é esfericamente simétrica e para a simetria esférica o teorema de Gauss fornece um resultado simples.

Desta forma, a energia eletrostática do sistema é simplesmente a auto-energia de uma

casca esférica de raio a carregada uniformemente com carga total q em um meio dielétrico linear, isotrópico e homogêneo de constante dielétrica externa ε_1 ,

$$W_1^{\text{auto}} = \frac{q^2}{2\varepsilon_1 a}, \quad (\text{B.8})$$

não importa qual seja a constante dielétrica de seu interior.

B.2 Descrição do sistema na presença de interface dielétrica adicional

Até aqui encontramos a energia de um íon esférico carregado uniformemente na superfície, com constante dielétrica interna diferente da do meio em que está inserido, porém sem a presença de outra interface dielétrica. Ao inserir uma interface dielétrica plana, teríamos duas interfaces dielétricas gerando cargas imagem. A carga imagem de uma interface geraria outra carga imagem na segunda interface e vice versa, de tal forma que teríamos infinitas cargas imagem no sistema, tornando o seu estudo não-trivial. Este problema é análogo às infinitas imagens produzidas por dois espelhos, sendo um plano e o outro esférico.

Para calcularmos a energia eletrostática associada a tal problema, teríamos que resolver as equações diferenciais para o potencial eletrostático nas três regiões diferentes. As soluções dessas equações, que exibem simetria axial, são bem conhecidas em termos dos polinômios de Legendre. No entanto, é necessário encontrar os coeficientes que os multiplicam utilizando as condições de contorno do problema. A resolução deste problema se torna bastante trabalhosa, como pode ser visto para um caso mais geral no trabalho de Danov *et al.* [25] e Buff e Goel [63], cuja solução é dada em termos dos harmônicos esféricos. Eles analisam uma distribuição arbitrária de cargas dentro de uma cavidade e depois simplificam o cálculo para um monopolo dentro da cavidade. Os resultados finais, no entanto, não se reduzem a uma forma fechada. Em outro trabalho, Buff, Goel e Clay [64] encontram uma fórmula aproximada para este sistema (Eqs. 3.16 a 3.23a de [64]), quando o íon é uma cavidade dielétrica (cd) de constante dielétrica ε_0 e está em contato (não há penetração do íon) com a interface dielétrica plana,

$$w_{\text{cd}}(\eta = 1) \equiv \frac{W_{\text{cd}}(\eta = 1)}{W_1^{\text{auto}}} = 1 - \frac{\lambda}{\lambda_1} + \frac{\lambda}{\ln(1 + \lambda_1)}, \quad (\text{B.9})$$

$$w_{\text{cd}}(\eta = -1) \equiv \frac{W_{\text{cd}}(\eta = -1)}{W_1^{\text{auto}}} = \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right) \left[1 - \frac{\lambda}{\lambda_2} - \frac{\lambda}{\ln(1-\lambda_2)} \right], \quad (\text{B.10})$$

onde

$$\lambda_j = \lambda \frac{\kappa_j - 1}{\kappa_j + 1} \left[4 - \frac{2^{2/(\kappa_j+1)}}{\kappa_j + 1} 3B\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{\kappa_j + 1}, 0\right) \right], \quad j = 1, 2, \quad (\text{B.11})$$

η é a distância do centro do íon até a superfície dielétrica planar normalizada ao raio da esfera a (quando o íon está na região I, $\eta = 1$ e quando o íon está na região II, $\eta = -1$), $\lambda = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$, $W_1^{\text{auto}} = q^2/(2\varepsilon_1 a)$, $\kappa_j = \varepsilon_0/\varepsilon_j$, $j = 1, 2$ e $B(z, p, q) \equiv \int_0^z dt t^{p-1} (1-t)^{q-1}$ é a função beta incompleta [77, fórmula 8.391, p.910], [78, fórmula 6.6.1, p.263]. Quando $\varepsilon_0 = 1$, temos o caso de uma cavidade de vácuo (cv), íon não-polarizável. Resultados numéricos tanto para a forma exata (calculada numericamente) quanto para a forma aproximada são apresentados em uma tabela (Tabela 1, pg. 172, de [64]), mostrando que os valores aproximados são bem próximos aos exatos.

Um outro limite interessante é o da esfera condutora (ec), íon completamente polarizável. Este estudo também já foi realizado [53, 65]. No caso do íon em contato com a interface, as fórmulas se reduzem a

$$w_{\text{ec}}(\eta = 1) \equiv \frac{W_{\text{ec}}(\eta = 1)}{W_1^{\text{auto}}} = \frac{\lambda}{\ln(1+\lambda)}, \quad (\text{B.12})$$

$$w_{\text{ec}}(\eta = -1) \equiv \frac{W_{\text{ec}}(\eta = -1)}{W_1^{\text{auto}}} = -\left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right) \frac{\lambda}{\ln(1-\lambda)}. \quad (\text{B.13})$$

Através desses cálculos podemos constatar que a correção para considerarmos o íon como uma cavidade (com constante dielétrica igual a do vácuo) ao invés de um meio dielétrico com constante dielétrica igual a do meio em que está inserido, para o caso em que o íon está em contato com a interface dielétrica plana, não vai além de 5%, como pode ser visto na tabela B.1. Os cálculos foram feitos para o pior caso de uma cavidade com constante dielétrica igual a do vácuo, inserido em um meio com constante dielétrica igual a da água e em contato com a interface plana que separa a água de outro meio de constante dielétrica igual a ε_2 . O mesmo cálculo é repetido considerando-se a esfera condutora.

Observando a tabela B.1 podemos constatar que o nosso modelo fornece um limite inferior para a energia eletrostática do caso de um íon não-polarizável modelado como uma cavidade de vácuo e um limite superior para o caso de um íon completamente polarizável modelado como uma esfera metálica. Esses limites não diferem entre si mais do que 5%. Como visto no capítulo 2, as diferenças só se tornam relevantes durante a penetra-

$\eta = 1$ (região de ε maior)				$\eta = -1$ (região de ε menor)			
$(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$	cv	ec	dm	$(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$	cv	ec	dm
(78, 1)	1,547	1,4325	1,487	(78, 1)	39,987	20,68	39,987
(78, 2)	1,531	1,4225	1,475	(78, 2)	21,046	12,368	20,475

Tabela B.1: Energias eletrostáticas adimensionais de contato $w(\eta = \pm 1) = W/W_1^{\text{auto}}$ para os modelos de cavidade de vácuo (cv), esfera condutora (ec) [53, 65] e carga pontual/dielétrico misto (dm). Os resultados da cavidade de vácuo foram obtidos com o modelo da cavidade dielétrica (cd) [63, 64] com $\varepsilon_0 = 1$. Os diferentes casos são identificados pelas constantes dielétricas maior e menor $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$.

ção iônica na interface. Assim, a caracterização da região interna do íon só é importante para determinar o perfil da energia livre eletrostática durante a penetração na interface dielétrica.

Referências Bibliográficas

- [1] T. Pähitz, H. J. Herrmann e T. Shinbrot, *Nature Phys.* **6**, 364 (2010).
- [2] W. H. Rodebush e E. F. Fiock, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **11**, 402 (1925).
- [3] R. P. Feynman, R. B. Leighton e M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics, Mainly Electromagnetism and Matter*, vol. 2. Addison-Wesley, Reading (MA), 1964.
- [4] C. T. R. Wilson, *Proc. R. Soc. Lond., Ser. A* **80**, 537 (1908).
- [5] D. J. Lacks, *Nature Phys.* **6**, 324 (2010).
- [6] C. G. Camara, J. V. Escobar, J. R. Hird e S. J. Putterman, *Nature* **455**, 1089 (2008).
- [7] V. S. J. Craig, B. W. Ninham e R. M. Pashley, *Nature* **364**, 317 (1993).
- [8] C. L. Henry e V. S. J. Craig, *Langmuir* **26**, 6478 (2010).
- [9] C. L. Henry, C. N. Dalton, L. Scruton e V. S. J. Craig, *J. Phys. Chem. C* **111**, 1015 (2007).
- [10] T. J. McIntosh e A. D. Magid, *Phospholipid Hydration*. Em: *Phospholipids Handbook*, editado por G. Cevc. Marcel Dekker, New York, 1993.
- [11] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2^a edição. Academic Press, Santa Barbara (CA), 1991.
- [12] M. E. Flatté, A. A. Kornyshev e M. Urbakh, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 18212 (2008).
- [13] C. D. O'Dowd, J. L. Jimenez, R. Bahreini, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, K. Hämeri, L. Pirjola, M. Kulmala, S. G. Jennings e T. Hoffmann, *Nature* **417**, 632 (2002).

- [14] J. H. Seinfeld, *Science* **288**, 285 (2000).
- [15] E. M. Knipping, M. J. Lakin, K. L. Foster, P. Jungwirth, D. J. Tobias, R. B. Gerber, D. Dabdub e B. J. Finlayson-Pitts, *Science* **288**, 301 (2000).
- [16] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas e A. M. Mayes, *Nature* **452**, 301 (2008).
- [17] J. de Graaf, J. Zwanikken, M. Bier, A. Baarsma, Y. Oloumi, M. Spelt e R. van Roij, *J. Chem. Phys.* **129**, 194701 (2008).
- [18] J. Zwanikken, J. de Graaf, M. Bier e R. van Roij, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 494238 (2008).
- [19] M. Bier, J. Zwanikken e R. van Roij, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046104 (2008).
- [20] Y. Levin, *J. Chem. Phys.* **113**, 9722 (2000).
- [21] Y. Levin e J. E. Flores-Mena, *Europhys. Lett.* **56**, 187 (2001).
- [22] M. E. Leunissen, A. van Blaaderen, A. D. Hollingsworth, M. T. Sullivan e P. M. Chaikin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 2585 (2007).
- [23] M. E. Leunissen, J. Zwanikken, R. van Roij, P. M. Chaikin e A. van Blaaderen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 6405 (2007).
- [24] M. M. Hatlo e L. Lue, *Soft Matter* **4**, 1582 (2008).
- [25] K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan e A. Lips, *Langmuir* **22**, 106 (2006).
- [26] J. Zwanikken e R. van Roij, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 178301 (2007).
- [27] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **24**, 247 (1888).
- [28] K. D. Collins e M. W. Washabaugh, *Q. Rev. Biophys.* **18**, 323 (1985).
- [29] M. G. Cacace, E. M. Landau e J. J. Ramsden, *Q. Rev. Biophys.* **30**, 241 (1997).
- [30] W. Kunz, P. Lo Nostro e B. W. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **9**, 1 (2004).

- [31] Y. Zhang e P. S. Cremer, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **10**, 658 (2006).
- [32] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2ª edição (the “Gold Book”), compilado por A. D. McNaught e A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. Versão eletrônica on-line em <http://goldbook.iupac.org/S05450.html>
- [33] A. Heydweiller, *Ann. Physik* **33**, 145 (1910).
- [34] P. W. Debye e E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
- [35] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, 1ª edição. Harper and Row, New York, 1976.
- [36] W. M. Gelbart, R. F. Bruinsma, P. A. Pincus e V. A. Parsegian, *Physics Today* **53**(9), 38 (2000).
- [37] 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.
- [38] S. A. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes*. Westview Press, Boulder, 2003.
- [39] P. Nelson, *Biological Physics: Energy, Information, Life*. W. H. Freeman, New York, 2004.
- [40] M. E. Fisher e Y. Levin, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3826 (1993); Y. Levin e M. E. Fisher, *Physica A* **225**, 164 (1996); Y. Levin, M. C. Barbosa e M. N. Tamashiro, *Europhys. Lett.* **41**, 123 (1998); M. N. Tamashiro, Y. Levin e M. C. Barbosa, *Physica A* **258**, 341 (1998); Y. Levin, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 1577 (2002); Y. Levin, *Braz. J. Phys.* **34**, 1158 (2004).
- [41] C. Wagner, *Phys. Z.* **25**, 474 (1924).
- [42] L. Onsager e N. N. T. Samaras, *J. Chem. Phys.* **2**, 528 (1934).
- [43] G. Gouy, *J. Phys. Paris* **9**, 457 (1910); *Compt. Rend. J.* **149**, 654 (1910); *Ann. Phys.* **7**, 129 (1917).
- [44] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
- [45] S. Ghosal, J. C. Hemminger, H. Bluhm, B. S. Mun, E. L. D. Hebenstreit, G. Ketteler, D. F. Ogletree, F. G. Requejo e M. Salmeron, *Science* **307**, 563 (2005).

- [46] P. Jungwirth e D. J. Tobias, J. Phys. Chem. B **105**, 10468 (2001).
- [47] P. Jungwirth e D. J. Tobias, J. Phys. Chem. B **106**, 6361 (2002).
- [48] B. C. Garrett, Science **303**, 1146 (2004).
- [49] D. Horinek, A. Herz, L. Vrbka, F. Sedlmeier, S. I. Mamatkulov e R. R. Netz, Chem. Phys. Lett. **479**, 173 (2009).
- [50] J. Noah-Vanhoucke e P. L. Geissler, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **106**, 15125 (2009).
- [51] A. Frumkin, Z. Phys. Chem. **109**, 34 (1924).
- [52] Y. Levin, Phys. Rev. Lett. **102**, 147803 (2009).
- [53] Y. Levin, A. P. dos Santos e A. Diehl, Phys. Rev. Lett. **103**, 257802 (2009).
- [54] A. P. dos Santos, A. Diehl e Y. Levin, Langmuir **26**, 10778 (2010).
- [55] Artigo de divulgação em Pesquisa Fapesp **173**, 60 (2010).
- [56] Divulgação eletrônica em Physical Review Focus: <http://focus.aps.org/story/v24/st25>
- [57] Divulgação eletrônica em Cern Courier: <http://cerncourier.com/cws/article/cern/41450>
- [58] Y. Zhou, G. Stell e H. L. Friedman, J. Chem. Phys. **89**, 3836 (1988).
- [59] Y. Levin, J. Chem. Phys. **129**, 124712 (2008).
- [60] Yu. I. Kharkats e J. Ulstrup, J. Electroanal. Chem. **308**, 17 (1991); J. Ulstrup e Yu. I. Kharkats, Russ. J. Electrochem. **29**, 386 (1993), traduzido do original em russo *Élektrokhimiya* **29**, 299 (1993).
- [61] M. N. Tamashiro e M. A. Constantino, J. Phys. Chem. B **114**, 3583 (2010).
- [62] J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **2**, 351 (1934). Errata: **2**, 713 (1934).
- [63] F. P. Buff e N. S. Goel, J. Chem. Phys. **56**, 2405 (1972).
- [64] F. P. Buff, N. S. Goel e J. R. Clay, J. Chem. Phys. **63**, 1367 (1975).

- [65] G. van der Zwan e R. M. Mazo, J. Chem. Phys. **82**, 3344 (1985).
- [66] P. Linse, J. Phys. Chem. **90**, 6821 (1986).
- [67] G. Makov e A. Nitzan, J. Phys. Chem. **98**, 3459 (1994).
- [68] G. Iversen, Yu. I. Kharkats e J. Ulstrup, Mol. Phys. **94**, 297 (1998).
- [69] R. Messina, J. Chem. Phys. **117**, 11062 (2002).
- [70] M. N. Tamashiro e H. Schiessel, Phys. Rev. E **74**, 021412 (2006).
- [71] P. Linse, J. Chem. Phys. **128**, 214505 (2008).
- [72] M. Born, Z. Phys. **1**, 45 (1920).
- [73] W. M. Latimer, K. S. Pitzer e C. M. Slansky, J. Chem. Phys. **7**, 108 (1939).
- [74] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, 2^a edição. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1984.
- [75] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3^a edição. John Wiley & Sons, Berkeley (CA), 1999.
- [76] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3^a edição. Prentice Hall, Upper Saddle River (NJ), 1999.
- [77] I. S. Gradshteyn e I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products*, editado por A. Jeffrey e D. Zwillinger, 7^a edição. Elsevier Academic Press, Burlington (MA), 2007.
- [78] M. Abramowitz e I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, 10^a impressão. U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1972.
- [79] M. F. Hsu, E. R. Dufresne e D. A. Weitz, Langmuir **21**, 4881 (2005).
- [80] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, 2^a edição, vol. I (Dielectrics in static fields). Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [81] W. R. Smythe, *Static and Dynamic Electricity*, 3^a edição. McGraw-Hill, New York, 1968.

- [82] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 3^a edição completa, vol. 1. Dover, New York (NY), 1954.
- [83] A. A. Tamburello-Luca, P. Hébert, R. Antoine, P. F. Brevet e H. H. Girault, *Langmuir* **13**, 4428 (1997).
- [84] K. Wu, M. J. Iedema, G. K. Schenter e J. P. Cowin, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2483 (2001).
- [85] A.-C. J. H. Johnson, P. Greenwood, M. Hagström, Z. Abbas e S. Wall, *Langmuir* **24**, 12798 (2008).
- [86] A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **130**, 024512 (2009).
- [87] D. Horinek, A. Serr, D. J. Bonthuis, M. Boström, W. Kunz e R. R. Netz, *Langmuir* **24**, 1271 (2008).
- [88] V. S. Markin e A. G. Volkov, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11810 (2002).
- [89] M. Boström e B. W. Ninham, *Langmuir* **20**, 7569 (2004).
- [90] H.-X. Zhou, *J. Chem. Phys.* **105**, 3726 (1996).
- [91] C. J. Cramer e D. J. Truhlar, *Chem. Rev.* **99**, 2161 (1999).
- [92] D. Eisenberg e W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*. Oxford University Press, New York, 1969.
- [93] F. Franks, *Water: a Comprehensive Treatise*, vols. 1–7. Plenum Press, New York, 1973.
- [94] F. H. Stillinger, *Science* **209**, 451 (1980).
- [95] A. K. Soper e P. J. Rossky, *Chem. Phys.* **258**, 107 (2000).
- [96] D. Chandler, *Nature* **417**, 491 (2002).
- [97] L. R. Pratt, *Chem. Rev.* **102**, 2625 (2002).
- [98] F. P. Buff e N. S. Goel, *J. Chem. Phys.* **51**, 4983, 5363 (1969).
- [99] F. Stern, *Phys. Rev. B* **17**, 5009 (1978).

- [100] T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 973 (1983).
- [101] H. Gong, G. Hocky e K. F. Freed, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **105**, 11146 (2008).
- [102] O. Teschke, G. Ceotto e E. F. de Souza, Chem. Phys. Lett. **326**, 328 (2000); Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 3761 (2001); Phys. Rev. E **64**, 011605 (2001).
- [103] O. Teschke e E. F. de Souza, Langmuir **19**, 5357 (2003).
- [104] O. Teschke e E. F. de Souza, Chem. Phys. Lett. **403**, 95 (2005).
- [105] E. J. W. Verwey e K. F. Niessen, Phil. Mag. Series 7 **38**, 435 (1939).